



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO RADIOLÓGICO AMBIENTAL DO
FOSFOGESSO BRASILEIRO E LIXIVIAÇÃO DE**

^{226}Ra e ^{210}Pb

ADIR JANETE GODOY DOS SANTOS

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

**Orientadora:
Dra. Barbara Paci Mazzilli**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO RADIOLÓGICO AMBIENTAL DO
FOSFOGESSO BRASILEIRO E LIXIVIAÇÃO DE ^{226}Ra e ^{210}Pb**

ADIR JANETE GODOY DOS SANTOS



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

**Orientadora:
Dra. Barbara Paci Mazzilli**

SÃO PAULO

2002

AGRADECIMENTOS

À Dra. Barbara Paci Mazzilli, minha orientadora neste trabalho, um agradecimento especial por toda a orientação, sugestões, críticas e correções sempre pertinentes, na execução experimental e escrita. Por todo o seu empenho e pela sua capacidade de negociação com as indústrias de ácido fosfórico e com outras instituições, sem os quais este trabalho jamais seria realizado. Por toda a sua contribuição ao meu amadurecimento científico.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN, por todo o seu apoio, incentivo e investimento na melhoria da pós-graduação, infra-estrutura e atividades do Instituto.

À Dra. Linda Caldas, Diretora de Segurança Nuclear do IPEN, por todo incentivo e apoio recebidos na diretoria e pelo seu desempenho e seriedade quando presidente da Comissão de Pós-graduação.

Ao Dr. Roberto Rogero, presidente da Comissão de Pós-graduação do IPEN, pela continuidade dos trabalhos.

À Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, pela ajuda na espectrometria gama, em especial por sua prontidão em auxiliar no entendimento dos dados. Por todo o seu empenho na obtenção de resultados analíticos com qualidade, independente dos sistemas de gestão e por sua visão química e física.

À Dra. Joselene de Oliveira, pela imensa ajuda na execução da análise radioquímica do ^{226}Ra e ^{210}Pb , pelas discussões técnicas, por todas as recomendações e pelo seu esforço, que muito enriqueceram este trabalho.

Ao Bel. Marcelo Bessa Nisti, por implantar no departamento toda a infra-estrutura e cálculo da auto-absorção para transições gama de baixa energia, por todo auxílio e esclarecimentos.

À Dra. Márcia Pires de Campos pelas discussões e sugestões sobre os fatores de conversão e cálculo da dose e sobre a espectrometria gama.

À M.Sc. Ana Cláudia Peres, pelo seu empenho na manutenção da infra-estrutura laboratorial.

Ao M.Sc. Paulo Sérgio Cardoso pela ajuda na elaboração das planilhas e na análise de normalização.

Ao M.Sc. Hélio Rissei Nagatomy, pela ajuda nos ensaios radioquímicos.

Ao M.Sc. Marcelo Francis Máduar, pelo auxílio na operacionalidade dos programas de recebimento e análise dos dados espectrométricos.

À M.Sc. Sandra Regina Damatto Moreira, por ajudar na lixiviação.

Ao Bel. Marcos Medrado de Alencar por todo auxílio técnico recebido.

À Dra. Débora I. T. Favaro, pelo auxílio na execução da análise por ativação com nêutrons, pelas discussões e esclarecimentos na interpretação dos resultados analíticos.

À M.Sc. Luzia Venturini, por colaborar na análise de agrupamento, pelas discussões dos conceitos e auxílio no entendimento do programa de análise estatística dos dados. Pela demonstração que atividade científica e roda de samba são compatíveis e podem ser desenvolvidos juntamente.

Ao Dr. Tufic Madi Filho, pela colaboração e comentários na radiometria e nos cálculos.

À M.Sc. Ana Maria Pinho Leite Gordon, por elucidar questões práticas da dosimetria gama no ar.

À Bel. Marilene Moreli Serna, pela execução da análise de difratometria de raios X.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima, pela discussão e ajuda na interpretação dos resultados de difratometria de raios X.

Ao Dr. Alcídio Abrão pelas discussões.

Ao Dr. Paulo Miranda Figueiredo Filho, pelas elucidações referentes à geologia do território brasileiro, em particular, dos complexos carbonatíticos.

À Dra. Dejanira da Costa Lauria, pela referência bibliográfica e discussões.

À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo auxílio financeiro recebido no projeto número 1997/1597-6, Radioquímica do fosfogesso.

À CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, pelo Convênio de mútua cooperação técnico-científica, que possibilitou trabalho em conjunto.

Ao Dr. Elton Gloeden, Gerente do Grupo de Apoio em Áreas Contaminadas, da CETESB, por possibilitar e incentivar a atividade de cooperação técnico-científica, relacionada ao fosfogesso.

À Bel. Rosana Maria de Macedo Borges, por todo o empenho em elaborar e executar um programa de colheita das amostras de fosfogesso e águas nas pilhas das indústrias, em Cubatão/SP. Pela sua cooperação e excelente oportunidade de um trabalho em parceria.

À bióloga Vera Beatriz Rugitsky Domingues, por todo o esforço na execução, organização e registro dos dados referentes ao programa de colheita das amostras de fosfogesso e águas nas pilhas das indústrias, em Cubatão/SP. Pelas informações concedidas e colaboração.

Ao Eng. Luiz Antonio Pereira de Souza, pela elaboração do mapa de localização dos pontos de colheita, na região das pilhas, em Cubatão/SP.

Ao Prof Dr. Gabriel M. Rodrigues, magnífico reitor da Universidade Anhembi Morumbi, por disponibilizar recursos de mídia, empregados na execução dos cálculos.

À Profa. Cecília Farhat, da Universidade Anhembi Morumbi, pelo auxílio, bibliografia e discussões, referentes à análise de agrupamento.

À Orgeni Aguiar Godoy e Galantina Borges dos Santos por suas participações no meu trabalho e por fazerem com que eu chegasse até aqui.

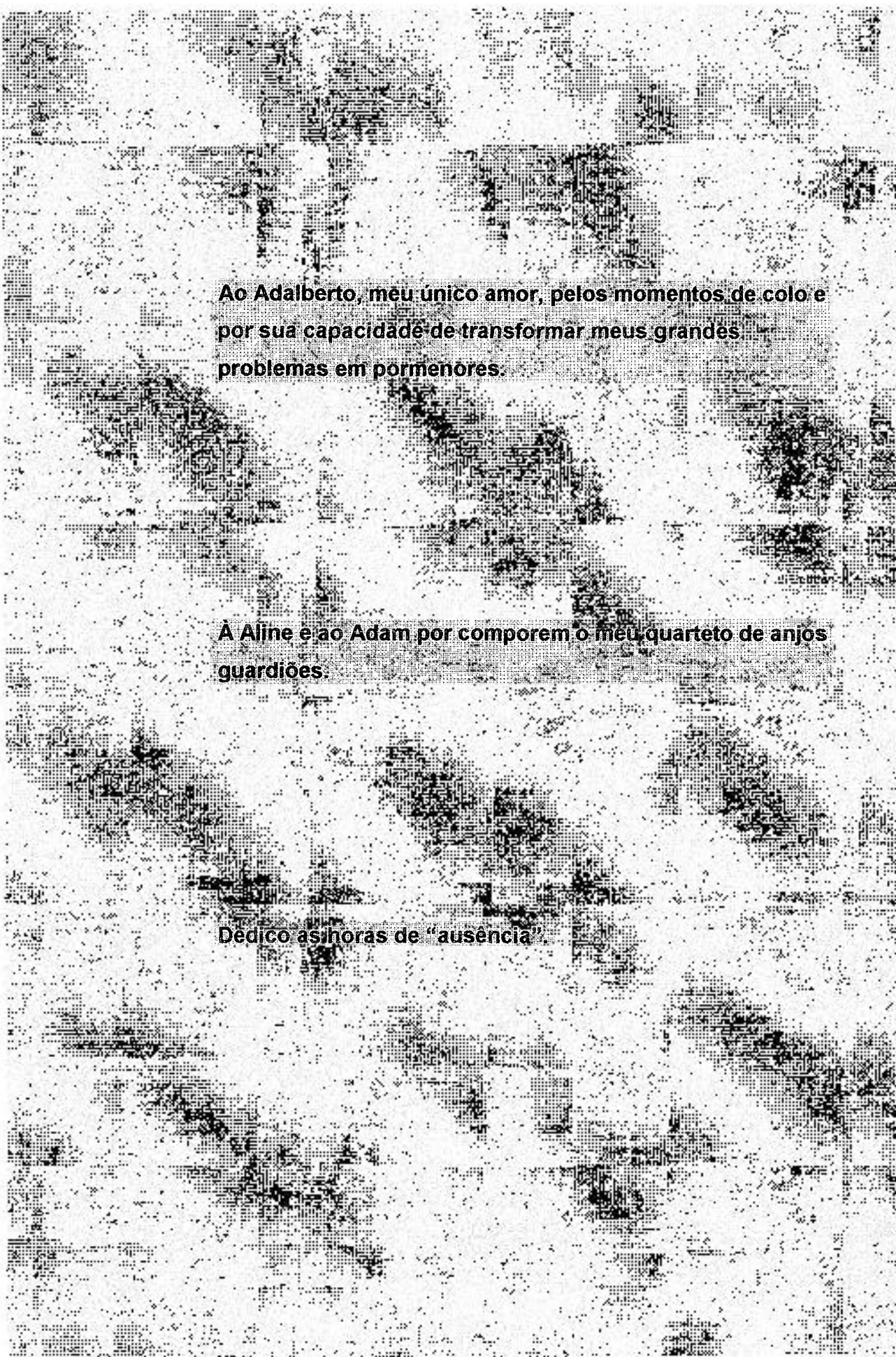
À Tânia Regina Godoy, pela ajuda no início deste estudo, por sua presença quando eu mais preciso e por me ensinar que cada momento poderá ser o último.

Ao João Pedro Godoy, por seu exemplo de conscientização político-social e por me ensinar que um homem pode e deve chorar.

À Maria Teresinha e Maria Janir pelas suas imensas colaborações na minha vida diária.

Aos meus irmãos e familiares.

MUITO OBRIGADA.



**Ao Adalberto, meu único amor, pelos momentos de colo e
por sua capacidade de transformar meus grandes
problemas em pormenores.**

**A Aline e ao Adam por comporem o meu quarteto de anjos
guardiões.**

Dedico as horas de "ausência".

**Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e
lixiviação de ^{226}Ra e ^{210}Pb**

Adir Janete Godoy dos Santos

RESUMO

O fosfogesso é um resíduo sólido produzido pela indústria de ácido fosfórico. É formado por cristalização do sulfato de cálcio, durante o ataque do concentrado de rocha fosfática com ácido sulfúrico, no processo por via úmida. Embora o fosfogesso no Brasil seja composto principalmente por sulfato de cálcio bihidratado, ele pode apresentar composição química variada, dependendo da origem da rocha fosfática matriz. Dentre os componentes, alguns radionuclídeos das séries naturais do ^{238}U e do ^{232}Th , particularmente o ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e isótopos de Th, são considerados críticos do ponto de vista de radioproteção, devido à sua radiotoxicidade. A caracterização química das pilhas de fosfogesso das duas principais indústrias de ácido fosfórico, Copebrás Ltda e Ultrafertil S.A. denominadas respectivamente de indústrias A e C, localizadas em Cubatão, foi feita empregando-se análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI). As amostras de fosfogesso apresentaram enriquecimento nos elementos terras raras Ce, Eu, La, Nd, Sm, Tb e Yb e nos elementos Ba e Th. Na caracterização radiológica das pilhas empregou-se a espectrometria gama. As concentrações de atividade estabelecidas no fosfogesso A foram $(2,3 \pm 0,5) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{228}Ra , $(8,5 \pm 2,4) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{226}Ra e $(8,4 \pm 2,4) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{210}Pb . No fosfogesso da indústria C, as concentrações de atividade obtidas foram $(1,6 \pm 0,6) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{228}Ra , $(3,6 \pm 1,2) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{226}Ra e $(3,4 \pm 1,2) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{210}Pb . A caracterização radioquímica e elemental do fosfogesso das indústrias A e C evidenciou que as pilhas são homogêneas e sua composição está relacionada principalmente com a rocha fosfática que lhe deu origem. A avaliação do impacto radiológico ambiental das pilhas da indústria C foi executada considerando-se as doses interna e externa. As vias críticas definidas foram a ingestão de água, a inalação do ^{222}Rn e seus produtos de decaimento no ar e a exposição externa aos radionuclídeos presentes no fosfogesso. As concentrações de atividade de ^{222}Rn no ar, sobre as pilhas de fosfogesso, variaram de $(0,8 \pm 0,1) \times 10 \text{ Bq m}^{-3}$ a $(4,8 \pm 0,7) \times 10 \text{ Bq m}^{-3}$. Os produtos de decaimento do ^{222}Rn presentes no ar apresentaram valores de concentração inferiores a $6 \times 10^{-2} \text{ WLM}$. As águas dos poços de monitoração próximos das pilhas apresentaram concentrações de atividade de $(1,5 \pm 0,6) \text{ Bq L}^{-1}$ para o ^{226}Ra , $(6,0 \pm 2,4) \text{ Bq L}^{-1}$ para o ^{228}Ra e $(2,1 \pm 1,0) \text{ Bq L}^{-1}$ para o ^{210}Pb , intervalo acima dos valores determinados na área de referência. As maiores doses foram decorrentes da ingestão de água, evidenciando que a contaminação dos aquíferos sob as pilhas é a via mais crítica, seguida pela irradiação externa. A emanção do ^{222}Rn e a dose decorrente da inalação não foi significativa. Uma vez que a contaminação das águas dos aquíferos sob influência das pilhas é de primordial importância, elaborou-se um método de extração seqüencial, para verificar a associação preferencial do ^{226}Ra e do ^{210}Pb nos componentes sólidos do fosfogesso, procedente das indústrias Copebrás Ltda, Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A, Ultrafertil S.A. e Serrana

Fertilizantes, denominadas respectivamente de indústrias A, B, C e D. As frações estudadas na extração seqüencial variaram de acordo com a ação química do meio: solúvel em água, trocável, associada aos carbonatos, aos óxidos, aos orgânicos e residual. Os resultados obtidos nos ensaios de extração seqüencial mostraram que não existe variação significativa entre o comportamento de extração do ^{226}Ra e ^{210}Pb , nas várias frações estudadas, no fosfogesso das diferentes procedências. O maior percentual disponível destes radionuclídeos foi verificado na fração óxidos (41% – 55%), indicando que estes percentuais maiores de ^{226}Ra e ^{210}Pb solubilizados estão associados principalmente ao Co, Eu, Fe, La, Nd, Sc, Sb e Tb, que foram parcialmente extraídos nesta fração. Estes elementos podem estar formando um polifosfato duplo de terras raras e elementos bivalentes, que se forma na presença de ácido fosfórico, com a seguinte fórmula geral: $(\text{M}^{2+})_3\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_3$. O cátion M^{2+} poderia ser um dos elementos Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} e Pb^{2+} , dentre outros presentes na cristalização do fosfogesso. O M^{3+} poderia ser o La, Nd, Tb, Eu, Sc, Fe ou Co. Este polifosfato duplo, além de possuir o Ra e Pb na sua própria composição é um seqüestrador de cátions bivalentes. Quantidades variando de 9% a 18% de ^{226}Ra e ^{210}Pb foram uniformemente distribuídas nas frações solúvel (a mais lábil) e nas duas frações seguintes (fração trocável e carbonatos, respectivamente). As frações orgânica e residual formaram um outro grupo, que apresentou percentuais baixos de ^{226}Ra e ^{210}Pb (2% a 16%). A fração residual apresentou o menor percentual de extração, para o ^{226}Ra e ^{210}Pb (2% a 9%), estando associada aos maiores percentuais de extração dos elementos Ba, Cr, Hf, Lu, Sb, Sm, Ta, Th, U e Yb. A difratometria de raios X identificou as substâncias SiO_2 e BaSO_4 no resíduo que originou a fração residual. O ^{226}Ra e ^{210}Pb na fração residual podem estar associados ao sulfato de bário ou à rocha fosfática que não reagiu, na forma de silicato ou fosfato. A monazita, $(\text{M}^{3+}, \text{Th})(\text{PO}_4)_n$, onde M^{3+} representa um conteúdo de 50 a 78% de terras raras leves, é um dos componentes da rocha fosfática brasileira altamente insolúvel, que pode explicar a presença do Th e terras raras na fração residual.

Evaluation of the environmental radiological impact of Brazilian phosphogypsum and leachability of Ra-226 and Pb-210

Adir Janete Godoy dos Santos

ABSTRACT

Phosphogypsum is a by-product produced by the phosphoric acid industry. It is formed by precipitation during wet sulphuric acid processing of phosphate rock. Although phosphogypsum is mainly calcium sulphate dihydrate, it contains elevated levels of impurities, which originate from the source phosphate rock used in the phosphoric acid production. Among these impurities, radionuclides from ^{238}U and ^{232}Th decay series, particularly ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb and Th isotopes are of most concern due to their radiotoxicity. Elemental characterization of stockpiled phosphogypsum from the two main producers of phosphoric acid, Copebrás Ltda and Ultrafertil S.A. named A and C respectively, located in Cubatão, was performed by instrumental neutron activation analysis (AANI). Phosphogypsum samples are enriched in rare-earth elements, specifically Ce, Eu, La, Nd, Sm, Tb and Yb and the elements Ba and Th. Radiological characterization of stockpiled phosphogypsum was performed by gamma-ray spectrometry. Activity concentrations $(2,3 \pm 0,5) \times 10^2$ Bq kg $^{-1}$ for ^{228}Ra , $(8,5 \pm 2,4) \times 10^2$ Bq kg $^{-1}$ for ^{226}Ra and $(8,4 \pm 2,4) \times 10^2$ Bq kg $^{-1}$ for ^{210}Pb were observed for industry A phosphogypsum. For industry C phosphogypsum, activity concentrations obtained were $(1,6 \pm 0,6) \times 10^2$ Bq kg $^{-1}$ for ^{228}Ra , $(3,6 \pm 1,2) \times 10^2$ Bq kg $^{-1}$ for ^{226}Ra and $(3,4 \pm 1,2) \times 10^2$ Bq kg $^{-1}$ for ^{210}Pb . The radiochemical and elemental characterization of the phosphogypsum from industry A and C show that the stacks are quite homogeneous and mainly dependent upon the origin of the phosphatic rock used as raw material. The environmental radiological impact assessment of stockpiled phosphogypsum from industry C was evaluated by taking into account internal and external doses. The critical pathways considered were contamination of groundwater, emanation of radon and direct external exposure due to the radionuclides present in the phosphogypsum. The activity concentrations obtained in the monitor wells water were $(1,5 \pm 0,6)$ Bq L $^{-1}$ for ^{226}Ra , $(6,0 \pm 2,4)$ Bq L $^{-1}$ for ^{228}Ra and $(2,1 \pm 1,0)$ Bq L $^{-1}$ for ^{210}Pb . Activity concentrations obtained for ^{222}Rn in air varied from $(0,8 \pm 0,1) \times 10$ Bq m $^{-3}$ to $(4,8 \pm 0,7) \times 10$ Bq m $^{-3}$. No ^{222}Rn decay products were observed above the detection limit of the equipment (6×10^{-2} WLM). Higher doses were observed for the ingestion of water, showing that groundwater contamination is the most critical pathway, followed by external irradiation. Radon emanation and consequent doses due to inhalation was not significant. Since the contamination of fresh water aquifers underlying the stacks is of prime concerns, sequential extraction analysis was carried out to define the actual site of ^{226}Ra and ^{210}Pb within the solid phosphogypsum material for industries Copebrás Ltda, Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A, Ultrafertil S.A. and Serrana Fertilizantes, named industries A, B, C and D, respectively. The fractions studied in the sequential extraction represent the following chemical phases: water soluble, exchangeable, carbonates, iron oxide, organic and residual. Results obtained for the sequential extraction experiments

showed that there are not significant variations in the extraction profiles for ^{226}Ra and ^{210}Pb in the various fractions among different types of phosphogypsum samples. Most of these radionuclides was found in the iron oxide fraction (41% to 55%), showing association to Co, Eu, Fe, La, Nd, Sc, Sb and Tb, also available in the same fraction. These elements may be present as a polyphosphate of rare earths and M^{2+} elements $(\text{M}^{2+})_3\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_3$, which is formed in the presence of phosphoric acid. The cation M^{2+} could be Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} and Pb^{2+} , among other elements present in the formation of phosphogypsum. M^{3+} could be La, Nd, Tb, Eu, Sc, Fe or Co. This polyphosphate presents Ra and Pb in its composition and is a double ionised cations scavenger. Amounts ranging from 9% to 18% were uniformly distributed in the first (most labile fraction) and the following two extraction phases (ion exchangeable and carbonate fractions, respectively). The organic and residue fractions formed another group, which presented lower extraction percentages amounts ranging from 2% to 16%. The residual fraction presented the lower extraction percentage, for the two radionuclides studied (2% to 9%) and is associated with higher percentages of Ba, Cr, Hf, Lu, Sb, Sm, Ta, Th, U and Yb. Residues formed in the sequential extraction were analysed by X ray diffractometry, indicating the presence of SiO_2 and BaSO_4 in all residual phases. ^{226}Ra and ^{210}Pb present in the residual fraction may be related to barium sulphate or to unreacted phosphatic rock, as silicate or phosphate. Monazite, $(\text{M}^{3+},\text{Th})(\text{PO}_4)_n$, where M^{3+} represents 50 to 78% of light rare earths, is one is present in the Brazilian phosphatic rock, is highly insoluble and can explain the presence of Th and rare earths in the residual fraction.

SUMÁRIO

Capítulo 1

INTRODUÇÃO.....	1
1.1 A indústria dos compostos fosfatados: uma avaliação internacional..	1
1.1.1 Os minérios fosfáticos.....	3
1.1.2 A indústria dos compostos fosfatados.....	9
1.1.3 Armazenagem do fosfogesso.....	12
1.2 Indústria brasileira de compostos fosfatados.....	15
1.2.1 Características geológicas da apatita brasileira.....	15
1.2.2 Indústria de fertilizantes fosfatados e fosfatos industriais.....	19
1.2.3 Produção do ácido fosfórico.....	22
1.2.4 A situação do fosfogesso no Brasil.....	26
1.3 Objetivos do trabalho.....	30

Capítulo 2

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	32
2.1 A área de estudo.....	32
2.1.1 Localização geográfica.....	32
2.1.2 Hidrografia.....	35
2.1.3 Clima.....	39
2.1.4 Geologia.....	41
2.1.5 Solo.....	41
2.1.6 Indústrias.....	43

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 Amostragem nas pilhas de fosfogesso.....	46
3.2 Pré-tratamento das amostras.....	50

SUMÁRIO

Capítulo 1

INTRODUÇÃO.....	1
1.1 A indústria dos compostos fosfatados: uma avaliação internacional..	1
1.1.1 Os minérios fosfáticos.....	3
1.1.2 A indústria dos compostos fosfatados.....	9
1.1.3 Armazenagem do fosfogesso.....	12
1.2 Indústria brasileira de compostos fosfatados.....	15
1.2.1 Características geológicas da apatita brasileira.....	15
1.2.2 Indústria de fertilizantes fosfatados e fosfatos industriais.....	19
1.2.3 Produção do ácido fosfórico.....	22
1.2.4 A situação do fosfogesso no Brasil.....	26
1.3 Objetivos do trabalho.....	30

Capítulo 2

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	32
2.1 A área de estudo.....	32
2.1.1 Localização geográfica.....	32
2.1.2 Hidrografia.....	35
2.1.3 Clima.....	39
2.1.4 Geologia.....	41
2.1.5 Solo.....	41
2.1.6 Indústrias.....	43

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 Amostragem nas pilhas de fosfogesso.....	46
3.2 Pré-tratamento das amostras.....	50

3.3 Caracterização química da pilha.....	53
3.4 Caracterização radioativa da pilha.....	56
3.5 Avaliação do impacto radiológico ambiental das pilhas de fosfogesso.....	61
3.5.1 Vias críticas e grupo crítico.....	65
3.5.2 Avaliação da dose.....	67
3.5.2.1 Cálculo da dose devido à inalação do ar.....	67
3.5.2.2 Cálculo da dose devido à ingestão de água.....	68
3.5.2.3 Cálculo da dose devido à exposição externa decorrente do fosfogesso.....	68
3.5.2.4 Cálculo da dose devido à exposição à radiação externa.....	69
3.5.3 Lixiviação do ²²⁶ Ra e ²¹⁰ Pb no fosfogesso por extração seqüencial...69	
3.5.3.1 Quantificação do ²²⁶ Ra e ²¹⁰ Pb nas frações.....	76
3.6 Análise dos resultados experimentais.....	78
3.6.1 Análise de agrupamento.....	78

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1 Caracterização química das pilhas.....	80
4.1.1 Análise de agrupamento dos elementos.....	91
4.1.2 Normalização das concentrações dos elementos no fosfogesso.....	94
4.2 Caracterização radioativa das pilhas.....	102
4.2.1 Análise de agrupamento dos resultados radiométricos.....	103
4.3 Avaliação do impacto radiológico ambiental.....	111
4.3.1 Avaliação da dose.....	112
4.3.1.1 Cálculo da dose devido à inalação do ar.....	112
4.3.1.2 Cálculo da dose devido à ingestão de água.....	115
4.3.1.3 Cálculo da dose devido à exposição externa.....	121
4.3.1.4 Cálculo da dose devido à radiação proveniente do fosfogesso.....	123
4.3.1.5 Cálculo da dose efetiva total.....	126
4.3.2 Mobilidade do ²²⁶ Ra e ²¹⁰ Pb no fosfogesso.....	128
4.3.2.1 Extração seqüencial do ²²⁶ Ra e ²¹⁰ Pb no fosfogesso.....	129

4.3.2.2 Análise de agrupamento.....	133
4.3.2.3 Determinação dos elementos químicos na extração seqüencial...	136
4.3.2.4 Determinação dos constituintes nos resíduos da extração seqüencial.....	145

Capítulo 5

CONCLUSÕES.....	150
------------------------	------------

Referências Bibliográficas.....	156
----------------------------------------	------------

Lista de Figuras

Figura 1.1 Série de decaimento do ^{238}U (IAEA,2000).....	5
Figura 1.2 Série de decaimento do ^{232}Th (IAEA,2000).....	6
Figura 1.3 Produção nacional de concentrado de rocha fosfática, no período de 1996 a 2000 (DNPM, 2001).....	20
Figura 1.4 Fluxograma simplificado mostrando as diferentes matérias-primas e as instalações no ciclo produtivo dos compostos fosfatados.....	22
Figura 1.5 Fluxograma simplificado apresentando a produção do ácido fosfórico por via úmida (Landgraf, 1982).....	24
Figura 2.1 Coordenadas geográficas que situam a Baixada Santista (CPRM, 1995).....	33
Figura 2.2 Localização e acesso à área de estudo do presente trabalho (CETESB, 2001).....	34
Figura 2.3 Características geológicas da região de estudo (IPT, 1981).....	42
Figura 2.4 Localização da indústria A e indústria C, das indústrias instaladas próximas e da área de referência, na cidade de Cubatão/SP (Cetesb, 1978).....	44
Figura 2.5 Pilhas de fosfogesso estocadas ao ar livre nas indústrias A e C em Cubatão/SP.....	45
Figura 3.1 Localização dos pontos de amostragem na área das pilhas, nas indústrias A e C.....	49
Figura 3.2 Fluxograma genérico do sistema de espectrometria gama.....	56
Figura 3.3 Fluxograma do procedimento experimental empregado na extração seqüencial das amostras de fosfogesso em bancada (Burnett e Hull, 1996).....	74
Figura 4.1 Dendrograma para a concentração dos elementos químicos nos pontos de amostragem na pilha de de fosfogesso da indústria A, na rocha fosfática A e no solo da área de referência.....	92
Figura 4.2 Dendrograma para as concentrações dos elementos químicos nos pontos de amostragem na pilha de fosfogesso da indústria C, no concentrado rocha fosfática C e no solo da área de referência.....	94
Figura 4.3 Normalização entre as concentrações dos elementos químicos no fosfogesso A e no solo da área de referência.....	96
Figura 4.4 Normalização entre as concentrações dos elementos químicos no fosfogesso A e no concentrado de rocha A.....	97

Figura 4.5 Normalização entre as concentrações dos elementos químicos no fosfogesso C e no solo da área de referência.....	98
Figura 4.6 Normalização entre as concentrações dos elementos químicos no fosfogesso C e no concentrado de rocha C.....	99
Figura 4.7 Dendrograma empregando a concentração de radioisótopos, nos pontos da pilha da indústria A, no concentrado de rocha A e no solo da área de referência.....	106
Figura 4.8 Dendrograma empregando a concentração de radioisótopos, nos pontos da pilha da indústria C, no concentrado de rocha C e no solo da área de referência.....	107
Figura 4.9 Dose efetiva (mSv ano^{-1}) decorrente da inalação do ^{222}Rn no ar, proveniente das pilhas de fosfogesso na indústria C e do solo na área de referência.....	114
Figura 4.10 Dose efetiva (mSv ano^{-1}) decorrente da ingestão de água, na área das pilhas da indústria C e área de referência.....	121
Figura 4.11 Dose efetiva (mSv ano^{-1}) decorrente da exposição externa à radiação, nas pilhas da indústria C e no solo da área de referência.....	123
Figura 4.12 Dose efetiva (mSv ano^{-1}) decorrente da exposição externa à radiação proveniente do fosfogesso C e do solo da área de referência.....	125
Figura 4.13 Contribuições relativas à dose efetiva (mSv ano^{-1}), decorrente das diferentes vias de exposição, nas pilhas de fosfogesso da indústria C.....	127
Figura 4.14 Dendrograma das indústrias, utilizando como variáveis as concentrações de ^{226}Ra e ^{210}Pb nas frações da extração seqüencial.....	133
Figura 4.15 Espectro de difração de raios X do fosfogesso.....	147
Figura 4.16 Espectro de difração de raios X do Resíduo 1.....	147
Figura 4.17 Espectro de difração de raios X do Resíduo 2.....	148
Figura 4.18 Espectro de difração de raios X do Resíduo 3.....	148
Figura 4.19 Espectro de difração de raios X do Resíduo 4.....	149
Figura 4.20 Espectro de difração de raios X do Resíduo 5.....	149

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Valores de raio iônico, segundo Lurie, 1978.....	8
Tabela 1.2 Composição dos macroconstituintes no fosfogesso de diferentes processamentos químicos.....	14
Tabela 1.3 Características e localização dos complexos carbonatíticos que originam as rochas fosfáticas empregadas na indústria nacional.....	18
Tabela 3.1 Poços de monitoração para colheita de amostras de águas.....	50
Tabela 3.2 Concentração dos padrões utilizados ($\mu\text{g g}^{-1}$), radioisótopo formado na ativação e energia (keV) da transição gama adotada.....	54
Tabela 3.3 Energias gama e intensidades dos radionuclídeos analisados.....	57
Tabela 3.4 Fatores de conversão de dose utilizados para a estimativa da dose efetiva anual.....	69
Tabela 3.5 Protocolo para a extração seqüencial da amostra de fosfogesso, segundo adaptação da metodologia empregada por Burnett e Hull (1996).....	75
Tabela 4.1 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria A, no concentrado de rocha A e no solo da área de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).....	82
Tabela 4.2 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria A, no concentrado de rocha A e no solo da área de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).....	83
Tabela 4.3 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria A, no concentrado de rocha A e no solo da área de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).....	84
Tabela 4.4 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria C, no concentrado de rocha C e no solo da área de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).....	85
Tabela 4.5 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria C, no concentrado de rocha C e no solo da área de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).....	86
Tabela 4.6 Grupos de similaridade formados na análise de agrupamento do fosfogesso A, da rocha fosfática A e solo da área de referência.....	92

Tabela 4.7 Intervalo e valores médios das concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso das indústrias A e C ($\mu\text{g g}^{-1}$).....	100
Tabela 4.8 Concentração de atividade dos radioisótopos, nos pontos de amostragem das pilhas de fosfogesso da indústria A, na rocha fosfática A e o valor médio no solo de referência.....	104
Tabela 4.9 Concentração de atividade dos radioisótopos, nos pontos de amostragem das pilhas de fosfogesso da indústria C, na rocha fosfática C e o valor médio no solo de referência.....	105
Tabela 4.10 Grupos de amostras similares no fosfogesso das pilhas A.....	106
Tabela 4.11 Grupos de similaridade no fosfogesso amostrado nas pilhas C.....	108
Tabela 4.12 Concentrações de atividades no fosfogesso das indústrias A e C, valores determinados neste trabalho e dados da literatura.....	110
Tabela 4.13 Concentração de atividade do ^{222}Rn (Bq m^{-3}).....	113
Tabela 4.14 Concentração de atividades em amostras de águas, dos poços de monitoração da indústria C e dos poços da área de referência.....	116
Tabela 4.15 Dose efetiva decorrente do consumo de água.....	120
Tabela 4.16 Dose efetiva decorrente da exposição externa.....	122
Tabela 4.17 Dose efetiva decorrente da radiação proveniente do fosfogesso e do solo.....	124
Tabela 4.18 Percentuais de ^{226}Ra e ^{210}Pb solubilizados nas frações da extração seqüencial, para o fosfogesso das indústrias A, B, C e D.....	131
Tabela 4.19 Percentuais de extração médios de ^{226}Ra e ^{210}Pb	132
Tabela 4.20 Solubilidade do sulfato de cálcio em água.....	134
Tabela 4.21 Percentuais de solubilização dos elementos químicos e perda de massa, nas frações obtidas.....	137

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 A indústria de compostos fosfatados: uma avaliação internacional

O emprego de fertilizantes artificiais, de ácido fosfórico e de sais fosfáticos e derivados tem aumento crescente nas aplicações tecnológicas. Para isso foi necessário o desenvolvimento de métodos de produção mais eficientes e viáveis numa análise custo/benefício. As diversas indústrias de fosfatos no mundo progrediram na redução dos custos da produção e da distribuição e possibilitaram que o fósforo, o ácido fosfórico e os seus derivados fossem usados em setores mais amplos e que se introduzissem compostos novos. Complementando o desenvolvimento industrial dos compostos fosfáticos, realizaram-se pesquisas e investigações químicas básicas sobre o fósforo e as suas espécies químicas.

Os fosfatos não são substâncias inorgânicas simples, conforme se pensava há algumas décadas e o seu estudo é atualmente um ramo importante da química. As propriedades dos compostos de fósforo são importantes, devido à função essencial desempenhada em muitos processos bioquímicos, da capacidade que os polifosfatos apresentam de formarem complexos e seqüestrarem muitos cátions metálicos e da versatilidade que o fósforo apresenta na formação de vários tipos de polímeros orgânicos e cristais inorgânicos.

O fósforo foi descoberto pelo alquimista alemão Brand, em 1669, mas o uso de materiais fosfáticos como fertilizantes tem registro histórico muito anterior. No ano 200 a.C. os cartagineses recomendavam e usavam o excremento de aves para elevar o rendimento das colheitas. A civilização Inca, no Peru, valorizava o guano (fosfato de origem orgânica, formado pelo excremento de aves marinhas) e o esterco de aves. Os índios americanos usavam peixes e ossos nos métodos

agrícolas rudimentares que praticavam. Os ossos e o guano continuaram a ser as principais fontes de fósforo até os meados do século XIX.

Em 1842, John B. Lawes conseguiu uma patente inglesa para o tratamento da cinza de ossos com ácido sulfúrico. Este fato marcou o início de uma grande indústria de fosfatos, que se tornou a base da indústria de fertilizantes. Em pouco tempo foram descobertas diversas espécies de minerais fosfáticos na Inglaterra. Inicialmente, os minerais eram finamente moídos e aplicados diretamente no solo. Logo se percebeu que o tratamento destes minerais com o ácido sulfúrico aumentava a eficiência do produto para fins agrícolas.

O conceito de agricultura como uma atividade auto-suficiente e isolada era apropriado há pouco mais de 100 anos, quando uma unidade familiar típica produzia seu próprio alimento, combustível, animais, ferramentas, abrigos e a maior parte do vestuário, dispondo de pequenos excedentes para as áreas não rurais. Atualmente, a atividade agrícola não é de subsistência, pois apresenta uma forte característica mercantilista, potencialmente industrial e de alto significado sócio-econômico. Houve um fluxo migratório populacional das áreas agrícolas para as urbanizadas, aumento da densidade demográfica e crescimento da atividade industrial.

As atividades agrícolas podem ser divididas em três partes, simplificada. Os primeiros anos representam o período de trabalho pesado e do crescimento físico, em que a produção agrícola, como regra, aumentava somente na proporção da área adicional cultivada. O segundo período é uma continuação do primeiro e inclui a revolução mecânica na agricultura, que iniciou no século XIX, deslocando uma grande porcentagem das pastagens para a produção de alimentos e fibras. Este período foi assinalado pela melhoria dos métodos agrícolas, como a rotação de culturas, o uso de sombreamento, a aração pelas curvas de nível, os métodos modernos de irrigação e a difusão do conhecimento agrícola. O terceiro período da agricultura se desenvolveu com a química, onde o uso de fertilizantes e agentes agroquímicos foram impulsionados. O desenvolvimento agrícola recente está relacionado diretamente ao conhecimento e domínio industrial dos compostos fosfáticos que ocorreu no século XX.

1.1.1 Os minérios fosfáticos

A indústria de processamento e síntese dos compostos fosfatados se desenvolveu a partir da mineração, beneficiamento e tratamento químico dos minerais fosfáticos, de origem sedimentar, ígnea ou metamórfica, que parcialmente determinam a natureza do fertilizante e do resíduo industrial produzido. Os fosfatos sedimentares são conhecidos como fosforitos e se associam a 85% das rochas fosfáticas conhecidas. Os fosfatos mais facilmente extraídos são aqueles de grandes bacias sedimentares, que estão associadas aos organismos animais e são amorfos, formando massas compactas ou sem coesão, de aspecto argiloso (Rutherford e col, 1994). A apatita é o principal minério em muitos depósitos, associada aos fenômenos magmáticos (Abreu, 1973). Nos depósitos sedimentares existe uma forma fosfática denominada francólita (McClellan e Lehr, 1969), similar à "apatita".

Segundo Abreu (1973), outros fosfatos minerais usuais são os fosfatos de alumínio (em pequena escala), a escória "Thomas" (obtida no tratamento de minério de ferro fosforoso) e o guano. Na indústria química, os minérios de fósforo mais empregados são a apatita e o fosforito (Rutherford e col, 1994).

Os minérios fosfáticos apresentam grande variação na composição mineralógica e nas propriedades. Os fosforitos contêm fosfato e cálcio como componentes macroconstituintes, contêm também aproximadamente 10% de quartzo, 5% de muscovita-ilita, 2% de matéria orgânica, 1% de dolomita-calcita, 1% de óxido de ferro e 1% de outros constituintes. Os demais componentes, em concentrações menores incluem fluorita, turmalina, caolinita, titanita (esfêno), pirita e zirconita. Outros minerais acessórios incluem rutilo, ilmenita e anatásio. Os óxidos de Fe-Al mais comuns e os hidróxidos identificados nas rochas fosfáticas sedimentares são goetita, limonita, bauxita e barbosalita (Rutherford e col, 1994).

A apatita varia acentuadamente nas propriedades cristalográficas, físicas e químicas (McClellan e Lehr, 1969). Na carbonato apatita ocorre a substituição isomórfica do grupamento fosfato por carbonato e fluoreto e a substituição, em menor escala, do Ca por átomos de Na e Mg (Lindsay e col., 1989).

Os radionuclídeos naturais ocorrem inicialmente como integrantes na

composição de minerais e rochas e são distribuídos nos compartimentos ambientais. A atividade humana pode alterar a concentração destes radionuclídeos nos diversos compartimentos do ecossistema. A radioatividade natural é originada principalmente pelas séries de decaimento do urânio e tório e pelo ^{40}K e varia com as características geoquímicas do local. As séries naturais são apresentadas na Figura 1.1 e na Figura 1.2.

A abundância média de urânio na crosta terrestre é de 4 ppm (Hussein, 1994). A concentração média de urânio no solo é de 2,7 ppm (Sposito, 1989). Krauskopf (1980), determinou a concentração de 3,5 ppm de urânio no folhelho. Nas rochas o urânio está presente em níveis que podem exceder a abundância na crosta e nos solos, variando de <1 ppm para rochas básicas tais como basalto a 25 ppm para rochas ácidas como granito e de 120 a 250 ppm para as areias aluminosas pretas (Bennet e Sandalls, 1991). O carvão mineral contém de 5 ppb a 200 ppm de urânio (Bennet e Sandalls, 1991).

Em geral, o urânio está presente como um constituinte traço em todas as rochas fosfáticas (Austin, 1982). Hussein (1994) citou que 5% da radioatividade presente na rocha fosfática são decorrentes da série do tório e também confirmou a presença ^{40}K , sem definir a geologia associada.

Os fosfatos sedimentares contêm concentrações maiores de U e concentrações menores de Th, enquanto os fosfatos magmáticos apresentam concentração menor de U e uma apreciável quantidade de Th e elementos terras raras, portanto o ^{226}Ra é o isótopo de rádio mais abundante nos fosfatos sedimentares (Rutherford e col., 1994). Dentre os depósitos magmáticos, os alcalinos apresentam concentração de urânio mais elevada e tório na sua composição (Saad, 2000).

A concentração de urânio nas rochas fosfáticas analisadas por Hussein (1994) e Aguirre e Léon, (1996) variou de 30 ppm a 300 ppm, dependendo da origem e fatores geológicos. Austin (1982) determinou intervalos de concentração nos minérios fosfáticos que variaram de 10 ppm a 30 ppm de U no guano, de 10 ppm a 100 ppm na apatita e de 50 ppm a 300 ppm no fosforito.

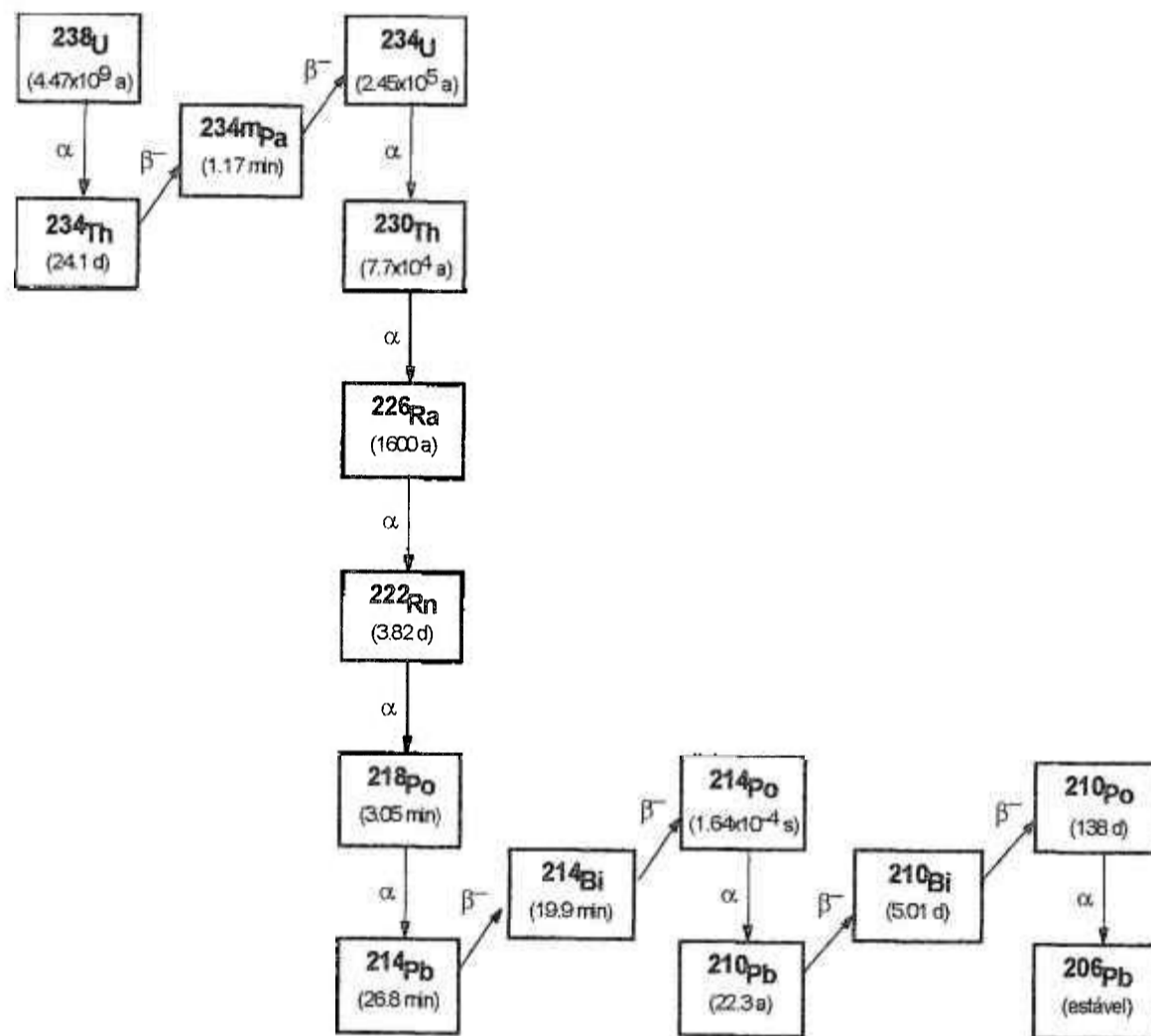


Figura 1.1 Série de decaimento natural do ^{238}U (IAEA, 2000).

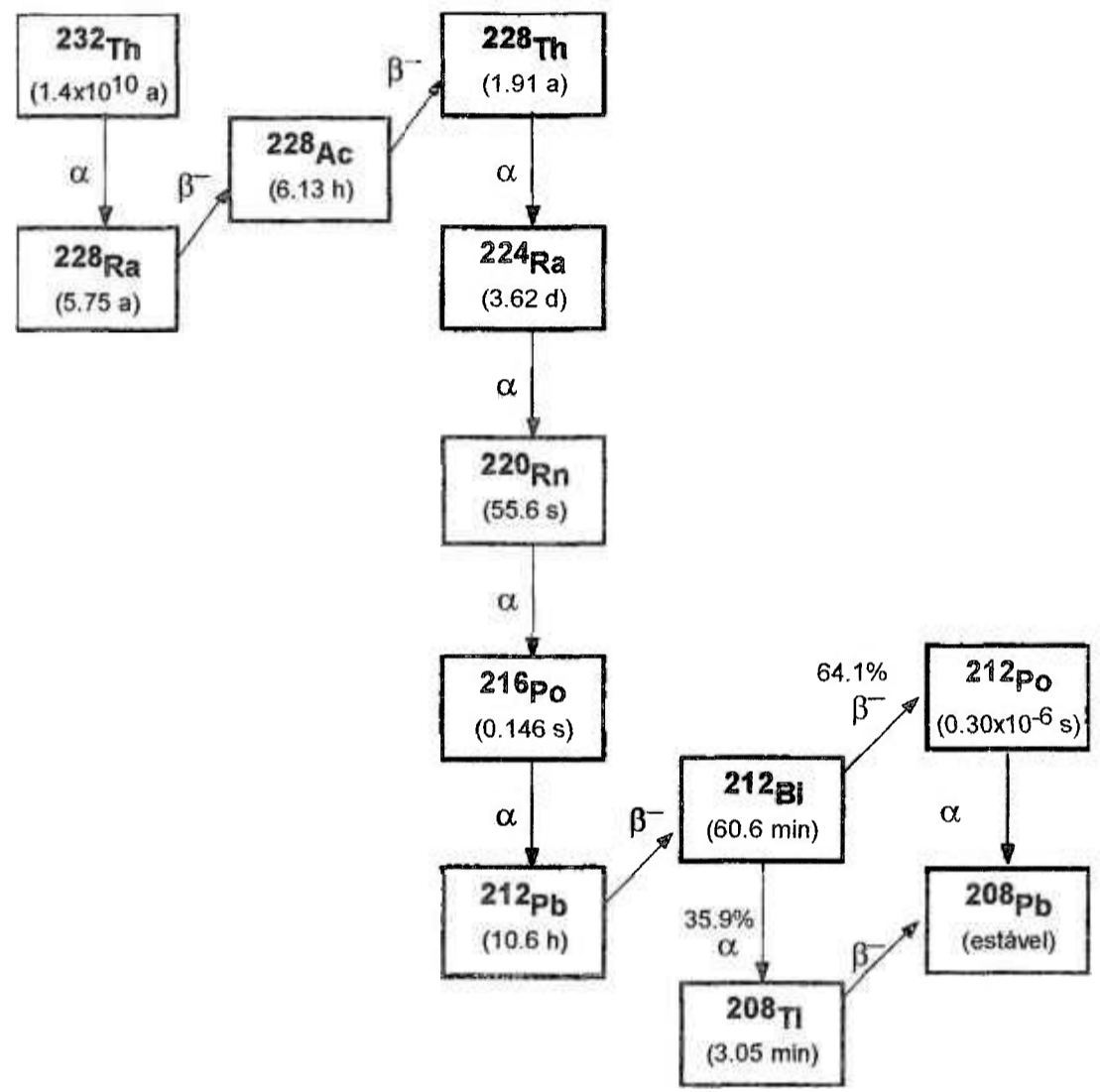


Figura 1.2 Série de decaimento natural do ^{232}Th (IAEA, 2000).

Bennet e Sandalls (1991) verificaram tipos incomuns de fosforito contendo acima de 1000 ppm de U. Nos Estados Unidos da América, as rochas de fosforito da Flórida apresentaram U em concentrações variáveis de 10 ppm a 200 ppm, as da Carolina do Sul apresentaram aproximadamente 400 ppm de U (Hull e Burnett, 1996). As rochas fosfáticas do Chile e Equador apresentaram valores próximos de 3 ppm de U (Rutherford e col., 1994). Estes dados demonstram a variabilidade da concentração de U, nos compostos fosfáticos naturais.

O urânio apresenta dois estados de oxidação mais estáveis em condições ambientais, o U(IV) e o U(VI). Pesquisadores citam que o U(IV) substitui o cálcio na estrutura da rocha fosfática, enquanto o U(VI) pode ser adsorvido como íon uranila (UO_2^{2+}) nas superfícies dos cristais (Rutherford e col., 1994). O urânio(IV) pode também ser adsorvido ou coexistir como uma fase complexada quimicamente em minerais argilosos e orgânicos (Rutherford e col., 1994). O estado de valência (IV) para o U é comum em ambientes redutores, como as ocorrências sedimentares. Nesta eletrovalência, o U(IV) apresenta raio iônico de 0,099 nm, possibilitando maior capacidade de substituir o Ca isomorficamente no fosforito, devido à similaridade de tamanho.

O tório existe num único estado de eletro valência, (Th IV). O tório provavelmente substitui o cálcio na estrutura dos minérios fosfáticos, devido à similaridade dos raios iônicos envolvidos, que são de 0,102 nm e 0,106 nm para o Th e o Ca, respectivamente (Metzger e col., 1980). O Th pode também ser mobilizado com outras espécies, porque é facilmente co-precipitado com formas minerais oxidadas, como óxidos de ferro e manganês (Metzger e col., 1980).

Na Tabela 1.1 são apresentados os valores citados por Lurie (1978), para os raios iônicos dos principais elementos químicos e componentes, presentes no fosforito e na apatita, que terão interesse neste trabalho.

Devido às propriedades químicas do ^{226}Ra , o radionuclídeo dificilmente ocupará uma posição regular em substituição ao cálcio, competindo com o urânio, numa rede fosfática cristalina ou amorfa. O rádio tem um raio iônico de aproximadamente 0,152 nm (Vdovenko e Dubasov, 1975), o qual é acentuadamente grande para que ocorra a substituição isomórfica do cálcio, que

Tabela 1.1 Valores de raio iônico, segundo Lurie, 1978.

Espécie	Carga	Raio iônico (nm)
Ba	2+	0,143 – 0,135 – 0,138
Ca	2+	0,106 – 0,099 – 0,104
Ra	2+	0,152 – 0,144
Sr	2+	0,127 – 0,113 – 0,120 – 0,110
F	1-	0,133 – 0,136 – 0,133
OH	1-	0,153 – 0,133
Fe	3+	0,067 – 0,073
Fe	2+	0,083 – 0,075 – 0,080 – 0,075
Mn	4+	0,052 – 0,050
Mn	2+	0,091 – 0,080
Nb	5+	0,069 – 0,070 – 0,066
Pb	4+	0,084 – 0,076
Pb	2+	0,132 – 0,121 – 0,126 – 0,117
Ti	2+	0,080 – 0,078 – 0,076
Ti	4+	0,064 – 0,068 – 0,064
Zr	4+	0,087 – 0,080 – 0,082
Th	4+	0,110 – 0,102 – 0,095 – 0,099
U	4+	0,105 – 0,097 – 0,095 – 0,093 – 0,089
U	6+	0,083
Ce	4+	0,102 – 0,101 – 0,088 – 0,093 – 0,087
Ce	3+	0,118 – 0,102 – 0,100 – 0,102
Dy	3+	0,107 – 0,088 – 0,091
Er	3+	0,104 – 0,085 – 0,087
Eu	3+	0,113 – 0,097 – 0,096
Gd	3+	0,111 – 0,094
Hf	4+	0,082 – 0,086
La	4+	0,090
Lu	3+	0,099 – 0,080 – 0,084
Nd	3+	0,115 – 0,099 -
Pm	3+	0,098 – 0,098
Pr	4+	0,100 – 0,092 -
Sm	3+	0,113 – 0,097
Tb	3+	0,110 – 0,102 – 0,095 0,099
Tm	3+	0,104 – 0,085 – 0,086
Y	3+	0,106 – 0,093 – 0,097
Yb	3+	0,100 - 0,081 – 0,085
Sc	3+	0,081
PO ₄	3-	0,300
SO ₄	2-	0,295
SiO ₄	4-	0,290

apresenta raio iônico de 0,106 nm no retículo sólido, enquanto o U(IV) tem raio iônico de 0,099 nm e o U(VI) tem raio iônico de 0,083.

Mecanismo semelhante ao rádio ocorre com o bário, em relação a uma substituição isomórfica na rede cristalina do minério fosfático. O Ba apresenta raio iônico de aproximadamente 0,141 nm (Lurie, 1978), também elevado. Nos minérios fosfáticos, o rádio, que apresenta raio iônico de 0,152 nm, é co-precipitado na forma química de sulfato com o bário, que apresenta raio iônico de 0,141 nm e/ou estrôncio, que tem raio iônico igual a 0,125 nm (Rutherford, 1994). A literatura já estabeleceu há muito que o rádio co-precipita com o Ba na forma de sulfato, por substituição isomórfica (Doerner e Hoskins, 1924).

1.1.2 A indústria dos compostos fosfatados

Na produção industrial dos compostos fosfatados, a rocha fosfática é submetida a tratamento físico de beneficiamento e lavagem, para produzir o concentrado de rocha fosfática. Em alguns casos, a calcinação em temperatura de 910°C é executada para reduzir o conteúdo de matéria orgânica a aproximadamente 1%. Esse concentrado de rocha fosfática é empregado na produção do ácido fosfórico, produto intermediário básico para a indústria de fertilizantes e fosfatos industriais.

Os dados oficiais estimam a produção mundial de concentrado de rocha fosfática, em 1999, em 138 milhões de toneladas. Os Estados Unidos da América produziram $41,5 \times 10^6$ t, Marrocos 24×10^6 t, China 20×10^6 t e a República Federação Rússia 11×10^6 de toneladas de concentrado de rocha, totalizando 70% da oferta mundial. Os Estados Unidos se mantêm líder com 30,0% entre os produtores mundiais, ficando o Brasil com 3% em 7º lugar (DNPM, 2000b).

As reservas mundiais, expressas estatisticamente em concentrado de rocha, correspondem a: Marrocos com 21×10^9 t, Estados Unidos da América com $4,2 \times 10^9$ t e a República da África do Sul com $2,5 \times 10^9$ t, representando juntos 78% das reservas. O Brasil, ocupa a oitava colocação, possuindo 272×10^6 t de

concentrado de rocha, que representam um teor bem maior de rocha fosfática contida como reservas no território (DNPM, 2000b).

Becker (1989) apresentou a variabilidade da composição química dos concentrados de rocha fosfática de várias procedências. Os macro componentes variaram nos seguintes intervalos: CaO – (29 a 54%); P₂O₅ – (24 a 40%); SiO₂ – (0,1 a 14%); F – (1,3 a 4,1%); CO₂ – (0,2 a 7,3%); SO₃ – (0 a 3,3%); Al₂O₃ – (0,2 a 1,8%); Fe₂O₃ – (0,1 a 2,6%); MgO – (0 a 2,2%); Na₂O – (0,2 a 1,5%). A concentração dos radionuclídeos na rocha beneficiada é duas a quatro vezes maior do que a concentração na rocha bruta (Rutherford e col., 1994). As concentrações de Al, Cu, Mg, Na, Ti e Zn e a concentração de atividade do U e ²³⁰Th aumentam, com o decréscimo da granulometria da rocha beneficiada (Metzger e col., 1980).

O ácido fosfórico pode ser obtido por dois processos industriais, o térmico e o úmido (Rutherford, 1993; Landgraf, 1982). O processo por via térmica, utiliza energia elétrica, sendo um processo altamente consumidor de energia. Este processo ocorre por redução do fosfato de cálcio pelo coque em presença de sílica a altas temperaturas, para produzir fósforo elementar em uma primeira etapa. Em seguida o fósforo é oxidado à P₂O₅, o qual reage posteriormente com água formando o ácido fosfórico de alta pureza, destinado mais especificamente à manufatura nos setores farmacêutico e alimentar.

O processo por via úmida consiste basicamente da dissolução do concentrado de rocha, por ácidos fortes, destacando-se atualmente o uso do ácido sulfúrico. Este processo por via úmida é mais aplicado na obtenção do ácido fosfórico para a indústria de fertilizantes e fosfato industrial, destinado aos outros setores industriais, onde a presença de impurezas pode ser aceita em níveis superiores aos da indústria farmacêutica e alimentícia. O processo por via úmida apresenta consumo médio de energia cinco vezes menor que o processo por via térmica (Landgraf, 1982). O processo por via úmida é empregado em mais de 90% das instalações de produção de ácido fosfórico no mundo (Becker, 1989).

No processamento por via úmida o concentrado de rocha passa por um ataque químico com ácido forte gerando ácido fosfórico e um resíduo sólido de

sulfato de cálcio ou gesso químico, denominado comercialmente de fosfogesso, por apresentar propriedades similares ao gesso natural, gipsita. A constituição química do fosfogesso é basicamente sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), com grau de hidratação de $\frac{1}{2}$ ou 2 dependendo do tipo de instalação e equipamentos, das condições operacionais, temperatura de dissolução e operações envolvidas (Rutherford e col., 1994; Landgraf, 1982). Esta particularidade do processamento do concentrado de rocha fosfática, por via úmida com ácido sulfúrico, gera em maior proporção o sulfato de cálcio bihidratado ou o hemihidrato, originando duas denominações comerciais para o processo por via úmida. O processo do hemihidratado ou hemihidrato e o processo do bihidratado ou bihidrato. Com modificações nas operações envolvidas, tanto o processo hemihidrato, quanto o bihidrato podem gerar apenas o sulfato de cálcio bihidratado no final do processamento, dependendo do interesse (Landgraf, 1982). O sulfato de cálcio hemihidratado pode aumentar o seu grau de hidratação durante o transporte e a estocagem do material (Rutherford e col., 1994).

O processo bihidrato do ácido fosfórico é o mais comum e produz ácido fosfórico com teor de 28 a 30% em P_2O_5 . Várias empresas introduziram operações subseqüentes no processo bihidrato para produzir ácido fosfórico com teores de 54% de P_2O_5 (Rutherford e col., 1994; Landgraf, 1982). O processo hemihidrato é mais empregado na Europa, Japão e África e produz um ácido fosfórico com maior pureza e maior concentração de P_2O_5 (Rutherford, 1993; Landgraf, 1982).

Após o ataque químico, a polpa de reação é filtrada e ocorre a separação entre o fosfogesso e o ácido fosfórico. O processo de obtenção do ácido fosfórico influencia nas características do fosfogesso. É importante que os cristais produzidos não apresentem razões superfície/volume suficientemente altas que impeçam o fluxo de ácido fosfórico durante a filtração (Becker, 1989). A forma e a distribuição granulométrica dos cristais determinam a razão superfície/volume e a porosidade do material.

Os fatores que influenciam o hábito, a distribuição granulométrica, características químicas e mineralógicas dos cristais de fosfogesso formados no

processo são: tipo de rocha fosfática; granulometria do concentrado de rocha; concentração do ácido fosfórico produzido; conteúdo de sólidos na polpa de reação; excesso de ácido sulfúrico na polpa; impurezas presentes na rocha fosfática; temperatura; agitação, circulação; idade de estocagem; contaminantes introduzidos na manipulação do material (Becker, 1989; Arman e Seals, 1990).

1.1.3 Armazenagem do fosfogesso

No processo por via úmida, na dissolução e digestão do concentrado de rocha fosfática pelo ácido sulfúrico todas as espécies químicas presentes na reação, tanto as estáveis quanto as radioativas, são redistribuídas entre o ácido fosfórico e o fosfogesso gerado. O equilíbrio radioativo das séries naturais, se existente na rocha fosfática, é interrompido e os radionuclídeos são redistribuídos nas várias fases, de acordo com a sua solubilidade, afinidade, propriedades físicas e químicas e as condições operacionais.

O urânio, o tório e o ^{210}Pb são distribuídos preferencialmente para o ácido fosfórico, enquanto o ^{226}Ra , ^{228}Ra e o ^{210}Po são encontrados no fosfogesso em percentuais maiores. Foram determinados no fosfogesso percentuais de 60% do ^{226}Ra e 99% do ^{210}Po (Rutherford e col., 1994).

Com a redistribuição dos radioisótopos presentes, o fosfogesso possui relativo aumento de radioatividade natural, em comparação com a rocha matriz. Concentrações relativamente altas de radioatividade natural, exigem avaliação de radioproteção criteriosa sobre a estocagem do fosfogesso. Todos os radionuclídeos naturais de meia vida longa, presentes no fosfogesso, são importantes do ponto de vista radiológico, mas o ^{226}Ra , por sua meia-vida de 1620 anos, e por ser precursor do ^{222}Rn , torna-se mais crítico, que todos os outros radioisótopos presentes.

Como consequência, a produção industrial do ácido fosfórico e do fosfogesso pode contribuir para um acréscimo da radiação de fundo, no mínimo no ambiente sob influência das instalações. Níveis significativamente elevados de isótopos de urânio, tório, chumbo e rádio foram encontrados no sedimento,

material em suspensão e solução de rios próximos a este tipo de indústria, porém neste caso o efluente líquido era liberado diretamente nos rios e o fosfogesso era estocado em pilhas sem cobertura nas proximidades (Aguirre e León, 1996).

Os valores de radioatividade natural significativamente elevados, relacionados diretamente à indústria de fertilizantes fosfatados, citados na literatura, necessitam ser avaliados corretamente. Em muitos casos, as condições de operação não estão seguindo as normas de reciclagem e/ou tratamento dos efluentes líquidos gerados, bem como a armazenagem das pilhas não está sendo protegida por barreiras físicas. Em caso extremo e não usual, o fosfogesso é descartado, na forma de uma pasta, diretamente na rede fluvial ou no mar (Heijde e col., 1988; Heijde e col. 1990; Aguirre e León, 1996).

Em 1990, a "U. S. Environmental Protection Agency", USEPA, regulamentou que todo o fosfogesso produzido nos Estados Unidos da América fosse estocado em pilhas ou minas (USEPA, 1990). Nos vários países, a maior parte do fosfogesso produzido é armazenada em pilhas ao ar livre.

As principais vias de contaminação resultantes desse tipo de armazenamento são: a contaminação atmosférica por fluoreto e outros elementos tóxicos; a poluição de águas subterrâneas por ânions lábeis, acidez, elementos traços e radionuclídeos; a emissão de radônio; a inalação de poeira radioativa; e a exposição direta à radiação gama. Outros problemas da armazenagem do fosfogesso incluem o escoamento na superfície, a erosão e a instabilidade das pilhas (Rutherford, 1994). Estas vias de transferência ambiental poderiam expor a incrementos de dose alguns grupos populacionais, o que exigiria estudos de radioproteção.

Embora vários autores tenham publicado diferentes métodos para a remoção dos radionuclídeos presentes no fosfogesso, os mesmos se mostraram inviáveis do ponto de vista econômico (UNSCEAR, 1993). Outros autores têm estudado a viabilidade econômica da extração de urânio simultaneamente ao processamento do ácido fosfórico (Austin, 1982; Surber e Leibfried, 1982; Saad, 2000).

Existe uma vasta literatura internacional sobre a composição do fosfogesso

produzido em diversas localidades (Hull E Burnett, 1996; Rutherford e col., 1994; Horton e col., 1988). A Tabela 1.2 apresenta a composição do fosfogesso produzido por diferentes processos químicos, por via úmida, segundo Rutherford e col. (1994).

Tabela 1.2 Composição dos macroconstituintes no fosfogesso de diferentes processamentos químicos.

Macro Componentes	Processo Químico		
	Bihidratado (%)	Hemihidratado (%)	Misto (%)
CaO	32,5	36,9	32,2
SO ₃	44,0	50,3	46,5
P ₂ O ₅	0,65	1,5	0,25
F	1,2	0,8	0,5
SiO ₂	0,5	0,7	0,4
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1	0,05
Al ₂ O ₃	0,1	0,3	0,3
MgO	0,1	-	-
H ₂ O (cristalina)	19,0	9,0	20,0

O "United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation" (UNSCEAR, 1993) cita as diversas aplicações comerciais do fosfogesso nos Estados Unidos da América, onde 5% da quantidade total produzida são usados como fertilizante e condicionador do solo, sub-base e base para rodovias e estacionamentos, aditivo para concreto e blocos de concreto, saneamento de minas e recuperação do enxofre.

Segundo o UNSCEAR (1993), na Europa e Japão o fosfogesso tem sido extensivamente empregado na produção de cimento, revestimento de paredes e outros materiais de construção. O fosfogesso é usado extensivamente, em muitos países, como um substituto do gesso natural na produção de cimento, revestimento de paredes e plastificantes (UNSCEAR, 1993).

Visando a utilização do fosfogesso, o "Florida Institute of Phosphate Research" executou um estudo para a aplicação do produto na construção de rodovias, o qual não teve aprovação da USEPA (Mc Farlin, 1996).

1.2 Indústria brasileira de compostos fosfatados

1.2.1 Características geológicas da apatita brasileira

A exploração dos depósitos minerais de fosfato no Brasil está principalmente relacionada aos minérios apatíticos, os quais estão geologicamente associados aos complexos alcalino-carbonatíticos (Born e col., 1996). Tais formações se apresentam profundamente intemperizadas, com mantos variando em centenas de metros (Born e col., 1996; CBMM, 1984). A maioria dos complexos alcalino-carbonatíticos brasileiros exhibe, em planta, formas que variam de ovaladas a circulares.

A maioria dentre os complexos conhecidos é intrusiva em rochas do embasamento pré-Cambriano, tais como gnaisses, granitos, granodioritos, xistos e quartzitos. Entretanto, algumas formações ocorrem em camadas sedimentares da Bacia do Paraná. Mutum e Morro do Engenho, em Goiás, cortam formações Devonianas. Lages, em Santa Catarina e Ipanema, em São Paulo, cortam o Carbonífero e Permiano. O complexo vulcânico de Santo Antônio da Barra, em Goiás, está intrudido em basaltos e arenitos, do Grupo São Bento (CBMM, 1984).

Alguns aspectos estruturais são comuns à maioria dos complexos: falhamentos e fraturas radiais e concêntricas são encontradas, praticamente em todos eles. Existe um bem marcado controle tectônico, na distribuição dos complexos alcalino-carbonatíticos brasileiros. Eles estão limitados, preferencialmente, às faixas marginais das áreas cratônicas que circundam as Bacias do Paraná e Amazônica (CBMM, 1984).

São conhecidos no Brasil, pelo menos vinte e um complexos carbonatíticos relacionados com rochas alcalinas, podendo ser agrupados em cinco províncias geográficas: Amazônia, Alto Araguaia, Alto Paranaíba, Sudeste e Sul. Exceto a importância econômica destes corpos, a geologia total da maioria dos maciços é

pouco conhecida. Isso acontece, principalmente, devido à existência de espesso manto de intemperismo cobrindo quase todos os complexos, dificultando o conhecimento das litologias subjacentes (CBMM, 1984).

A formação de um manto de intemperismo espesso, que caracteriza os complexos carbonatíticos brasileiros, mascarando as rochas subjacentes e ocasionando raríssimos afloramentos da rocha fresca, está relacionada a uma série de fatores, onde os mais importantes são a existência de anel quartzítico, resistente à erosão ao redor dos complexos, dificultando a dispersão do material intemperizado; presença de falhas no interior do complexo, com movimento vertical de blocos; clima tropical quente e úmido, durante longo período de tempo; intemperismo químico atuante sobre as rochas do complexo (DNPM-CVRD, 1986).

A alteração de minerais a argilominerais ocorre com a liberação do ferro, sílica e outros elementos. O ferro pode se redepositar como hidróxidos e óxidos complexos. A sílica pode ser retirada do sistema ou ser redepositada. Os fenômenos químicos no estágio de intemperismo dessas rochas são tão intensos que parte da magnetita, mineral relativamente estável, também é decomposta nos níveis superiores do manto de intemperismo, sendo responsável por grande parte do ferro na cobertura laterítica. A barita, mineral muito estável, também é afetada parcialmente pelo intemperismo (DNPM-CVRD, 1986).

É importante salientar, no intemperismo, o comportamento da apatita. Parte da apatita, que é um mineral relativamente pouco estável, decompõe-se durante o processo de laterização. Os fosfatos liberados não são retirados do sistema e sim redepositados nos níveis inferiores do manto de intemperismo, sob a forma de apatita de neoformação. Podem também permanecer nos níveis superiores do manto, formando fosfatos complexos. Os elementos terras raras, urânio e tório, presentes nestes fosfatos secundários, originalmente estavam contidos em grande parte, na estrutura da apatita (DNPM-CVRD, 1986).

Ao contrário das mais importantes fontes sedimentares de fosfato no mundo (fosforito), estes complexos alcalino-carbonatíticos caracterizam-se por conteúdo de apatita baixo e variabilidade mineralógica acentuada (Born e col.,

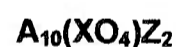
1996; CBMM,1984). Muitos carbonatitos contêm depósitos de um ou mais dos seguintes metais e minerais: cobre, estrôncio, nióbio, níquel, terras raras, titânio, tório, urânio, zircônio, monazita, vermiculita, fluorita, barita e apatita. O carbonatito presente, varia desde carbonatos contendo ferro e magnésio à calcita, com pureza variada, que é comercializada para a agricultura e outros fins (DNPM-CVRD, 1986).

Embora a maioria dos minérios de fosfato brasileiros seja de origem ígnea similar (Born e col., 1996), com cronologia que varia de 65 a 133 milhões de anos (CBMM,1984), eles exibem comportamento químico distinto durante o processamento mineral. Estas diferenças estão relacionadas não apenas à composição mineralógica, mas também às características químicas e cristalográficas das apatitas (Born e col., 1996).

Nos complexos carbonatíticos, as diferentes gerações de apatita diferem entre si na cristalografia: hábito, agregação e associação (DNPM-CVRD, 1986), mantendo a forma como sistema hexagonal (Abreu, 1973). As apatitas apresentam peso específico de 3,1 a 3,2 e dureza 5, na escala de Mohs.

O Brasil possui reservas minerais de fósforo estimadas em 370×10^6 t de rocha fosfática ou 272×10^6 t de concentrado de rocha, o que representa 1,1% das reservas mundiais, ocupando a oitava colocação (DNPM, 2000b; Souza, 1996).

As apatitas apresentam a fórmula geral (Born e col., 1996):



onde:

A = Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, Elementos terras raras, Sc, Mg, Mn,.....;

X = P, As, V, S, C, Si, Cr,

Z = F, OH, Cl, Br,

Genericamente, a apatita é um minério formado essencialmente de fosfato tricálcico contendo flúor, cloro ou radical hidroxila, associado às rochas ígneas ácidas e básicas, às rochas metamórficas e às rochas sedimentares. Na caracterização mineralógica das apatitas brasileiras, Born e col. (1996)

verificaram duas variedades principais de apatita, com morfologia peculiar identificando flúor-apatita como a fase primária e carbonato-flúor-apatita como a fase reprecipitada. Estes dois tipos são freqüentemente associados aos óxidos de ferro, que ocorrem como cobertura superficial nos grãos primários e como partículas intersticiais finas nas apatitas secundárias.

A flúor-apatita e a carbonato-flúor-apatita, contêm OH^- , CO_3^{2-} , Sr, Si ou Na, com quantidades de óxido de ferro III variando de 0,1 a 1,7% em massa.

No Brasil, a exploração da rocha fosfática é feita principalmente nos complexos carbonatíticos de Catalão (GO), Tapira (MG) e Jacupiranga (SP). Segundo o DNPM (2001), os Estados de Minas Gerais, São Paulo e Goiás são representados pelas empresas Copebrás Ltda, Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A, Ultrafertil S.A. e Serrana Fertilizantes. A Tabela 1.3 apresenta as características dos maciços carbonatíticos de interesse, e a sua localização com as coordenadas de latitude/longitude aproximadas, nos estados citados (CBMM,1984).

Uma característica comum aos complexos alcalino-carbonatíticos é a de se apresentarem profundamente intemperizados, além de exibirem anomalias magnetométricas e radiométricas coincidentes, com intensidades variáveis, em medidas aéreas de espectrometria gama e magnetismo (CBMM,1984).

Tabela 1.3 Características e localização dos principais complexos carbonatíticos que originam as rochas fosfáticas empregadas na indústria nacional.

Complexo (Estado)	Localização Latitude-Longitude	Gamametria	Magnetometria
Catalão I (GO)	18°08'S-47°48'W	Alta	alta
Catalão II (GO)	18°02'S-47°52'W	Alta	alta
Tapira (MG)	19°53'S-46°50'W	Alta	alta
Jacupiranga (SP)	24°42'S-48°08'W	Baixa	alta

Portanto, a ocorrência da apatita brasileira, nos complexos alcalino-carbonatíticos está invariavelmente associada à ocorrência de magnetita e radioisótopos naturais, como pode ser observado na Tabela 1.3. Este fato se deve às condições físico-químicas e ao equilíbrio químico ocorrentes na formação geológica destes corpos vulcânicos e ao intemperismo, descrito anteriormente.

A apatita, por sua resistência ao intemperismo, em um intervalo de tempo curto no meio ambiente, e solubilidade baixa em água (Abreu, 1973), não é adequada ao uso direto como fonte de fosfato no solo, por isso é transformada industrialmente em compostos fosfatados solúveis, que podem ser transformados em espécies assimiláveis pelas plantas.

1.2.2 Indústria de Fertilizantes Fosfatados e Fosfatos Industriais

As atividades de mineração ocasionam riscos ecológicos, que estão relacionados com as alterações nos ecossistemas e que se manifestam nas fases de implantação, operação e desativação das atividades. No caso específico da indústria de fosfatos, deveria ser considerado ainda o impacto causado pelos radionuclídeos das séries do U e Th, que estão presentes nos diversos segmentos do processo industrial, afetando direta ou indiretamente o meio ambiente.

A rocha fosfática é o material inicial para a produção industrial de todos os compostos fosfáticos empregados como fonte de fósforo nos fertilizantes inorgânicos e como substâncias fosfatadas na produção dos fosfatos industriais.

Na década de 70, a indústria nacional de fertilizantes inorgânicos foi ampliada e desenvolvida efetivamente, com o objetivo de atender a demanda interna crescente de produtos agrícolas e a exportação dos excedentes. No período de 1980/85, este parque industrial nacional já atendia à demanda interna, salvo pequenas importações localizadas regionalmente (Souza, 1995). Os fertilizantes inorgânicos comercializados são compostos contendo nitrogênio, potássio e fósforo.

A rocha fosfática dos complexos carbonatíticos, no Brasil, é extraída com intervalo de concentração de 10% a 15% de P_2O_5 e beneficiada até que sua concentração média fique em torno de 40% de P_2O_5 , onde recebe a denominação comercial de concentrado de rocha fosfática. Segundo Abreu (1973), o concentrado de rocha, geralmente apresenta a seguinte composição centesimal: 41 a 42% de P_2O_5 , cerca de 51 a 54% de CaO e em torno de 3% de F, correspondendo a cerca de 6% de fluoreto de cálcio e 94% de fosfato de cálcio.

No Brasil, os dados estatísticos oficiais das atividades de mineração são calculados e divulgados pelo DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, subordinado ao Ministério de Minas e Energia (MME). Segundo o DNPM (2001), no período de 1996 a 2000 a produção de concentrado de rocha fosfática no país esteve entre 3,8 a 4,7 milhões de toneladas por ano, conforme apresentado na Figura 1.3. Os investimentos aplicados no setor (Brito, 1998; Bernardis, 2000) elevaram a produção de concentrado de rocha fosfática, como pode ser observado nos dados oficiais da Figura 1.3 (DNPM 2001).



Fonte: DNPM- DIRIN

Figura 1.3 Produção nacional de concentrado de rocha fosfática, no período de 1996 a 2000 (DNPM, 2001).

O parque industrial brasileiro de concentrado fosfático operou com 96,0% de sua capacidade instalada, no ano de 2000. As empresas Copebrás Ltda, Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A, Ultrafertil S.A. e Serrana Fertilizantes produziram 95,4% da oferta nacional de concentrado fosfático, com crescimento anual aproximado de 9% (DNPM, 2001). No presente trabalho as indústrias citadas serão denominadas indústria A, B, C e D, respectivamente.

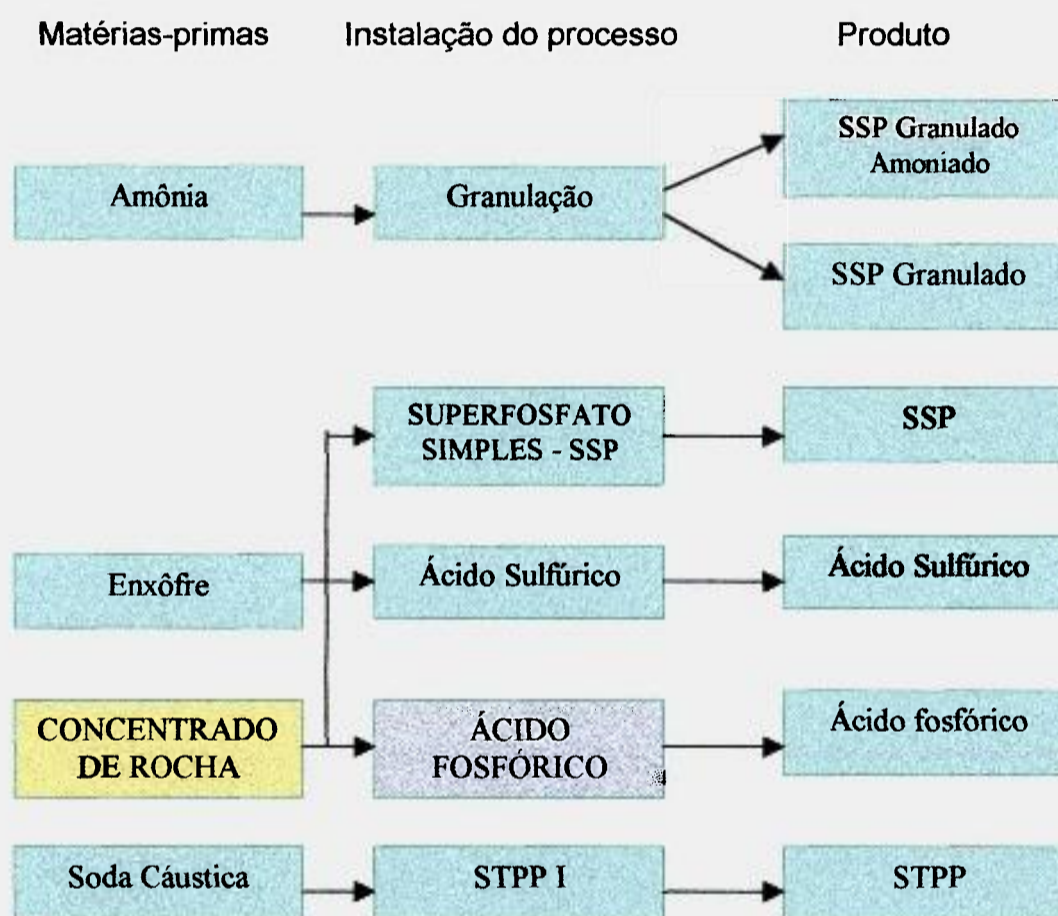
Há uma tendência de crescimento na produção nacional do concentrado de rocha fosfática, principalmente para atender à demanda de fertilizantes, gerada pelo aumento da produção agrícola na região Centro-Sul (DNPM, 2001) e para atender à demanda do mercado pelos fosfatos industriais (Bernardis, 2000). As exportações do setor de fertilizantes se concentram globalmente nos produtos intermediários DAP-diamônio fosfato, MAP-monoamônio fosfato e termo-fosfato, crescentes a cada ano (DNPM, 2000b).

As empresas produtoras de matéria-prima para fertilizantes e fosfatos industriais estão aplicando recursos financeiros na expansão de suas unidades de processamento, principalmente nas instalações localizadas na região de Araxá (MG) e de Catalão (GO) (DNPM, 2001) e Cubatão (Bernardis, 2000). A Figura 1.4 apresenta um fluxograma simplificado da obtenção dos vários produtos industrializados, obtidos pelo emprego do concentrado de rocha fosfática e outras matérias primas nos processos industriais inorgânicos.

Dentre os fosfatos industriais obtidos a partir do ácido fosfórico, é citado como exemplo o tripolifosfato de sódio (STPP), um seqüestrante de cálcio e magnésio e emulsificante, amplamente empregado na produção de sabão em pó, detergentes, produtos de limpeza, tratamento de águas, indústrias de cimento e cerâmica, indústrias de pastas e papéis, indústrias de pigmentos e argila, indústria de vidro, indústria de tintas, indústrias têxteis e tinturarias, indústrias petrolíferas e agricultura (Bernardis, 2000).

No presente trabalho será focado o resíduo fosfogesso, gerado na obtenção do ácido fosfórico, o produto intermediário importante na produção dos compostos fosfatados. Conforme foi explicado anteriormente, o concentrado de rocha fosfática, empregado como matéria prima, apresenta radioatividade natural

e no processo químico que gera o ácido fosfórico, parte desta radioatividade é transferida para o fosfogesso, que é um resíduo sólido estocado no meio ambiente. Estudou-se a consequência radiológica ambiental decorrente desta prática industrial de estocagem do fosfogesso em pilhas.



STPP: tripolifosfato de sódio; SSP: super fosfato simples

Figura 1.4 Fluxograma simplificado mostrando as diferentes matérias-primas e as instalações no ciclo produtivo dos compostos fosfatados.

1.2.3 Produção do ácido fosfórico

A obtenção de compostos fosfatados para a produção dos fertilizantes inorgânicos e fosfatos industriais parte do concentrado de rocha fosfática e da produção intermediária do ácido fosfórico, já citados anteriormente.

No Brasil, as principais instalações industriais que produzem ácido fosfórico empregam amplamente o processo por via úmida e o tipo denominado bihidrato é o predominante nas instalações. Este tipo de processo já foi explicado no item 1.1.2, deste Capítulo. Este processamento inicia-se com a mineração da rocha fosfática, em geral conduzida a céu aberto, seguida de transporte para a unidade de beneficiamento.

No beneficiamento ocorre um tratamento físico, constituído de britagem, moagem e separação magnética. A fração não magnética é submetida a um processo de deslamagem seguido de flotação e lavagem, que resulta em rocha moída com diferentes graus de pureza, denominada comercialmente de concentrado de rocha fosfática, com teor de P_2O_5 médio de 36%. No Brasil, a maior parte do concentrado de rocha produzido destina-se à produção de ácido fosfórico por via úmida. A Figura 1.5 apresenta um fluxograma simplificado desta produção do ácido fosfórico por via úmida.

Landgraf (1982) descreveu um processo típico de produção do ácido fosfórico por via úmida, bihidratado. O concentrado de rocha fosfática e o ácido sulfúrico (93 a 98%) reagem em um tanque de dissolução, mantido em aproximadamente $75^\circ C$ por resfriamento, para produzir uma polpa constituída de 45% de sólidos e do ácido fosfórico diluído, com aproximadamente 30% de P_2O_5 . Os sólidos presentes correspondem ao fosfogesso (sulfato de cálcio), que é separado por filtração.

O processo bihidrato apresenta a vantagem de custo total de produção baixo, maior simplicidade do processamento, adaptação a uma grande variedade de teores e tipos de rochas fosfáticas e capacidade de produzir urânio extraído do ácido fosfórico (Kouloheris, 1980). Este processamento apresenta a grande desvantagem de produzir um fosfogesso com muitas impurezas. As impurezas são principalmente compostos de fluoreto, em torno de 1,5 a 2,5 %; compostos fosfáticos, em torno de 0,82% em peso; P_2O_5 entre 0,5 a 1,0%, águas ácidas, radionuclídeos e metais pesados.

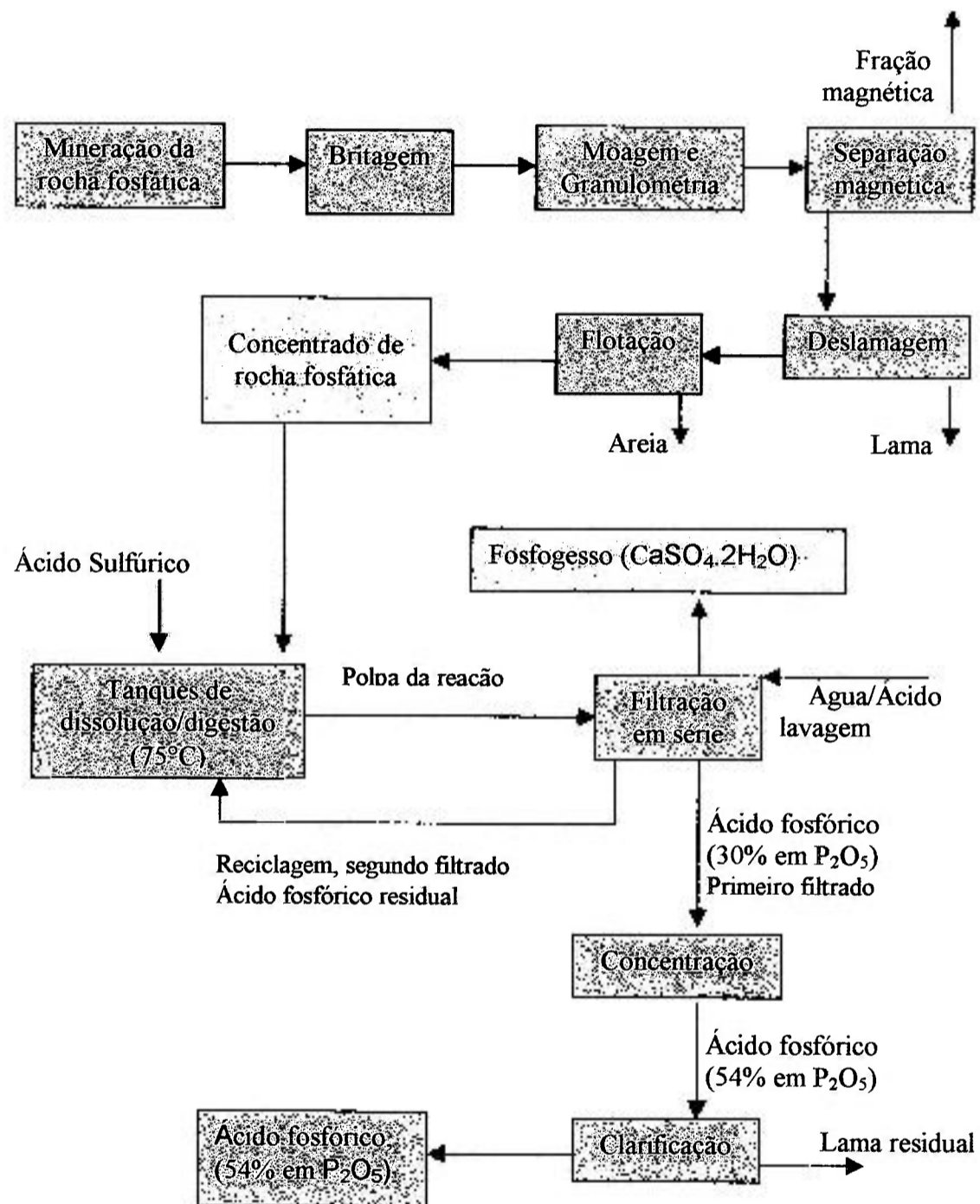
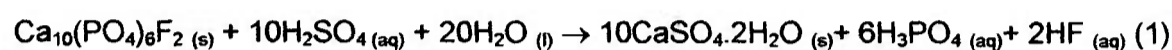
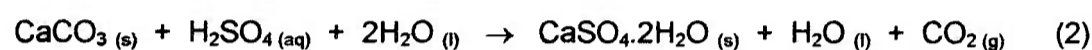


Figura 1.5 Fluxograma simplificado apresentando a produção do ácido fosfórico por via úmida, bihidrato (Landgraf, 1982).

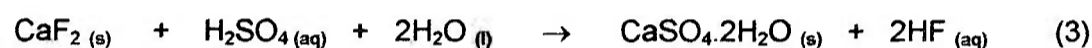
A fórmula geral da fluor-apatita é $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, a qual é predominante no concentrado de rocha nacional, conforme foi descrito anteriormente no item 1.2.1. A principal reação química numa planta de produção do ácido fosfórico por via úmida é a dissolução do concentrado de rocha fosfática, com o ácido sulfúrico e água, que é apresentada abaixo:



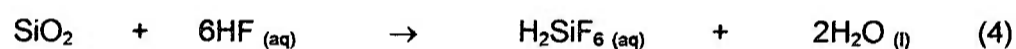
A principal impureza reativa é o carbonato de cálcio, que reage como segue:



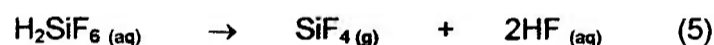
Em muitas rochas, o conteúdo de flúor excede àquele presente na apatita e o excesso reage como fluoreto de cálcio, conforme será apresentado a seguir.



A sílica reativa combina com o ácido fluorídrico, gerando o ácido fluorsilicídrico.



Uma parcela do ácido fluorsilicídrico se decompõe.



As reações químicas (1), (2), (3) e (4) são exotérmicas, enquanto a reação (5) é endotérmica (Landgraf, 1982).

Para entender a complexidade da composição química do fosfogeno gerado seria necessário entender a dinâmica e termodinâmica química envolvida na sua produção. O conhecimento das etapas do processamento, da composição química média das apatitas no concentrado fosfático, os tipos de operações envolvidas e o rendimento químico permitem uma estimativa prévia da sua possível característica química.

Resumidamente, as propriedades químicas, físicas e morfológicas do fosfogeno estão diretamente relacionadas a três fatores, que englobam todos os parâmetros citados: composição química, arranjo espacial microscópico e tipo de ligação química formada (Dana, 1969).

O fosfogesso apresenta densidade de partículas no intervalo de 2,27 a 2,40 g cm⁻³ (Senes, 1987). A densidade aparente do fosfogesso internacional foi determinada no intervalo de 0,9 a 1,7 g cm⁻³ (May e Sweeney, 1984). Silva (2001) determinou no Brasil a densidade aparente média de 1,5 ± 0,2 g cm⁻³, para o fosfogesso da indústria A e de 1,7 ± 0,2 g cm⁻³, para o fosfogesso da indústria C.

1.2.4 A situação do fosfogesso no Brasil

Atualmente não existe uma estatística oficial sobre a quantidade de fosfogesso estocada no país, mas os dados de produção de concentrado de rocha fosfática, elaborados pelo DNPM, permitem estimar que a quantidade de fosfogesso acumulada no país é alta. No Brasil, até o presente momento, este material é considerado resíduo sólido, sendo armazenado no próprio local de produção, com aplicabilidade limitada (Saad, 2000; Damasceno e Lima, 1994).

Saad (2000), fez um levantamento da indústria de fosfato no Brasil, para verificar a viabilidade da produção conjunta de ácido fosfórico e urânio no projeto Itataia. O autor citou que a produção nacional de rocha fosfática é aproximadamente 21x10⁶ t por ano, da qual 85% são provenientes de rochas alcalinas que contêm Th e U na sua composição, correspondente a uma atividade anual da ordem de 2.10¹⁴ Bq. Este fato representa uma atividade acumulada de aproximadamente 6.10¹⁵ Bq, que foi fracionada e redistribuída em diversos produtos industrializados, ao longo de 30 anos de operação das indústrias. Saad (2000) levantou a estatística oficial do fosfogesso, no mesmo período, onde o autor estimou que foram produzidas cerca de 40.10⁶ t do resíduo, correspondendo a uma atividade de 5,3.10¹³ Bq, devido à contribuição do ²²⁶Ra e ²²⁸Ra, principalmente. Comparando com a mina de urânio de Poços de Caldas, esta produziu em toda a sua vida útil cerca de 1,123 t de U₃O₈ equivalente a uma atividade de 4,1.10¹³Bq.

Diversos trabalhos foram elaborados, enfocando as várias possibilidades de aplicação do fosfogesso brasileiro na agricultura (Silva, 1997; Freitas, 1992; Gomide Filho, 1992; Ramos, 1992; Guimarães, 1986; Carvalho e col., 1986), na construção civil (Mazzilli e col., 2000b; Rosa, 1997; Damasceno e Lima, 1994;

Lima, 1992; Maccarini, 1991) e outros potenciais tecnológicos (Borges, 2001, Saad, 2000; Damasceno e Lima, 1994; Barti e Albuquerque, 1992; Pessenda e col., 1988). Entretanto, todas estas possibilidades de aplicação empregam aproximadamente 10% do fosfogesso produzido no país (Damasceno e Lima, 1994).

Borges (2001) executou a caracterização tecnológica do fosfogesso gerado no pólo industrial de Cubatão, visando estudar o material recém produzido e o estocado em pilhas. Neste trabalho foi estabelecido um plano de amostragem das pilhas de fosfogesso existentes no local e estão sendo executadas análises físicas e químicas, para determinar o potencial de lixiviação dos constituintes do fosfogesso e os possíveis riscos dessa prática.

Silva e col. (1997), determinaram a concentração de atividade de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{232}Th no fosfogesso de processo e de pilha, originado em duas empresas brasileiras. Os valores estabelecidos, para os isótopos de rádio, indicam que estes se concentraram no fosfogesso, enquanto o urânio foi deslocado para o ácido fosfórico. O ^{232}Th apresentou comportamento diferente para o fosfogesso de cada procedência industrial analisada. Em um caso o Th teve comportamento similar ao do U.

Rosa (1997) avaliou as implicações decorrentes da utilização do fosfogesso, na construção civil, sob o ponto de vista da proteção radiológica do público. O autor estimou o equivalente de dose efetiva, nos moradores, devido à utilização de fosfogesso na construção de habitações, considerando a exposição à radiação externa, à inalação do radônio e do torônio e dos seus produtos de decaimento de meia-vida curta. Os resultados mostraram a importância do desequilíbrio radioativo da cadeia do tório, nesse tipo de avaliação. Mostrou também, que essa prática, dependendo da origem do fosfogesso e do cenário de utilização, conduz a valores de dose que justificam a adoção de controles. O trabalho concluiu que essa prática deve ser analisada caso a caso.

Silva (1997) fez a avaliação do impacto radiológico, decorrente do uso do fosfogesso na agricultura, estimando a dose efetiva individual e coletiva, decorrente da ingestão de produtos agropecuários. Os valores estimados da dose

efetiva individual, devido à ingestão de qualquer dos produtos foram inferiores ao limite estabelecido internacionalmente para isenção de controle pelos órgãos competentes. Os valores da dose coletiva, para a maioria dos cenários, ultrapassaram o limite estabelecido internacionalmente para a isenção na prática e justificaram a adoção de controles. Silva (1997) introduziu aspectos econômicos na avaliação do impacto radiológico ambiental e a prática foi considerada relevante, por permitir maior abrangência e indicar as culturas que podem ter seus preços alterados, como consequência do aumento de produção decorrente do uso do fosfogesso. Os benefícios sociais e econômicos decorrentes da utilização do fosfogesso como insumo agrícola, a mitigação do impacto potencial negativo causado pelas pilhas de estocagem e os valores de dose individuais, caracterizaram o uso do fosfogesso na agricultura como uma prática isenta de controle, indicando que não havia impedimento, sob o ponto de vista radiológico, para a adoção da prática estudada.

Damasceno e Lima, 1994, citaram as possíveis aplicações comerciais do fosfogesso no Brasil. Segundo os autores, as aplicações incluem o uso como corretivo de solos, adição ao clínquer na produção de cimento Portland e na preparação de cargas minerais. Na aplicação do fosfogesso como adição ao clínquer, em substituição à gipsita, o sulfato de cálcio atua como agente controlador do tempo de pega do cimento, sendo adicionado em teor de até 5%, segundo a especificação brasileira. Esse consumo constitui 10% do total do fosfogesso produzido no Brasil.

Barti e Albuquerque (1992) relatam que uma quantidade do fosfogesso é utilizada na indústria de cimento, como agente retardador de pega. Os autores relatam ainda a possibilidade de recuperação do enxofre, presente em grandes quantidades no fosfogesso.

Ramos, 1992, avaliou o uso do fosfogesso como corretivo de solo agriculturável. Cita que o uso do fosfogesso como corretivo para solos muito ácidos, com alta saturação de alumínio e baixa concentração de cálcio, potássio e magnésio, em conjunto com o uso de adubos e calcário, aumenta a vida útil da lavoura, além de produzir mais por hectare. Enquanto numa plantação com adubação comum a produção inicia o declínio a partir do quinto ano, com calcário

e fosfogesso ela continua alta no sétimo ano. Ramos, 1992, comprovou os benefícios do uso agrícola do fosfogesso, no cultivo de milho, feno, alfafa, cana de açúcar e algodão. Testes com soja, feijão e amendoim mostraram acréscimos em média de 20% na produção. Essa aplicação, no Brasil, consome em torno de 10% do fosfogesso gerado.

Lima (1992), cita a possível aplicação do fosfogesso na construção civil, na elaboração de placas e painéis. Maccarini (1991), avaliou as propriedades físicas e mecânicas do fosfogesso, demonstrando bons resultados de resistência, nos corpos de prova moldados com fosfogesso.

Godoy (1989) determinou ^{226}Ra e ^{228}Ra no fosfogesso, obtendo resultados de ^{226}Ra (13 a 844 Bq kg⁻¹) e ^{228}Ra (33 a 381 Bq kg⁻¹).

Poucos pesquisadores apresentaram dados sobre a caracterização radiológica e química do fosfogesso produzido no Brasil (Silva, 2001; Mazzilli, 2000a).

Silva (2001) caracterizou a distribuição espacial dos radionuclídeos, elementos e ânions nas pilhas de fosfogesso de duas importantes indústrias brasileiras. As amostras foram caracterizadas quanto ao potencial tóxico (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Hg, Pb, Zn, Cl⁻ e F⁻) e aos radionuclídeos das séries naturais U, ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{210}Po . O autor observou concentrações altas de Ba, Ca e Pb, e valores baixos de Cr, Mn e Zn, em comparação aos valores típicos no solo. O autor determinou concentrações de atividade de U, ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra comparáveis aos valores citados por Mazzili e col. (2000a) para o fosfogesso da mesma procedência. Verificou que as pilhas de fosfogesso estudadas apresentam-se razoavelmente homogêneas quanto ao conteúdo de U, ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Po , com coeficientes de variação de 9 a 35%, associados com as atividades médias. O autor atribuiu esta homogeneidade ao fato dos produtores industriais estarem empregando a mesma rocha fosfática nos últimos anos.

Silva (2001) complementou o estudo avaliando a disponibilidade dos elementos presentes, por ensaios de lixiviação com extração seqüencial e lisímetros.

No Departamento de Radiometria Ambiental do IPEN, a problemática do fosfogesso brasileiro vem sendo estudada há alguns anos (Santos e col., 2001; Paes, 2001; Mazzilli e col. 2000a; Mazzilli e col. 2000b; Saueia, 1998).

Mazzilli e col. (2000a) determinaram a concentração de atividade do ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , U e Th no fosfogesso brasileiro e no respectivo concentrado de rocha que deu origem a cada lote. Os resultados mostraram que o ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , e Th foram fracionados preferencialmente para o fosfogesso, em percentuais de 90% de ^{226}Ra , 80% para ^{232}Th e ^{230}Th , 100% ^{210}Pb , e 78% para o ^{210}Po . O percentual de transferência do ^{232}Th , do concentrado de rocha fosfática para o fosfogesso, estabelecido por Mazzilli e col. (2000a), foi maior que os valores citados na literatura. Os isótopos do U foram predominantemente incorporados ao ácido fosfórico. Os intervalos de concentração foram de ^{226}Ra (22 a 695 Bq kg⁻¹), ^{210}Pb (47 a 894 Bq kg⁻¹), ^{210}Po (53 a 677 Bq kg⁻¹) e ^{232}Th (7 a 175 Bq kg⁻¹).

Observa-se pelo levantamento literário acima, a existência de poucos dados sobre o conteúdo de elementos estáveis e lixiviação de radionuclídeos no fosfogesso brasileiro. Não foram encontrados dados sobre a caracterização dos elementos terras-raras nesta matriz.

1.3 Objetivos do presente trabalho

Devido as suas propriedades físicas, químicas e morfológicas, o fosfogesso poderia ter vasta aplicação tecnológica, principalmente associada aos empreendimentos em construção civil, agricultura e materiais estruturais. Os usos e aplicações do fosfogesso ficam limitados ou tornam-se inviáveis, entre outros fatores, pela falta de estudos conclusivos sobre o comportamento dos radionuclídeos, metais pesados e componentes lábeis nesta matriz complexa.

Enquanto esta problemática persiste torna-se imprescindível avaliar o impacto ambiental que as pilhas de fosfogesso estão exercendo na sua área de influência. Uma proposta inédita do presente trabalho foi efetuar a caracterização química, principalmente dos elementos terras-raras presentes. Outra proposta

inédita do presente trabalho foi avaliar o impacto radiológico ambiental das pilhas de fosfogesso, definindo para tanto as vias críticas de transferência dos radionuclídeos e as doses de radiação para o grupo populacional crítico. Para esta finalidade foi executada a caracterização radioativa e química das pilhas de fosfogesso, na área de estocagem da região de Cubatão.

Outro objetivo do presente trabalho foi avaliar a disponibilidade química dos radionuclídeos naturais ^{226}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso. Para este estudo empregou-se a extração seqüencial em bancada, em diferentes meios químicos que variaram de ação branda à drástica. Poucos dados conclusivos (Silva, 2001) são disponíveis sobre o potencial de lixiviação do ^{226}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso brasileiro. Estes dados são indispensáveis para o estudo da mobilidade químico-ambiental destes radionuclídeos, nas formas químicas às quais estes estão associados na matriz complexa de fosfogesso, quando sujeita ao intemperismo.

Os resultados obtidos no estudo de impacto radiológico ambiental "in loco" e no estudo da lixiviação dos radionuclídeos submetidos à uma extração seqüencial "in vitro" foram avaliados conjuntamente, de modo a permitir uma avaliação mais realista dos possíveis danos ao meio ambiente, decorrentes da prática de estocagem do fosfogesso em pilhas ao ar livre.

CAPÍTULO 2

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 A área de estudo

A avaliação do impacto radiológico ambiental foi realizada nas pilhas existentes nas indústrias Copebrás Ltda e Ultrafertil S.A., denominadas de indústria A e indústria C, respectivamente, situadas no complexo industrial de Piaçaguera, em Cubatão, cidade integrante da chamada Baixada Santista. Este trabalho compreendeu a caracterização química e radioativa das pilhas de fosfogesso das indústrias A e C e a avaliação de impacto radiológico ambiental das pilhas de fosfogesso, que são estocadas ao ar livre. Simultaneamente foi realizado um levantamento radiológico de uma área preservada, localizada próxima às indústrias A e C, que foi considerada como sendo representativa da radiação de fundo da região e aqui denominada de área de referência. A área das pilhas, juntamente com a área de referência, foi definida como a área de estudo do presente trabalho.

Neste capítulo serão apresentados dados referentes à caracterização geológica e fisiográfica da área de estudo, necessários para a interpretação dos resultados obtidos no presente trabalho.

2.1.1 Localização geográfica

A Baixada Santista está compreendida entre as coordenadas 23°00' - 24°00' S e 45°00' - 46°30' W (CPRM, 1995). O município de Cubatão fica situado entre as coordenadas 23°56'26" S e 46°19'47" W, com uma área de 160 km², limitando-se ao norte com o município de Santo André e ao Sul com o município

de Santos (Cetesb, 1978). Localiza-se a aproximadamente 80 km de distância da cidade de São Paulo, ao leste do Estado.

A área de estudo do presente trabalho, que comporta a área das pilhas e a área de referência, abrange terrenos localizados na cidade de Cubatão. A Figura 2.1 apresenta a localização da área.



Figura 2.1 Coordenadas geográficas que situam a Baixada Santista (CPRM, 1995).

A Baixada Santista pode ser acessada por via marítima, rodoviária ou ferroviária para transporte de carga. O acesso a partir de São Paulo é feito pela rodovia Anchieta ou Imigrantes, seguida pela rodovia Piaçaguera-Guarujá. A Figura 2.2 apresenta os acessos possíveis à região onde se localiza a área de estudo (Cetesb, 2001).

A Baixada Santista constitui, sem a menor dúvida, uma região das mais bem definidas do litoral paulista. Representa o traço de união entre duas outras unidades: o litoral norte e o litoral sul do Estado (Fapesp, 1965). O litoral norte é uma área bem marcada pela proximidade das escarpas do planalto Paulista, correspondentes à Serra do Mar, em cuja orla litorânea elevam-se as cidades de São Sebastião, Caraguatatuba e Ubatuba.

O litoral sul é uma área bem distinta da anterior, sobretudo porque as escarpas cada vez mais se afastam do Atlântico, à proporção que se caminha para o sul, onde se abrem a Baixada do Itanhaém e, particularmente, a vasta Baixada do Ribeira de Iguape (Cetesb, 1978). Nesse conjunto perfeitamente individualizado, a Baixada Santista ocupa posição única. Difere das outras unidades, pela presença de duas importantes ilhas, a de São Vicente e a de Santo Amaro, estreitamente ligadas ao continente. Difere também pelo admirável adensamento demográfico e por seu urbanismo, do qual são exemplos as cidades de Santos, Praia Grande, São Vicente e Cubatão, ao qual se acrescenta aglomerado tipicamente balneário, como o Guarujá. É na Baixada Santista que se localiza o grande porto de Santos e uma importante área industrial do estado, instalada na área de Cubatão e arredores (Cetesb, 1978).

2.1.2 Hidrografia

O litoral paulista geralmente apresenta relevo com formas de dissecção muito intensa, com vales de grande entalhamento, com alta densidade de drenagem e vertentes muito inclinadas. A drenagem apresenta um padrão dendrítico, adaptado às direções das estruturas que estão relacionadas com falhas, fraturas e contatos litológicos. Por esta dissecção intensa, esta área apresenta um nível de fragilidade potencial muito alto, estando sujeita a processos erosivos pluvio-fluviais agressivos e movimentos de massa espontâneos e/ou induzidos (IPT, 1997). Devido aos processos erosivos a que estiveram submetidos e à atuação dos fatores do intemperismo, as escarpas apresentam formas que indicam a maturidade ou quase senilidade dessas elevações.

Devido às suas peculiaridades geomorfológicas, a Baixada Santista apresenta grande individualidade quanto à sua hidrografia. Os rios que drenam as águas da região apresentam um perfil longitudinal acidentado com ressaltos no curso superior, enquanto que, no seu curso inferior apresentam muitas vezes configurações meândricas, devido ao fato de percorrerem planícies sedimentares. A forte declividade do curso superior dos seus rios faz com que a erosão verificada nesses trechos seja bastante pronunciada.

Os diversos rios que compõem a bacia hidrográfica santista podem ser agrupadas em dois tipos:

-o primeiro tipo é constituído pelos rios cujas nascentes estão localizadas no alto da serra, tendo características torrenciais neste trecho, porém, formando meandros furados e manguezais no seu trecho inferior, sendo responsáveis pela intensa sedimentação fluvial que ocorre na região, dificultando o escoamento das águas. Dentro desse tipo de rio pode-se citar os rios Cubatão, Mogi, Piaçagüera, Perequê, Quilombo e Jurubatuba;

-o segundo tipo seria o que apresenta rios com cursos pequenos, praticamente de planície, que apresentam somente parte de sedimentação e formação de lagamares e duas vezes por dia entram em contato direto com a água salobra, devido ao movimento das marés. Encontram-se nesta categoria os rios Casqueiro, Boturoca ou Branco, Santo Amaro, Cascalho e Saboó.

No interior da grande e aberta reentrância da baía de Santos, situa-se a ilha de São Vicente, separada do continente por extensa zona de mangues, onde um labirinto de canais drena as águas doces que se misturam com as águas do oceano. A ilha de São Vicente localiza-se na extremidade oriental da Baixada Santista, entre a grande ilha de Santo Amaro a leste, e o litoral da Praia Grande a oeste, colocando-se como um vasto tampão que separa as áreas ocupadas por manguezais, que se desenvolvem desde as proximidades das bases da Serra do Mar até o oceano, dificultando o escoamento das águas continentais que vertem da serra e dos maciços litorâneos, como as do Jurubatuba, Quilombo, Mogi, Cubatão, Branco e Piassabuçu (Cetesb, 1978).

Pela localização geográfica da ilha de São Vicente, foi gerado ao redor desta, uma vasta massa líquida, muito bem individualizada de alguns braços d'água com largura variável, como o Largo do Canéu, da Pombeba e de São Vicente, o que dificulta a drenagem das águas para o mar.

Como consequência direta desses aspectos, os manguezais dominam a paisagem da Baixada Santista, imediatamente próximos à ilha de São Vicente, assim como em todo seu litoral, a tal ponto que a passagem das águas continentais vizinhas para a lha é feita quase que imperceptivelmente; por outro lado, a pequena declividade do terreno, aliada à presença da massa de sedimentos recentes que constitui a maior parte da ilha, provocou o aparecimento de inúmeras áreas ainda sujeitas a enchentes diárias, graças a variações das marés, o que determinou a construção dos canais que cortam a cidade de Santos para mantê-la devidamente drenada.

A área de drenagem da Baixada Santista compreende 2.887 km², com os rios principais Cubatão, Mogi, Branco e Quilombo, que deságuam no estuário de Santos; rios secundários Itatinga, Itapanhaú, Capivari e Monos; além dos rios que deságuam no mar entre Bertioiga e Iguape (Cetesb, 2000).

As águas da região são usadas para abastecimento público e industrial, para recepção de esgoto doméstico e efluentes industriais, para recepção das descargas de fuga da Usina Hidrelétrica Henry Borden, cujas águas são provenientes do Sistema Alto Tietê, por intermédio do reservatório Billings e desaguam no rio Cubatão (Cetesb, 1994). As captações para abastecimento público são localizadas no rio Cubatão e no rio Pilões, e o tipo de tratamento adotado é o convencional, onde 100% da população é atendida com água tratada (Cetesb, 2000).

No seu Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, referente ao ano de 1999, a Cetesb (2000) definiu uma área circular com aproximadamente 8 km de diâmetro, compreendendo as águas estuarinas existentes entre as cidades de Cubatão, Guarujá e São Vicente, que foram definidas com qualidade imprópria para tratamento convencional, fato justificado no documento, principalmente pela concentração de indústrias poluidoras nesta

área. O relatório define também a zona portuária como área de poluição acentuada.

Pela Resolução Conama 20/86, que dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas, as águas doces que não se aplicam ao tratamento convencional para abastecimento doméstico, são classificadas como Classe 4 (CONAMA, 1986), que podem ser destinadas apenas à navegação, à harmonia paisagística e aos fins menos exigentes. As águas salobras não são classificadas quanto ao tratamento convencional para abastecimento público na resolução citada (CONAMA, 1986).

Na cidade de Cubatão, onde se situa a área de estudo deste trabalho, o principal rio de interesse é o rio Mogi. A bacia do rio Mogi localiza-se ao nordeste do município e está compreendida entre os paralelos 23°46" S – 23°52" S e os meridianos 46°19' W – 46°24' W, ocupando uma área de aproximadamente 50 km², que representa aproximadamente um terço da área total da município, que é de 160 km².

O rio Mogi tem direção preferencial de Nordeste para Sudoeste (Cetesb, 2000), e entalha paralelamente as encostas das Serras de Paranapiacaba e do Morrão, setores da Serra do Mar, cujas cotas altimétricas são inferiores a 900 metros. As escarpas do vale do rio Mogi apresentam, na maioria das vertentes, declives superiores a 45°, seccionados, assimétricos, com orientação geral de Nordeste para Sudoeste e recobertos pela Mata Atlântica, determinando um padrão de drenagem bem próximo do dendrítico-retangular.

A vazão média do rio Mogi é de $2,77 \pm 1,55$ m³/s, com vazão mínima de 0,28 m³/s no mês de maio e a vazão máxima de 21,8 m³/s em novembro (Cetesb, 1978). Dado mais recente cita que a vazão média do rio Mogi é de aproximadamente 3,0 m³/s (Cetesb, 2000).

2.1.3 Clima

Devido as suas peculiaridades geográficas, a baixada Santista apresenta uma caracterização climática bastante individualizada, no contexto estadual. Dentre os vários fatores que interferem na classificação dos tipos climáticos, entre as diversas estações do ano, destacam-se: temperatura, precipitação, umidade relativa do ar, evaporação e ventos.

O levantamento do CSNEPA (1972) que se baseou em valores médios de temperatura do ar e da precipitação pluviométrica, definiu que a região de Santos apresenta o tipo de clima A, sub-tipo Af, que é um clima tropical úmido, sem estação seca, sendo a temperatura média do mês mais frio superior a 18°C. Nota-se, entretanto, uma forte variação de um mês para outro, registrando-se ocasionalmente amplitudes térmicas de mais de 15°C.

Na Baixada Santista, o total de chuvas do mês mais seco é superior a 60 mm. O índice pluviométrico desse tipo de clima ultrapassa 1.500 mm anuais. A Baixada Santista apresenta, em termos de chuvas, média anual entre 2.000 e 3.000 mm, enquanto que para a evapotranspiração a média anual oscila entre 1.000 a 1.100 mm.

A temperatura média do mês mais quente oscila entre 15°C a 24°C e corresponde aos meses de janeiro e fevereiro, sendo esses também os meses de maior precipitação pluviométrica. Ocorrem ondas de calor com extremos de 38°C, e temperaturas máximas superiores a 35°C, em qualquer estação do ano. As temperaturas mínimas, próximas a 10°C são verificadas no inverno.

Toda a dinâmica climática da Baixada Santista é controlada pela participação dos sistemas atmosféricos. Na maior parte do tempo, o anticiclone semi-fixo do Atlântico Sul, que dá origem à massa tropical Atlântica, controla o clima da região, sendo que, no verão ela se torna mais instável devido a forte insolação do período.

A Serra do Mar atua como barreira das massas de ar úmidas originadas no oceano, ocasionando freqüentes precipitações na região da Baixada. A massa de ar polar fria e seca, originária da Antártida, adquire características de Polar

marítima durante sua trajetória e, quando há o avanço dessa massa de ar, ocorrem perturbações no clima, ocasionando linhas de descontinuidade frontais ou situações estacionárias, gerando chuvas torrenciais persistentes e forte nebulosidade. Essas frentes frias são acompanhadas de ventos predominantes do sul.

Quando se considera todo o sistema circulatório regional, as seguintes classificações de tempo são verificadas na Baixada de Santos:

- tempo bom, quando o anticiclone Atlântico domina o continente, ocorrendo nevoeiros pela manhã ou névoa seca durante todo o dia;
- penetração do ar tropical continental ou do ar equatorial, ocasionando "ondas" de calor e perturbações no tempo;
- passagem da frente fria, com declínio da temperatura, ocasionando chuvas fortes a princípio, chuvas fracas, céu encoberto e céu bastante encoberto;
- sempre que a frente fria ou oclusa permanecer sobre a região, ocorrem chuvas torrenciais e espaçadas com intervalos e sol durante vários dias, enquanto perdurar a posição da primeira ou a ação da segunda.

Em Cubatão, as médias de temperatura demonstram certa uniformidade no decorrer do ano, com média de 22°C, sendo o mês de fevereiro o mais quente, com 25,3 °C e julho o mês mais frio, com 18,5° C, resultando em uma amplitude térmica de 7°C. A precipitação mensal da região de Cubatão chega a ultrapassar 300 mm, com número médio mensal dos dias de chuva superior a 10, sendo que nos períodos mais chuvosos (outubro a março) ocorrem precipitações em cerca de 50% dos dias (Cetesb, 1978).

Os ventos predominantes ocorrem em situação de calma, em percentuais de 51,8%, com os ventos prevaescentes na direção sul para o norte sendo observados durante o ano todo, mesmo no verão. Outras direções secundárias são a leste-oeste no verão, e a sudoeste-nordeste no inverno (Cetesb, 1978).

2.1.4 Geologia

A litologia do litoral paulista é basicamente constituída por gnaisses, migmatitos, micaxistos e granitos (IPT, 1997). O litoral paulista constitui-se numa província geomorfológica e peleogeográfica à parte do restante do Estado (Cetesb, 1978).

O trecho da Baixada Santista, de Mongaguá a Bertioga, apresenta uma base geológica muito simples:

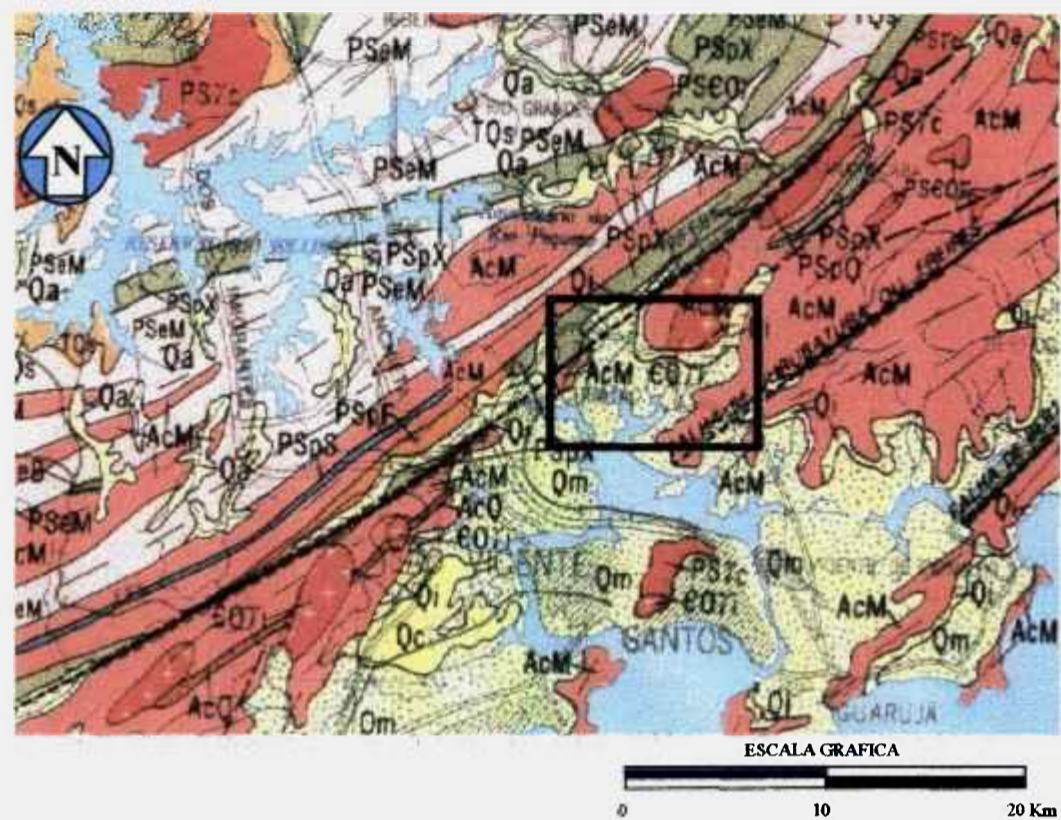
- embasamento cristalino, com rochas duras, descritas acima, relevo quase sempre muito acidentado, e coberto por um manto residual devido ao intemperismo, denominado regolito;
- cobertura sedimentar cenozóica, daí a dualidade do relevo da Baixada, acidentado nos trechos correspondentes ao embasamento, plano nas áreas de sedimentação. Afloramentos do embasamento, além da linha da costa, geram numerosas ilhas.

Geologicamente a área de estudo se encontra numa região que apresenta sedimentos costeiros indiferenciados, granitos pós-tectônicos, xistos do Grupo Acungui e migmatitos do Complexo Costeiro, gnaisses e migmatitos do Pré-Cambriano (IPT, 1981). Essas rochas encontram-se intemperizadas, chegando a formar um solo residual de alguns metros de espessura (IPT, 1997). Estes dados são apresentados na Figura 2.3.

2.1.5 Solo

Os principais usos do solo em Cubatão são a ocupação urbana e a industrial. Uma ocupação secundária é a agrícola, com a cultura de banana. Na cidade de Cubatão está inserida uma parte do Parque Estadual da Serra do Mar (Cetesb, 2000).

No litoral do estado de São Paulo os solos são Cambissolos, Litólicos e afloramentos rochosos (IPT, 1997). Na Baixada Santista os solos predominantes são do tipo hidromórficos, podzol-hidromórficos e regossol (CSCNEPA, 1972).



LEGENDA






-  Sedimentos Continentais Indiferenciados
-  Granitos Postectônicos
-  Xistos do Grupo Acungui
-  Migmatitos do Complexo Costeiro
-  Falha Geológica

Figura 2.3 Características geológicas da região de estudo (IPT, 1981)

Nessa área podem ser identificadas duas unidades de mapeamentos, que são:

- solos arenosos encontrados na orla marítima e que constituem as unidades de mapeamento regossol e podzol-hidromórfico;
- solos argilosos classificados como solos hidromórficos, bem como alguns solos salinos perto do mar.

2.1.6 Indústrias

Na obra literária "A Baixada Santista - Aspectos Geográficos" (Fapesp, 1965), foi estabelecida a área do complexo industrial de Cubatão. O fato que transformou essa área em grande aglomerado industrial foi a instalação da primeira grande refinaria do Brasil meridional, a Refinaria Presidente Bernardes. Como consequência, aí se instalaram empresas privadas, as chamadas indústrias petroquímicas, para o aproveitamento dos derivados do petróleo.

Com a entrada em funcionamento da Companhia Siderúrgica Paulista - Cosipa previa-se a transformação de Cubatão em um autêntico centro industrial variado, em que três setores fundamentais das indústrias de base estariam firmemente assentados: o siderúrgico, o energético e o petrolífero (Fapesp, 1965). As principais atividades industriais da Baixada Santista incluem refinarias, fertilizantes, indústrias químicas e siderúrgicas (Cetesb, 1994). O complexo industrial de Cubatão situa-se fora da área mais urbanizada da Baixada.

O consumo de água em grande quantidade pelas indústrias provém basicamente do rio Cubatão e seus afluentes. Após a utilização da água captada, os efluentes gerados pelos processos industriais, são tratados e lançados nos rios da região.

A área de estudo do presente trabalho compreendeu a área de estocagem das pilhas de fosfogesso das indústrias A e C, aqui chamada de área das pilhas, e uma área próxima às pilhas, chamada de área de referência. A área de referência atuou como um comparativo para os níveis radiométricos que foram determinados.

A área de referência situa-se a aproximadamente 4 km da planta Industrial da indústria C, na estrada de acesso ao Aterro Sanitário Oficial da Prefeitura Municipal de Cubatão. Existem várias indústrias ao redor da área de referência, mas sem nenhuma influência direta sobre a qualidade ambiental dessa área. Não há registro de atividades industriais passadas na área de referência. A Figura 2.4 apresenta a localização das indústrias A e C e da área de referência, em Cubatão/SP. A Figura 2.5 apresenta as pilhas de fosfogesso estocadas a céu aberto, nas indústrias A e C.



Figura 2.4 Localização da indústria A e indústria C, das indústrias instaladas próximas e da área de referência (♦), na cidade de Cubatão/SP (CETESB, 1978).

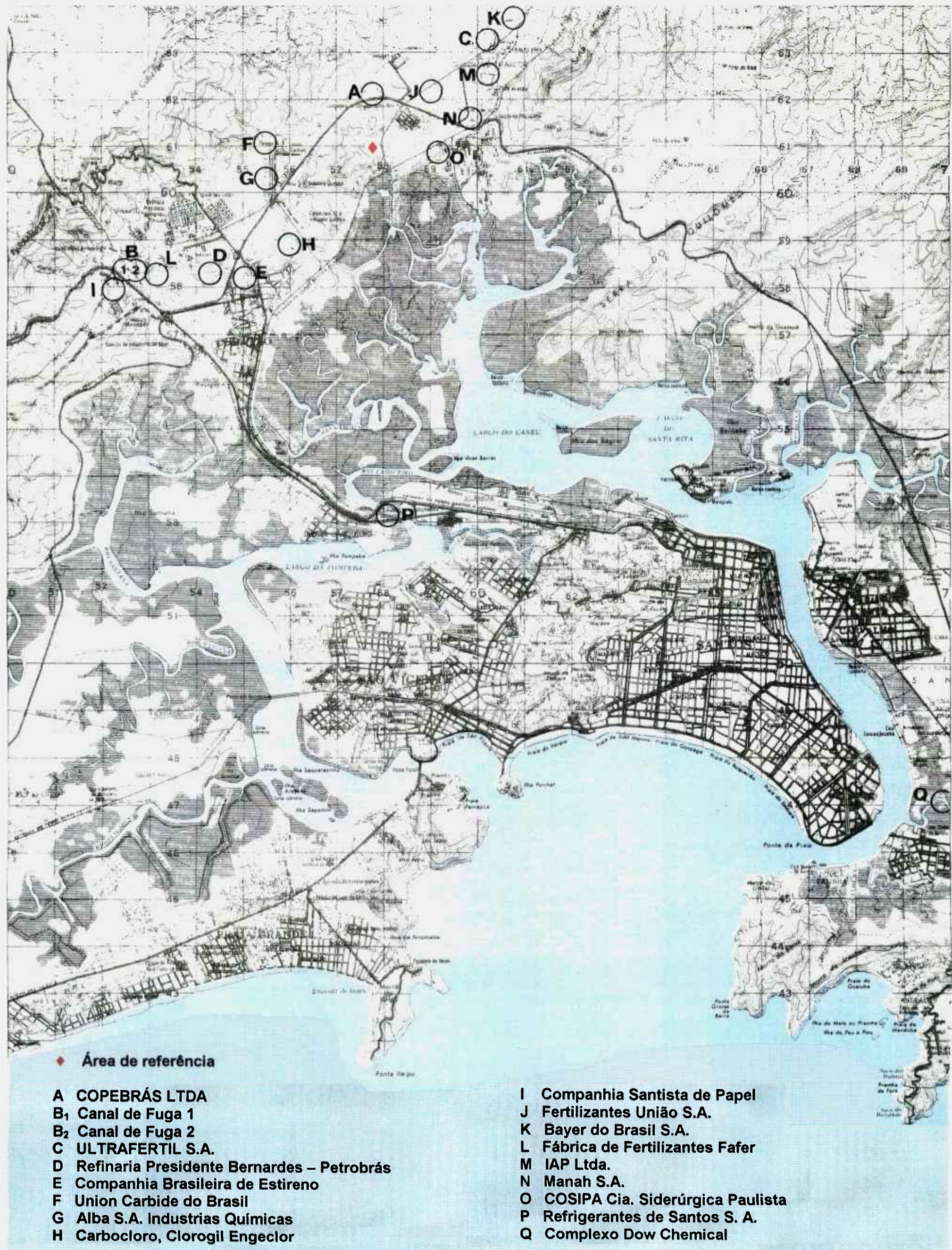


Figura 2.4 Localização da indústria A e indústria C, das indústrias instaladas próximas e da área de referência (♦), na cidade de Cubatão/SP (CETESB, 1978).



Figura 2.5 Pilhas de fosfogesso estocadas ao ar livre, nas indústrias A e C em Cubatão/SP

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem das pilhas de fosfogesso

A idéia deste trabalho teve sua origem em uma parceria realizada entre o Departamento de Radiometria Ambiental do IPEN e a CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, regulamentada pelo Convênio de mútua cooperação técnico-científica, acordo número CETESB 0048/99 - CNEN-IPEN/SP 01036000351/99-15, firmado em janeiro de 1999 (CETESB-IPEN, 1999).

Dentro deste acordo ficou estabelecido que à CETESB caberia a responsabilidade pela amostragem das pilhas de fosfogesso das indústrias A e C. Ao IPEN coube a caracterização radiológica das mesmas amostras, pela determinação dos radioisótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra .

A amostragem em pilhas ou montes de rejeitos sólidos se faz pela introdução dos amostradores em diagonal, para a retirada de amostras centrais, que seriam as mais representativas. A regulamentação que recomenda esta técnica é a Norma Brasileira NBR-ABNT 10007, "Amostragem de resíduos – procedimento", da Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR-ABNT, 1987).

Entretanto, devido à dimensão física das pilhas de fosfogesso na região de Cubatão, com ocupação em grande área superficial de terrenos e altura elevada, os pesquisadores da CETESB estabeleceram um plano de amostragem específico para o cenário em estudo, que fosse ao mesmo tempo viável e o mais representativo possível das pilhas de fosfogesso. O plano de amostragem encontra-se descrito detalhadamente por Borges e Domingues (2001) e Domingues e col. (no prelo).

Para a amostragem foram padronizadas perfurações em perfis de 2,5 m de profundidade, exceto nos casos em que a compactação do material não permitiu. A amostra foi aceita a partir da profundidade de 1m, sendo o restante descartado. As amostras foram retiradas dos barriletes com deformação das mesmas e após homogeneização, uma parte foi retirada como contra-prova e entregue às indústrias. A cada campanha de amostragem, os pontos foram identificados com estacas de madeira e a localização geográfica dos mesmos foi elaborada por equipamento GPS diferencial "Global Positioning System", marca Trimble. A localização foi registrada em coordenadas UTM ("Universal Transverse Mercator" - coordenadas em projeção plana), sistema que projeta secções globais em uma superfície plana, para medir a posição em zonas específicas.

As pilhas de fosfogesso, estocadas ao ar livre, estão sujeitas à ação dos mecanismos geofísicos e meteorológicos do local. As águas presentes nas camadas da litosfera apresentam características qualitativas relacionadas com as estruturas geológicas por onde circulam, e também são susceptíveis a contaminações por fontes externas de poluição.

A localização de uma estação de amostragem (poço ou piezômetro) é definida em função dos objetivos do programa de monitoração. No presente trabalho, a colheita das águas em poços próximos às pilhas permitiu avaliar as tendências do comportamento dos radionuclídeos, identificando possíveis alterações no tempo ou no espaço, bem como o monitoramento das pilhas como uma fonte poluidora, que pode influenciar a superfície potenciométrica das águas na litosfera que os poços de monitoração representam.

As amostras de águas foram colhidas em poços existentes nas imediações das pilhas, sendo identificadas pelo código MW. A obtenção de amostras representativas de águas subterrâneas é uma tarefa de grande complexidade. Quando um poço se encontra em repouso, parte da coluna líquida contém água estagnada e parte contém água que se renova através de fluxo subterrâneo. Quando um poço é colocado em operação, a primeira água não representa a água do aquífero.

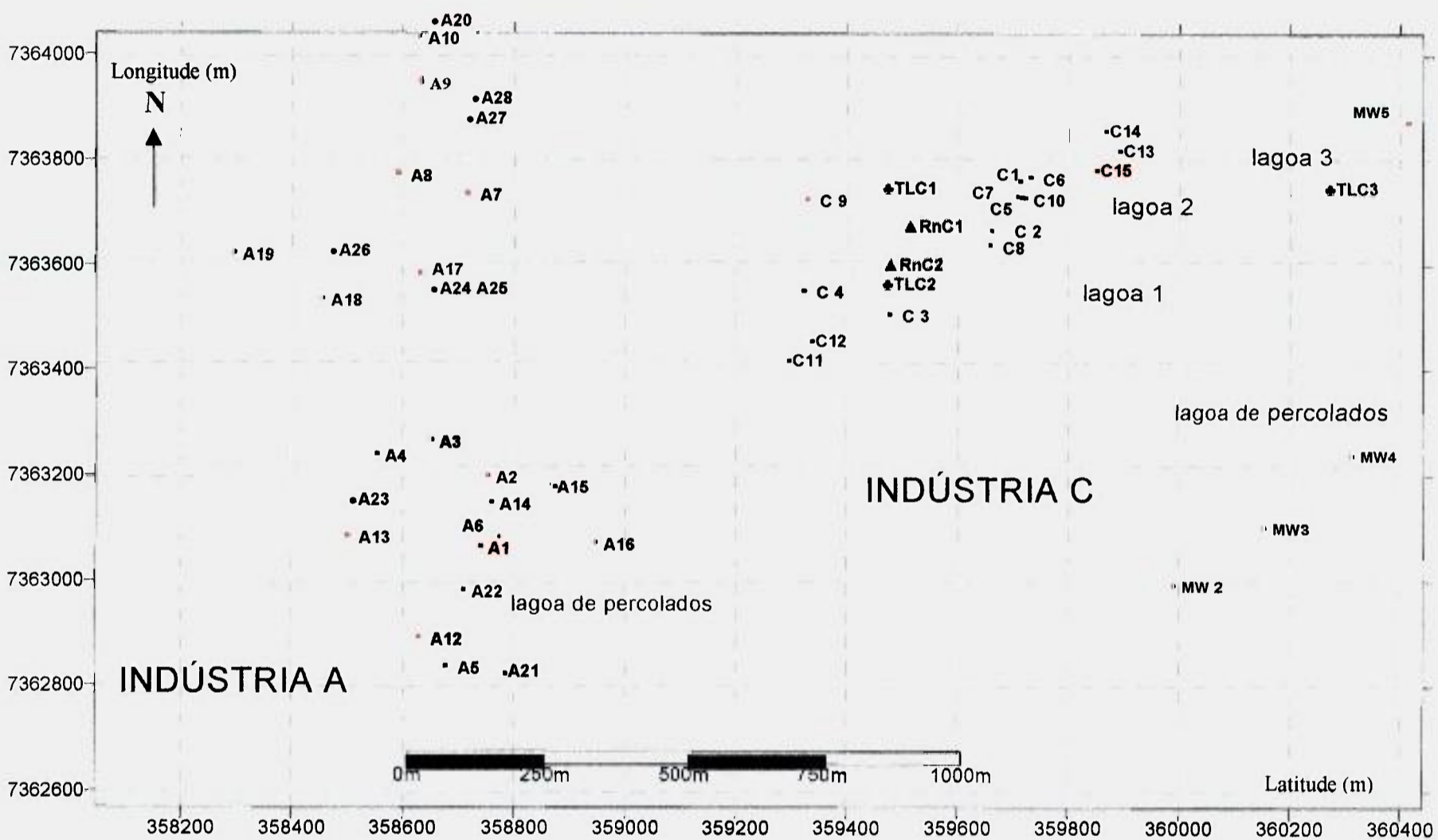
Portanto, antes da retirada da amostra, a água do poço foi esgotada, em quantidade que correspondeu ao triplo do seu volume. A amostragem aquosa foi executada 24 horas após o esgotamento do poço. Este método de amostragem adotado é recomendado pelo Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água (CETESB-SEMA, 1987) e pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", (APHA-AWWA-WEF, 1997).

A Figura 3.1 apresenta a localização dos pontos de amostragem nas pilhas de fosfogesso das indústrias A e C, das amostras de fosfogesso, das amostras de água dos poços de monitoramento próximos às pilhas, da concentração do ^{222}Rn e dos seus produtos de decaimento no ar e da medida de exposição por dosimetria termoluminescente (TL).

O mapa de localização dos pontos de amostragem da Figura 3.1 foi elaborado pelo Laboratório de Geofísica Aplicada, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT (Domingues e col., no prelo). Na Figura 3.1, a notação C_i significa ponto i de amostragem de fosfogesso da indústria C. O termo A_i significa ponto i de amostragem de fosfogesso na indústria A. A sigla MW_i representa o poço i de monitoração das águas.

A notação RnC_i representa os pontos de amostragem do ^{222}Rn e seus produtos de decaimento no ar sobre as pilhas de fosfogesso, com posterior medida da concentração. A notação TLC_i corresponde à localização dos pontos de instalação dos dosímetros termoluminescentes, a designação i corresponde ao número de identificação. Estas amostragens foram elaboradas na indústria C. Tanto a amostragem de ^{222}Rn e seus produtos de decaimento, quanto as medidas, foram executadas pelo Departamento de Radiometria Ambiental.

Os dosímetros termoluminescentes (TL) foram instalados nas pilhas de fosfogesso da indústria C para a medida indireta da exposição externa à radiação gama, proveniente da crosta terrestre e da atmosfera. A exposição à radiação externa, monitorada por dosímetros termoluminescentes, foi obtida em relação a um dosímetro de referência, instalado no cofre da indústria C. Este dosímetro referência acompanhou os dosímetros de monitoração durante o transporte e a instalação.



A_i : Fosfogesso da indústria A; C_i : Fosfogesso da indústria C; MW_i : Poços de monitoração; RnC_i : ²²²Rn e prod de decaimento no ar; TLC_i : Dosimetria termoluminescente

Figura 3.1 Localização dos pontos de amostragem na área das pilhas, nas indústrias A e C. Coordenadas UTM/WGS 84, zona 23, Sul (Borges e Domingues, 2001; Domingues e col. "no preto").

Na região de referência foram colhidas amostras de solo, águas de poços de monitoração para quantificação da radioatividade natural. Nas amostras de solo foi determinada também a concentração dos elementos químicos por análise por ativação com nêutrons instrumental. Foram instalados dosímetros TL e foi medida também a concentração de ^{222}Rn e seus produtos de decaimento no ar. A amostragem nesta região foi efetuada pelos pesquisadores do Departamento de Radiometria Ambiental. Na amostragem das águas dos poços de monitoração adotou-se o método descrito pela APHA-AWWA-WEF (1997).

Na amostragem do solo empregou-se a técnica recomendada pela Agência Internacional de Energia Atômica, IAEA (1989). A Tabela 3.1 apresenta a profundidade total dos poços de monitoração, nas pilhas de fosfogesso e na área de referência.

Tabela 3.1 Poços de monitoração para colheita de amostras de águas.

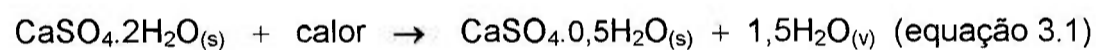
Poço	Profundidade (m)
Área das pilhas	
MW2	2,93
MW3	3,60
MW4	4,63
MW5	3,62
Área de referência	
PM2	3,7
PM3	3,3

3.2 Pré-tratamento das amostras

As amostras de fosfogesso foram submetidas inicialmente à secagem em temperatura de 75 °C e homogeneizadas em malha de 9 mesh (2 mm). Após quarteamento as amostras de fosfogesso foram divididas entre o IPEN e a CETESB para análise. Neste trabalho, as amostras foram submetidas ao pré-tratamento físico que envolveu secagem, cominuição em moinho com jarra e bolas de porcelana e homogeneização granulométrica a 200 mesh (0,074 mm) em sistema vibratório com peneiras em série.

Uma vez que a molécula de água é encontrada na estrutura do fosfogesso como forma livre ou água de hidratação molecular, alguns cuidados devem ser tomados na escolha do método de secagem das amostras antes das análises. A remoção completa da água intersticial pela secagem das amostras ao ar, sob temperatura ambiente é muito difícil devido à influência da umidade do ar. O fosfogesso recém-produzido não é facilmente secado e homogeneizado devido às propriedades higroscópicas das soluções usadas no processo, em particular do ácido sulfúrico.

No fosfogesso, ou gesso químico, os graus de hidratação presentes em maior quantidade correspondem às formas bihidratada e hemihidratada do sulfato de cálcio. A operação de secagem deve preservar os diferentes graus de hidratação do material. Em uma secagem da amostra a 105°C, até peso constante, haveria a perda da água intersticial e grande risco da redução das formas bihidratadas para hemihidratadas, ocasionando a decomposição parcial da amostra. Isto geraria uma diferença em massa de aproximadamente 16%, devido à mudança do grau de hidratação de 2:1/2, como pode ser observado na estequiometria da equação abaixo (Domtar, 1991).



Paes (2001) determinou o grau de hidratação do fosfogesso nacional, das quatro principais procedências, pela análise de difração de raios X e verificou que o fosfogesso de procedência D é hemihidrato, os de procedências A, B e C são bihidratados.

Alguns autores citam a secagem do fosfogesso a 100°C (Silva e col., 1997), onde as amostras foram secadas, homogeneizadas e quarteadas seguindo procedimentos da norma Amostragem de Minério Nuclear, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR-ABNT, 1990).

Segundo Rutherford e col. (1994), o conteúdo de água livre no fosfogesso é totalmente eliminado em secagem a 65°C por cinco horas. O autor citou que tal método pode resultar na perda parcial das águas de hidratação molecular. Como a secagem sob temperatura mais baixa pode consumir muito tempo, Averitt e

Gliksman (1990), recomendaram secagem a 50°C, por cinco horas, sob vácuo. Domtar (1991) apresenta procedimento de secagem em temperatura de $40 \pm 3^\circ\text{C}$, por 3 horas, para pequenas quantidades de amostra. Em ambos os casos, os autores não citam a perda da água de cristalização.

O trabalho de Hull e Burnett (1996) sugere que, mesmo temperaturas baixas, como 35°C, por tempo prolongado, podem converter parcialmente, um percentual de fosfogesso bihidrato em hemihidrato, o que foi confirmado por difração de raios X. Nesse caso, as amostras foram secadas ao ar, sob condições atmosféricas ambientais, até a redução da umidade para permitir uma moagem preliminar a granulometria de 32 mesh (0,50 mm). Após a secagem até massa constante num dessecador à vácuo, à temperatura ambiente, as amostras foram moídas para granulometria inferior a 60 mesh (0,25 mm).

No presente trabalho, adotou-se a secagem a 45°C, por 12 horas. Neste procedimento foi conservado o grau de hidratação original do sulfato de cálcio, alcançado na cristalização de cada produto. Houve apenas a eliminação da água intersticial e residual, comprovado pelo ensaio de difração de raios X.

Após a secagem as amostras de fosfogesso sofreram cominuição mecânica em moinho com jarra e bolas de porcelana e classificação granulométrica em malha de 200 mesh (0,074 mm).

As amostras de solo foram submetidas à secagem a 105°C até peso constante. Após a secagem as amostras de solo foram homogeneizadas e quarteadas, sofreram moagem mecânica em moinho de bolas e homogeneização granulométrica em malha de 200 mesh (0,074 mm).

No final do pré tratamento, as amostras de solo e fosfogesso foram estocadas em dessecador à vácuo, em temperatura ambiente, para emprego na análise por ativação com nêutrons.

As amostras de água foram concentradas por evaporação em chapa aquecedora, com fatores de concentração de 5:1 e 10:1, dependendo do volume colhido.

Alíquotas de 100 ml de fosfogesso, solo e águas pré tratadas foram dispostas em geometria adequada à espectrometria gama.

3.3 Caracterização química da pilha

A caracterização química das amostras de fosfogesso e solo foi feita utilizando-se a análise instrumental por ativação com nêutrons, que consiste no bombardeamento das amostras, seguida da medida da radioatividade induzida. O método baseia-se na 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 radionuclídeo formado. A reação nuclear (n, γ) é a mais comumente empregada em análise por ativação, possibilitando discriminar as energias emitidas nas transições gama dos radioisótopos formados na irradiação.

Como a intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do radionuclídeo formado na amostra e cada radioisótopo, produzido na ativação, possui características próprias de emissão (meia vida, energia), é possível efetuar determinações ao se empregar padrões certificados e comparar as áreas das transições gama, induzidas na amostra e no padrão. Esta análise é multielementar não destrutiva e possibilita a determinação simultânea de até 40 elementos em uma mesma análise (Machado Junior e col., 1998; Gonçalves e col., 1999).

Neste trabalho empregou-se a análise instrumental por ativação com nêutrons comparativa (AANI). O procedimento experimental compreendeu a irradiação das amostras pré-tratadas e dos padrões nas mesmas condições. Na irradiação, as massas empregadas para os padrões e as amostras variaram em $100 \text{ mg} < m < 120 \text{ mg}$. Estas massas foram pesadas e acondicionadas em invólucros de polietileno, os quais posteriormente foram dispostos em recipientes de alumínio para irradiação, obedecendo à mesma geometria.

O procedimento foi empregado para a determinação dos elementos: Ba, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, Ta, U e Yb. A Tabela 3.2 apresenta a reação (n, γ) dos 18 elementos químicos que foram quantificados

neste trabalho, o radioisótopo determinado, sua meia-vida e energia da transição gama adotada no cálculo das concentrações.

Tabela 3.2 Concentração dos padrões utilizados ($\mu\text{g g}^{-1}$), radioisótopo formado na ativação e energia (keV) da transição gama adotada.

Elemento	CRPG-ANRT	AIEA	Nuclídeo	E (keV)
	IWG-GIT AC-E ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Soil 7 ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
Ba	55 ± 5	159	¹³¹ Ba	496
Ce	154 ± 4,7	61 ± 7	¹⁴¹ Ce	145
Co	0,2 ± 0,1	8,9 ± 0,9	⁶⁰ Co	1173 e 1332
Cr	3,4 ± 1,2	60 ± 13	⁵⁷ Cr	320
Eu	2 ± 0,09	1 ± 0,2	¹⁵² Eu	121 e 344
Fe	17710 ± 140	2,57	⁵⁹ Fe	1099 - 1291,6
Hf	27,9 ± 1,4	5,1 ± 0,4	¹⁸¹ Hf	482,2
La	59 ± 2	28 ± 1	¹⁴⁰ La	238 - 1596,2
Lu	2,45 ± 0,11	0,3	¹⁷⁷ Lu	208,4
Nd	92 ± 6	30 ± 6	¹⁷⁴ Nd	91,1 - 531,01
Sb	0,4 ± 0,08	1,7 ± 0,2	¹²² Sb	564 - 692
Sc	0,11 ± 0,05	8,3 ± 0,1	¹²⁴ Sc	889
Sm	24,2 ± 0,8	5,1 ± 0,3	¹⁵³ Sm	103,2
Ta	6,4 ± 0,3	0,8 ± 0,2	¹⁸² Ta	1221 - 1231
Tb	4,8 ± 0,2	0,6 ± 0,2	¹⁶⁰ Tb	879,4
Th	18,5 ± 0,7	8,2 ± 1,1	²³³ Pa	312,0
U	4,6 ± 0,46	2,6 ± 0,5	²³⁹ Np	228,2 - 277,6
Yb	17,4 ± 0,5	2,4 ± 0,4	¹⁶⁹ Yb	177,2 - 197,9

Os padrões de referência empregados possuem valores certificados de concentração para os elementos determinados. Na análise comparativa foram empregados os padrões IAEA-Soil7, produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e IWG-GIT Granite AC-E, produzido pelo "Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Association Nationale de la Recherche Technique (CRPG-ANRT)". Os tempos de irradiação, espera e contagem foram definidos considerando-se os objetivos da análise e os tipos de matrizes.

Empregaram-se também padrões de U e Th, preparados a partir de uma solução padronizada, para investigar a influência dos produtos de fissão do U

(principalmente o Ba, La, Ce, Nd e Sm) na análise por ativação com nêutrons e para correção dos resultados de urânio e tório nas amostras.

As irradiações foram realizadas por um período de 8 horas, no reator nuclear de pesquisa IEA-R1, do IPEN, em fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n.s⁻¹.cm⁻². Após irradiação, as amostras e os padrões correspondentes foram acondicionados separadamente em suporte metálico e transportados ao Laboratório de Radiometria Ambiental.

As amostras e os padrões foram independentemente analisados por espectrometria gama em duas ocasiões, em intervalos de 7 dias e de 14 dias após a irradiação. O tempo de contagem adotado foi de 3600 segundos.

Na espectrometria gama das amostras e padrões irradiados empregou-se um espectrômetro gama de germânio hiperpuro, HPGe, *Intertechnique*, modelo EGPC, ligado à eletrônica associada, com 25 % de eficiência relativa e resolução de 2,3 keV para o pico de 1332 keV do ⁶⁰Co, com 4096 canais. O programa Maestro foi utilizado para efetuar a aquisição e gravação de dados obtidos na medida por espectrometria gama. Os espectros foram analisados empregando o programa Omnigam, sendo calculadas as áreas e incerteza sob os fotopicos de interesse. A espectrometria gama será discutida detalhadamente no item 3.4.

Para o cálculo da massa utilizou-se a seguinte expressão:

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

Onde:

- C_a^i : Concentração do elemento i na amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$);
 C_p^i : Concentração do elemento i no padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$);
 A_a^i : Área do elemento i na amostra (cps);
 A_p^i : Área do elemento i no padrão (cps);
 m_a, m_p : Massa da amostra (mg), massa do padrão (mg), respectivamente;
 λ : Constante de decaimento do radioisótopo;
 t_a e t_p : Tempo de espera entre as contagens da amostra e padrão, respectivamente (minutos).

3.4 Caracterização radioativa da pilha

A caracterização radioativa das amostras de fosfogesso, solo e água foi feita utilizando-se a espectrometria gama.

Em linhas gerais, a espectrometria gama pode ser entendida como um processo baseado na interação da radiação gama emitida pela amostra com o detector, possibilitando a discriminação qualitativa e quantitativa dos radioisótopos presentes em matrizes complexas. Uma grande vantagem da espectrometria gama é a facilidade de medir a amostra de forma direta e não-destrutiva. A sua rapidez está inicialmente relacionada à concentração, características dos radionuclídeos de interesse e características da matriz. Um sistema genérico de detecção e aquisição de dados, por espectrometria gama de alta resolução, está simplificado na Figura 3.2.

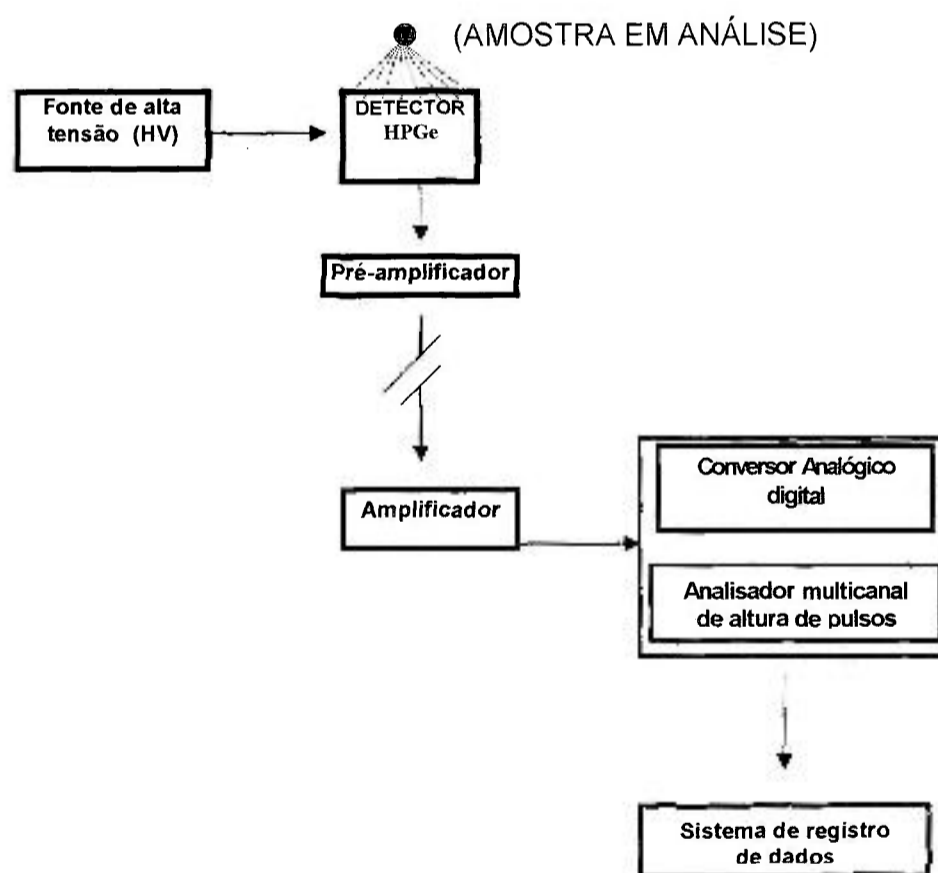


Figura 3.2. Fluxograma genérico do sistema de espectrometria gama.

O sistema de detecção empregado na caracterização radioativa das amostras foi composto por um detector coaxial de germânio hiperpuro, HPGe, modelo EGNC 150-190-R, marca Eurisys Measures, para baixa energia e baixa radiação de fundo, com eficiência relativa de 15% e resolução de 1,8 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co , 4096 canais. O detector foi calibrado em eficiência utilizando-se padrões preparados a partir de soluções certificadas Amersham e amostra de solo EPA-Soil.

Em amostras pré tratadas, os radionuclídeos presentes não apresentam equilíbrio entre os produtos de decaimento das séries naturais. As amostras de fosfogesso, solo e água colhidas e pré tratadas segundo o procedimento descrito nos itens 3.1 e 3.2 foram pesadas e dispostas em frasco de polietileno com capacidade de 100 ml. Após selagem hermética foram mantidas em repouso por 30 dias, para assegurar a obtenção do equilíbrio radioativo das séries naturais, principalmente entre ^{226}Ra e ^{228}Ra e os seus produtos de decaimento de meia-vida curta. As amostras foram então submetidas à espectrometria gama direta.

A concentração de atividade do ^{226}Ra foi determinada em função das atividades médias dos três fotopicos separados dos seus nuclídeos filhos: ^{214}Pb em 295,21 keV e 351,93 keV; e ^{214}Bi em 609,32 keV. A quantificação do ^{210}Pb foi feita pela medida da intensidade do fotopico de 46,54 keV. O conteúdo de ^{228}Ra foi determinado pela medida das intensidades dos fotopicos de 911,07 e 968,90 keV do ^{228}Ac . O ^{40}K foi determinado pela transição gama de 1460,83 keV. As energias gama e intensidades utilizadas são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Energias gama e intensidades dos radionuclídeos analisados.

Nuclídeo	Energia gama (keV)	Intensidade (%)
^{214}Pb	295,21	18,7
	351,93	35,8
^{214}Bi	609,32	45
^{228}Ac	911,07	27,8
	968,90	16,7
^{40}K	1460,83	10,7
^{210}Pb	46,54	4,1

Foi adotado tempo de contagem de 60.000 segundos. O programa InterWinner foi utilizado para efetuar a aquisição e gravação dos dados obtidos na medida de amostras por espectrometria gama. Os espectros obtidos foram analisados empregando o programa de computador WinnerGamma, da plataforma InterWinner de Eurisys Mesures.

A concentração de cada radionuclídeo de interesse na amostra, a partir de uma dada transição gama associada, está relacionada à área líquida sob o pico de absorção total, presente no espectro gama, pela expressão:

$$C = \frac{P}{Ef \cdot t \cdot I \cdot Q} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde:

- C : Concentração do radionuclídeo na amostra (Bq L⁻¹ para Q dado em L ou Bq kg⁻¹ para Q dado em kg)
- P : Área líquida do pico correspondente à transição gama, (cps);
- Ef : Eficiência de contagem para a energia da transição gama (cps/dps);
- t : Tempo útil de medida (s);
- I : Probabilidade de emissão por desintegração por energia gama (%);
- Q : Quantidade de amostra analisada (L ou kg).

Na quantificação do ²¹⁰Pb foi aplicado cálculo para correção de auto-absorção, uma vez que a atenuação da radiação gama de baixas energias é altamente dependente da densidade e da composição química das amostras. No cálculo da auto-absorção para a transição gama de 46,54 keV utilizou-se a equação desenvolvida por Cutshal (1983).

Nesta correção foi empregada uma fonte sólida calibrada, número 01500, com atividade de 2,5 Bq de ²¹⁰Pb, com data de referência de 18/02/2000, fornecida pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). Na medida a fonte foi disposta externamente em um arranjo colimador, disposto no topo da amostra.

O fator de auto-absorção foi calculado pela equação a seguir:

$$A/O = \frac{\ln(T/I)}{(T/I - 1)} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde:

- O : Taxa de contagem da amostra atenuada;
 A : Taxa de contagem real da amostra;
 T e I : Intensidades da radiação gama transmitidas através da amostra e do padrão, respectivamente.

A intensidade do feixe atenuado (*T*) foi definida como a diferença entre a taxa de contagem de cada amostra, com e sem a fonte externa de ²¹⁰Pb centralizada no topo da amostra.

A intensidade *I* foi determinada como a diferença entre a medida da amostra empregada no cálculo da eficiência, obedecendo à mesma geometria empregada para a amostra, com e sem a fonte externa de ²¹⁰Pb, no topo da amostra.

A razão (*A/O*) representa assim, como cada amostra se compara ao padrão de eficiência, em auto-absorção. A concentração real de ²¹⁰Pb foi então obtida multiplicando-se a concentração não corrigida, pelo fator de auto-absorção relativa calculado na equação 3.4.

A sensibilidade da espectrometria gama, para uma determinada transição gama, é representada pela atividade mínima detectável, AMD, de acordo com a equação.

$$AMD = 4,66 \frac{\sqrt{F}}{Ef \cdot t \cdot I} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde:

- AMD : atividade mínima detectável (Bq);
 F : área das contagens da radiação de fundo, (cps);
 Ef : eficiência de contagem para a energia da transição gama;
 t : tempo útil de medida (s);

I : probabilidade de emissão por desintegração, para a transição gama considerada;

4,66 : número que expressa o grau de confiança associado, 68%.

Os dosímetros termoluminescentes (TL) são cristais inorgânicos. Neste estudo foram empregados os cristais de LiF, que inicialmente se encontram em estado de não excitação. Quando expostos à radiação apresentam um estado de excitação, pois na interação é criado um par elétron-vacância, que permanece aprisionado na rede cristalina, persistindo indefinidamente como um estado de excitação induzido pela radiação. Após a irradiação, os dosímetros foram submetidos a tratamento térmico, no qual esses pares se recombinam e emitem um fóton de luz. A partir da medida da intensidade da luz emitida foi possível conhecer a quantidade de radiação que atingiu o dosímetro (Knoll, 1989).

Os dosímetros TL foram instalados em suporte de cloreto de polivinila (PVC), com altura de 1,0 m a partir do solo e foram expostos por períodos contínuos de seis meses.

A emanção do radônio no fosfogesso é contínua e a sua taxa de exalação está relacionada à densidade da matriz, à porosidade, e ao comprimento de difusão do radônio no material. A amostragem de ^{222}Rn , e os seus produtos de decaimento no ar, foi feita seguindo o método de Kusnetz, 1956, modificado. Para isso, utilizou-se uma bomba de sucção com vazão média ajustada em 2 L min^{-1} , onde foram acoplados um filtro de fibra de vidro do tipo Millipore, para a retenção dos filhos do ^{222}Rn e uma célula cintiladora (célula de Lucas) revestida com ZnS(Ag), para detecção do gás ^{222}Rn .

A amostragem foi executada a 1m de altura do solo. O tempo de amostragem foi de 10 minutos. A seguir, após um período de decaimento, que variou de 40 a 90 minutos, fez-se a medida da concentração dos filhos do ^{222}Rn com o detector RDA-200 SCINTREX, previamente calibrado. Após um período de decaimento, que variou de 2 a 3 horas, foi medida a concentração do ^{222}Rn , na célula de Lucas.

3.5 Avaliação do impacto radiológico ambiental das pilhas de fosfogesso

Algumas atividades humanas podem resultar em alterações significativas da concentração e da distribuição dos radionuclídeos nos vários compartimentos do ecossistema. Os exemplos mais importantes desta situação são as instalações que compõem o ciclo do combustível nuclear. Outras atividades antrópicas também podem ocasionar essas modificações no meio ambiente, pelo uso de materiais que contêm elementos radioativos na sua composição. Enquadra-se neste segundo caso, toda a atividade industrial que utiliza minérios contendo urânio e tório associados, entre elas pode-se incluir a produção de ácido fosfórico a partir de rochas fosfáticas.

Até a década de 60, a radiação natural era vista como aquela cujo controle pelo homem era desnecessário, incluindo-se, neste caso, as radiações ionizantes originadas de fontes cósmica e terrestre natural. A exposição total a essas fontes era considerada praticamente constante e equivalente a 1mSv ano^{-1} (UNSCEAR, 1977).

A partir da década de 70, passou a existir uma preocupação cada vez maior com relação às exposições decorrentes da radiação natural, cujas fontes, variações e conseqüente detrimento da população tornaram-se, então, objeto de intensa pesquisa. Inicialmente, o conceito de radiação natural tecnologicamente aumentada, TENORM, era limitado à ocorrência de níveis elevados de radionuclídeos naturais, originados em atividades humanas específicas.

A "International Commission on Radiological Protection", ICRP" (ICRP, 1977) introduziu então, conceitos distintos para "radiação natural normal" e "radiação natural aumentada". Desse modo, toda radiação ionizante de fontes terrestre e cósmica que, aumentada de alguma forma pelo homem, produza incrementos apreciáveis da exposição à radiação, está incluída no segundo caso. A aplicação dos limites de dose se restringiu apenas aos componentes da radiação natural resultantes de atividades antrópicas ou tecnologicamente aumentada.

Em 1982, foi publicada uma extensa revisão sobre as fontes de radiação natural e tecnologicamente aumentada, bem como as doses decorrentes,

alterando-se então o valor médio estimado do equivalente de dose efetiva anual de 1 para 2 mSv (UNSCEAR, 1982). Esse aumento foi atribuído principalmente à dose no pulmão, causada pelos produtos de decaimento do radônio (^{222}Rn) e do torônio (^{220}Rn), ressaltando-se as exposições no interior de residências. Posteriormente, a ICRP (ICRP, 1984) concluiu que a distinção adotada anteriormente não era a mais apropriada, pois não ocorreu modificação da fonte, mas sim uma modificação no estilo de vida do homem.

Em 1985, novas discussões sobre exposições à radiação tecnologicamente modificada e sobre a necessidade de atuação dos órgãos regulamentadores, no sentido de limitar os níveis de radiação natural aumentada, foram realizadas no meio científico (Hamilton, 1985). Nessa ocasião, criou-se o conceito de "exposição voluntária", que diz respeito à parcela das exposições à radiação que pode ser controlada por mudanças adequadas nos hábitos de vida. Dessa forma, poder-se-ia diminuir as exposições aos raios cósmicos, radiação gama, exposição ao radônio e incorporação de outros radionuclídeos, reduzindo o equivalente de dose efetiva aos níveis inferiores a 1mSv ano^{-1} . Exposições acima deste nível poderiam ser consideradas "voluntárias". A partir dessa data, observou-se que em algumas situações as exposições voluntárias eram mais elevadas e atingiam uma parcela maior da população, do que as exposições às fontes artificiais, regulamentadas.

Toda essa questão motivou, em 1990, a Conferência Internacional sobre altos níveis de radiação natural (Sohrabi e col., 1993), e o assunto novamente foi abordado pela ICRP (ICRP, 1991), que revisou a sua recomendação de 1977 (ICRP, 1977). Desse modo, a ICRP (ICRP, 1991) aconselhou que, a partir de 1991 fossem aplicados os limites de dose de 1 mSv ano^{-1} a toda radiação ionizante de fontes terrestre e cósmica, natural ou tecnologicamente aumentada pelo homem, retificando então a necessidade do controle da exposição do homem à radiação natural e à irradiação natural tecnologicamente aumentada, que produzam incrementos de dose significativos.

Desde então, o interesse sobre a exposição à radiação tecnologicamente aumentada voltou-se principalmente para as atividades industriais localizadas, que redistribuem os materiais radioativos naturais da litosfera para a biosfera, tais

como a geração de energia a partir do carvão, gás natural e turfa; mineração e beneficiamento da monazita e o emprego das rochas fosfáticas. Esse assunto tem sido objeto de sucessivas avaliações por parte do "United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation" UNSCEAR (UNSCEAR, 1977; 1982; 1988; 1993).

Neste contexto, a indústria dos compostos fosfáticos pode ser classificada como uma das fontes potenciais de modificações da radioatividade natural, provocada pelas atividades tecnológicas (TENORM). Estas modificações podem ocasionar um aumento da dose devido à radiação natural, pelas suas atividades industriais propriamente ditas, tais como o beneficiamento e a dissolução da rocha, o uso dos fertilizantes e fosfatos industriais e o resíduo sólido contendo radioatividade, o fosfogesso.

A UNSCEAR (1993) faz referência ao valor de 60 homem Sv ano⁻¹, como o equivalente de dose efetiva coletiva, resultante de um ano de liberação de materiais radioativos para a atmosfera, pelas indústrias de fosfato no mundo.

O uso mundial anual de fertilizantes fosfatados, segundo a UNSCEAR (1993), conduz a um equivalente de dose efetiva coletiva estimado em 10000 homem Sv ano⁻¹, que corresponde a um equivalente de dose efetiva "per capita" de aproximadamente 2 µSv ano⁻¹. Este valor de dose individual é inferior ao nível recomendado de 10 µSv ano⁻¹ para controle. Sob este ponto de vista radiológico, é desnecessário qualquer controle ou intervenção na indústria de fosfato.

No Brasil, ainda não existe uma regulamentação relativa às atividades humanas envolvendo fontes naturais de radiação, que contemple a fiscalização de instalações que manuseiam radionuclídeos naturais associados ao resíduo industrial.

A norma experimental da Comissão Nacional de Energia Nuclear, "Licenciamento de instalações radiativas", CNEN-NE-6.02, de outubro de 1984 (CNEN, 1984), estabelece que estão isentas de processo de licenciamento as instalações que envolvam, em qualquer instante: (a) substâncias radioativas com atividade específica inferior a 100 Bq g⁻¹; (b) radionuclídeos cujas atividades totais, dentro de cada classe, não excedam os seguintes valores: classe A, 0,1

mCi ($3,7 \times 10^3$ Bq); classe B, 1 mCi; classe C, 10 mCi e classe D, 100 mCi. Os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{232}Th são considerados classe A, ou seja, sua radiotoxicidade é muito alta.

Outra norma da CNEN, "Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas", CNEN-NE-6.05, publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 17 de dezembro de 1985, estabelece que rejeitos sólidos podem ser eliminados no sistema de coleta de lixo urbano, desde que a sua atividade específica não exceda $7,5 \times 10^4$ Bq kg^{-1} (CNEN, 1985).

A norma experimental da CNEN, "Diretrizes básicas de radioproteção", CNEN-NE-3.01, de 1988, estabelece limites para trabalhadores e o público, decorrente de incrementos de exposição devido às instalações nucleares e radioativas (CNEN, 1988).

Todos os estudos demonstram claramente que a exposição à radiação natural fez parte de algumas atividades humanas. O desenvolvimento tecnológico se, por um lado contribui para a melhoria da qualidade de vida em termos sociais e econômicos, por outro, pode aumentar o risco de exposição à radiação natural. Algumas atividades humanas estão, portanto, diretamente relacionadas com a exposição à radiação.

Assim, é importante conhecer-se a dose e o risco inerente a todas as práticas que envolvem TENORM, para que se possa avaliar conjuntamente o benefício/detrimento advindo da prática e analisar o custo necessário para minimizar o risco.

Em vista do exposto, torna-se evidente a necessidade da avaliação do impacto radiológico ambiental ocasionado pelas pilhas de fosfogesso estocadas a céu aberto, no cenário estudado no presente trabalho. Estes cálculos foram realizados considerando-se as concentrações de atividade dos radionuclídeos de interesse para a estimativa da dose efetiva, devido à irradiação interna e externa. A avaliação do impacto radiológico ambiental foi complementada pelo estudo da extração seqüencial em bancada.

3.5.1 Vias críticas e grupo crítico

Para se avaliar a dose de radiação devem ser estudadas as vias de transferência, as vias críticas e o grupo crítico da população. As principais vias de transferência dos radionuclídeos naturais, das pilhas de fosfogesso para o homem, são a inalação, ingestão e a exposição direta à radiação beta e gama no ar.

Dos radionuclídeos naturais presentes no fosfogesso, aqueles que eventualmente apresentam maior probabilidade de ocorrência nas águas, pelas suas propriedades físicas e químicas, são os isótopos de Ra, Pb e Po. O U não é transferido preferencialmente para o fosfogesso e o Th presente possui solubilização limitada, característica dos actinídeos.

Todos os isótopos de Po possuem meias-vidas consideravelmente curtas, exceto o ^{210}Po ($t_{1/2} = 138$ dias), que é produto de decaimento do ^{210}Pb . Entretanto, partiu-se do pressuposto que o ^{210}Po presente nas pilhas está em equilíbrio com o seu precursor mediato ^{210}Pb , por apresentar uma meia-vida bem menor que a deste radionuclídeo que sustenta o segmento da cadeia.

Existem quatro isótopos naturais de rádio: ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra . Do ponto de vista de proteção radiológica apenas o ^{226}Ra e ^{228}Ra são considerados críticos, em virtude das suas meias-vidas relativamente longas: 1622 anos e 5,7 anos, respectivamente. O ^{226}Ra é emissor de partículas alfa e ^{228}Ra é emissor de partículas beta.

Portanto, para os propósitos deste trabalho, foram considerados críticos para a ingestão de água, os seguintes radionuclídeos: ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb .

Na via de transferência por inalação deve-se considerar todos os radionuclídeos gasosos presentes. Dos radionuclídeos naturais, o único elemento gasoso, que emana do fosfogesso, é o radônio. Todos os isótopos de radônio, membros das três séries radioativas naturais, ^{219}Rn (série do ^{235}U), ^{220}Rn (série do ^{232}Th) e ^{222}Rn (série do ^{238}U) são radioativos e emissores de partículas alfa. As meias-vidas do ^{219}Rn (3,96 s) e do ^{220}Rn (55,6 s) são muito curtas quando

comparadas com a meia-vida de 3,83 dias do ^{222}Rn e portanto, não foram considerados críticos neste estudo.

Além do mais, a dose de radiação alfa por unidade de exposição no aparelho respiratório devido ao ^{220}Rn é 1/3 da dose devido ao ^{222}Rn . Assim, devido às propriedades nucleares dos isótopos de Rn, a medida do ^{222}Rn no ar tornou-se a de principal interesse nesta avaliação de impacto radiológico ambiental.

No cenário estudado o ^{222}Rn entra na atmosfera principalmente pela interface fosfogesso-ar. A concentração atmosférica de radônio nesta interface é governada pela taxa de exalação do ^{222}Rn no fosfogesso e pelos processos de diluição atmosférica, sendo que ambos dependem das condições meteorológicas.

A taxa de transferência de atividade por unidade de área, do material para o ar na interface fosfogesso-ar é chamada de taxa de exalação. Segundo Rutherford e col., (1994) o radônio emana do fosfogesso continuamente, com taxa de exalação relacionada à densidade da matriz, à porosidade, e ao comprimento de difusão do radônio no material.

Na literatura são citados vários valores para a taxa de exalação do ^{222}Rn no fosfogesso. Windham e Horton (1980) citaram a exalação média de $1 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, em duas pilhas ativas da Flórida. Guidry (1990) reportou valores que variaram de $< 0,004 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sobre valas e ao redor das pilhas a $3,6 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no topo das pilhas.

A concentração média de ^{222}Rn na atmosfera global é aproximadamente $3,7 \text{ Bq m}^{-3}$. O nível típico de ^{222}Rn perto do solo, em ambiente aberto, é de aproximadamente 5 Bq m^{-3} (Eichholz, 1987; Michel, 1987).

No presente trabalho a exposição externa à radiação foi considerada pela imersão do indivíduo na nuvem radioativa sobre as pilhas. Esta exposição foi calculada a partir de dados obtidos por dosimetria termoluminescente (TL) e a partir das concentrações de atividade dos radionuclídeos presentes no fosfogesso das pilhas.

Nesta avaliação de impacto radiológico definiu-se como grupo populacional crítico, o indivíduo que supostamente frequenta a pilha de estocagem. As vias estabelecidas como críticas são a inalação de ^{222}Rn e seus produtos de decaimento no ar, a exposição à radiação externa no ar, e a ingestão das águas subterrâneas na área de influência das pilhas.

Na avaliação de impacto radiológico ambiental ocasionado pelas pilhas de fosfogesso, para se estimar as doses de radiação, foram considerados os radioisótopos naturais presentes, que são mais críticos sob o ponto de vista de radioproteção, com significâncias distintas, dependendo da via de exposição considerada.

Foi medida a concentração de ^{222}Rn e seus produtos de decaimento no ar, sobre a pilha de estocagem; foi determinada a concentração de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso da pilha; foi determinada a concentração de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em amostras de água subterrânea na área de influência das pilhas; foi medida a taxa de exposição externa gama no ar por dosimetria termoluminescente. A partir das concentrações determinadas, calculou-se a dose efetiva, à qual o grupo crítico considerado está exposto. O valor de dose calculado foi comparado aos limites estabelecidos pela Norma de Proteção Radiológica vigente no país: norma experimental da CNEN, "Diretrizes básicas de radioproteção", CNEN-NE 3.01 (CNEN, 1988).

3.5.2 Avaliação da dose

3.5.2.1. Cálculo da dose devido à inalação do ar

A dose efetiva comprometida devido à inalação do ar foi calculada usando-se a equação:

$$E = \sum_i C_i \cdot U_i \cdot FD_i \cdot F_o \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde:

- E : dose efetiva comprometida devido à inalação (Sv ano^{-1});
- C_i : concentração do radionuclídeo i no ar (Bq m^{-3});
- U_i : taxa de respiração ($\text{m}^3 \text{ano}^{-1}$);

- FD_i : fator de conversão de dose para inalação, para o radionuclídeo i , em (Sv por Bq.h.m⁻³);
- F_o : fator de ocupação (h ano⁻¹).

3.5.2.2 Cálculo da dose devido à ingestão de água

A dose efetiva comprometida devido à ingestão de água foi calculada usando-se a equação:

$$E = \sum_i C_i \cdot U_G \cdot FD_i \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde:

- E : dose efetiva comprometida devido à ingestão (Sv ano⁻¹);
- C_i : concentração do radionuclídeo i na água (Bq m⁻³);
- U_G : taxa de ingestão de água (m³ ano⁻¹);
- FD_i : fator de conversão de dose para ingestão, para o radionuclídeo i , em (Sv Bq⁻¹).

3.5.2.3 Cálculo da dose devido à exposição externa decorrente do fosfogesso

A dose efetiva comprometida devido à exposição ao fosfogesso foi calculada usando-se a equação:

$$E = \sum_i C_i \cdot \rho_S \cdot FD_i \cdot U_M \cdot FG \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde:

- E é a dose efetiva (Sv ano⁻¹);
- C_i é a concentração do radionuclídeo i no fosfogesso (Bq kg⁻¹);
- ρ_S é a densidade superficial do fosfogesso (kg m⁻²)
- FD_i é o fator de conversão de dose para superfície plana infinita, para o radionuclídeo i (Sv.h⁻¹ por Bq.m⁻²)
- U_M é o tempo de permanência do indivíduo sobre as pilhas (h ano⁻¹)
- FG é o fator de geometria (adimensional)

3.5.2.4 Cálculo da dose devido à exposição à radiação externa

Efetua-se a transformação de taxa de exposição, que é a grandeza medida pela dosimetria termoluminescente, para taxa de dose efetiva, supondo-se uma equivalência direta entre as unidades respectivas, ou seja, 1 R (Roentgen) \equiv 1 rem (Roentgen equivalente homem) \equiv 0.01 Sv (Sievert).

Na Tabela 3.4 são relacionados os fatores de conversão de dose utilizados para a estimativa das doses efetivas, para cada uma das vias de exposição consideradas e para cada radionuclídeo analisado.

Tabela 3.4 Fatores de conversão de dose, utilizados para a estimativa da dose efetiva anual.

Fatores de conversão de dose		
Radionuclídeo	Ingestão (Sv Bq ⁻¹)	Referência
²²⁶ Ra	2,8x10 ⁻⁷	ICRP (1993b)
²²⁸ Ra	6,6x10 ⁻⁷	ICRP (1993b)
²¹⁰ Pb	7,0x10 ⁻⁷	ICRP (1993b)
Inalação (mSv por Bq.h.m ⁻³)		
²²² Rn	1,7x10 ⁻⁷	ICRP (1993a)
Exposição externa (Sv h ⁻¹ por Bq m ⁻²)		
²²⁶ Ra	4,0x10 ⁻¹²	(Jacob e col. 1988 b)
²²⁸ Ra	2,4x10 ⁻¹¹	(Jacob e col. 1988 a)
²¹⁰ Pb	4,6x10 ⁻¹⁴	(Jacob e col. 1988 a)
⁴⁰ K	3,6x10 ⁻¹²	(Jacob e col. 1988 a)

3.5.3 Lixiviação do ²²⁶Ra e ²¹⁰Pb no fosfógeno por extração sequencial

Na dissolução da rocha fosfática com ácido sulfúrico, para produzir ácido fosfórico, os radionuclídeos presentes sofrem transformações e quebra do equilíbrio secular, interagem com os constituintes do meio e são envolvidos em reações e processos físicos, resultando na sua redistribuição entre as diferentes formas químicas orgânicas ou inorgânicas das fases sólidas-líquidas do processo.

Sob o ponto de vista ambiental, uma questão importante se refere à localização dos radionuclídeos na estrutura cristalina do fosfogesso como material hospedeiro. A questão é se os radionuclídeos encontram-se distribuídos uniformemente na estrutura cristalina do fosfogesso ou se estão contidos em fases químicas distintas. Este questionamento é um problema comum em geoquímica e a sua solução não é tão imediata, exigindo estudos que envolvem a determinação das formas químicas dos vários componentes na matriz. A informação necessária em termos de impacto ambiental não é a quantificação do elemento propriamente dito, mas sim o conhecimento das formas como ele se encontra ligado ou "aprisionado" na estrutura da amostra.

O uso da concentração de atividade total dos radionuclídeos no fosfogesso, como critério de avaliação do efeito potencial da contaminação das águas subterrâneas ou solo, exigiria que todas as formas químicas de um mesmo radionuclídeo apresentassem a mesma disponibilidade para o meio ambiente e causassem o mesmo impacto. Tal afirmação é obviamente incorreta. Na verdade, o radionuclídeo pode estar associado ao fosfogesso em diferentes formas químicas, que apresentam graus de estabilidade distintos. O importante é poder avaliar qual a fração do elemento contaminante que pode ser dissolvida e disponibilizada, pois esta é a fração mais crítica para a vida aquática, vegetal e animal (Kramer, 1991).

Os métodos para determinar a distribuição de um determinado elemento em sedimentos, solos, lamas ou resíduos sólidos são baseados em processos de extração seqüencial. Esses métodos, embora demorados, fornecem informações detalhadas sobre a diferenciação do elemento em estudo nas várias frações geradas na técnica de extração, dados estes que permitem a previsão mais realista sobre: a disponibilidade química e físico-química do elemento em estudo, sua razão de lixiviação, sua mobilidade e transporte e finalmente a fração que pode ser liberada.

Embora vários esquemas de fracionamento e partição da quantidade total de um radionuclídeo tenham sido sugeridos, estes podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo inclui métodos baseados na extração seqüencial de matrizes sólidas com reagentes seletivos. Estes possibilitam uma identificação e

avaliação quantitativa ou qualitativa da associação preferencial dos radionuclídeos com determinadas formas químicas no sólido e com a água intersticial, bem como a sua fração facilmente disponível. Estes procedimentos são similares aos propostos por McLaren e Crawford, (1973) ou Tessier e col., (1979), onde se estudou inicialmente o comportamento de metais, tendo sido aplicado posteriormente para radionuclídeos (Burnett e Hull, 1996).

O segundo grupo é composto por métodos que combinam técnicas, nas quais a matriz sólida é seqüencialmente tratada com soluções químicas com capacidade crescente de substituição ou poder de dissolução: água deionizada (fração solúvel em água), soluções salinas (trocável), ácidos diluídos (fixada) e soluções concentradas de ácidos (persistentemente ligada). O objetivo é separar, da quantidade total dos radionuclídeos presentes, frações individuais que diferem em energia, forma e mecanismos de ligação, avaliando assim a lixiviação dos radionuclídeos, sem considerar a forma química associada. Estes métodos são parcialmente baseados nos procedimentos usados para análise de solos em agroquímica, onde o objetivo é determinar, por analogia, as frações de radioisótopos realmente móveis e facilmente disponíveis, que são as frações solúveis em água e trocável. As frações extraídas por ácidos diluídos são consideradas como potencialmente disponíveis, pois podem ser remobilizadas se as condições solo-clima forem alteradas. As frações potencialmente disponíveis são as que podem ser extraídas por ácidos diluídos e as frações remotamente disponíveis nos estoque de nutrientes dos solos são aquelas fortemente ligadas.

Todas as frações de radioisótopos obtidas "in vitro", usando diferentes reagentes químicos, são definidas operacionalmente e suas quantidades dependem de muitos fatores: reagentes usados, razão sólido-líquido, balanço de massa, condições e duração da dinâmica de tratamento. Os resultados operacionais não podem ser aplicados para uma interpretação quantitativa direta. No entanto, estes resultados podem ser empregados para identificar diferenças relativas no comportamento de vários radioisótopos numa matriz sólida, ou para determinar a influência dos atributos físicos e químicos de uma matriz no comportamento dos radioisótopos no meio ambiente. Os resultados de extração química operacionalizada em bancada fornecem informações qualitativas e quantitativas, que possibilitam prever a disponibilidade ambiental para os

diferentes radioisótopos, presentes na matriz, quando são avaliadas criteriosamente.

Uma técnica de extração seqüencial bem conhecida é a proposta por Tessier e col. (1979) para aplicação em solos, o qual foi elaborado para a obtenção de cinco frações. Förstner e col. (1990) elaboraram uma revisão sobre a aplicação da extração seqüencial aos metais presentes nos resíduos sólidos e lamas. Burnett (1996) modificou o método de Tessier e col. (1979), para determinar a mobilidade do ^{226}Ra e do ^{210}Pb em amostras de fosfogesso, introduzindo uma fração inicial solúvel em água. No procedimento de Burnett e Hull (1996), o fosfogesso foi submetido à ação de seis meios com agressividades químicas variando de ação branda à drástica, que possibilitou a separação das seguintes frações existentes na matriz: solúvel em água, trocável, ligada aos carbonatos, ligada aos óxidos de ferro e de manganês, ligada à matéria orgânica e ligada à fase mineral ou residual.

No presente trabalho, o método adotado para a extração seqüencial foi o de Burnett e Hull (1996) modificado. As modificações feitas no método de Burnett e Hull (1996) referem-se à obtenção da fração residual e ao método empregado para quantificação do ^{226}Ra e ^{210}Pb nas frações. Este estudo teve por objetivo avaliar à qual forma química presente no fosfogesso, o ^{226}Ra e ^{210}Pb estão associados. Os resultados são úteis para uma avaliação potencial da mobilidade destes radionuclídeos no fosfogesso.

O estudo da extração seqüencial "in vitro" foi realizado para amostras de fosfogesso das quatro principais indústrias brasileiras, A, B, C e D.

Este estudo envolveu inicialmente a quantificação do ^{226}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso por espectrometria gama direta, seguido da extração seqüencial do fosfogesso em bancada, em diferentes meios químicos, com a quantificação do ^{226}Ra e ^{210}Pb em cada uma das frações geradas na extração. A quantificação do ^{226}Ra e ^{210}Pb nas frações foi executada por método radioquímico, por ser uma metodologia mais sensível. A quantidade de ^{226}Ra e ^{210}Pb extraída em cada fração foi transformada em percentual da quantidade destes radionuclídeos, inicialmente presentes na amostra.

No fosfogesso da indústria A e nos resíduos de cada fração gerada foram quantificados 18 elementos químicos empregando a análise por ativação com nêutrons. A concentração dos elementos em cada resíduo foi comparada com a concentração destes elementos no fosfogesso, de forma a expressar o resultado em percentual de extração por fração.

O fosfogesso da indústria A e os resíduos 1 a 5 gerados na extração seqüencial foram analisados, empregando o método de difratometria de raios X, para determinar os compostos químicos presentes nos resíduos 1 a 5 da extração seqüencial, que poderiam estar exercendo influência na mobilização do ^{226}Ra e ^{210}Pb , nas seis frações obtidas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X, marca Rigako, modelo multiflex. Os espectros gerados foram analisados quanto à intensidade e ângulo de difração.

Na metodologia de extração, 2,8 g de fosfogesso foram submetidas à separação em frações, por extração em uma seqüência de seis meios químicos distintos, com atuação química diferenciada, variando de ação branda à agressiva. A Figura 3.3 apresenta o diagrama simplificado da seqüência metodológica utilizada. Na obtenção de cada fração, o meio químico, a condição experimental e as operações executadas estão apresentados na Tabela 3.5. Cada ensaio foi realizado em triplicata, para fosfogesso das quatro procedências.

Pode-se classificar as frações de ^{226}Ra e ^{210}Pb obtidas como sendo: disponível quimicamente, as frações solúvel em água e trocável; potencialmente disponível quimicamente, as frações carbonatos, óxidos e orgânicos; indisponível quimicamente, a fração residual, que apresenta ligações químicas fortes, sendo formada por estruturas fortemente estáveis ou resistentes.

Sob análise criteriosa, a classificação acima pode ser usada para fazer previsões sobre o comportamento do ^{226}Ra e ^{210}Pb nas pilhas de fosfogesso, qualitativa e quantitativamente. As frações disponíveis quimicamente correspondem às condições naturais de estocagem e intemperismo, quanto aos fenômenos de drenagem, escoamento e percolação, por analogia seriam consideradas como móveis e facilmente disponíveis ao meio ambiente. As frações potencialmente disponíveis correspondem à ação de águas na presença de altos

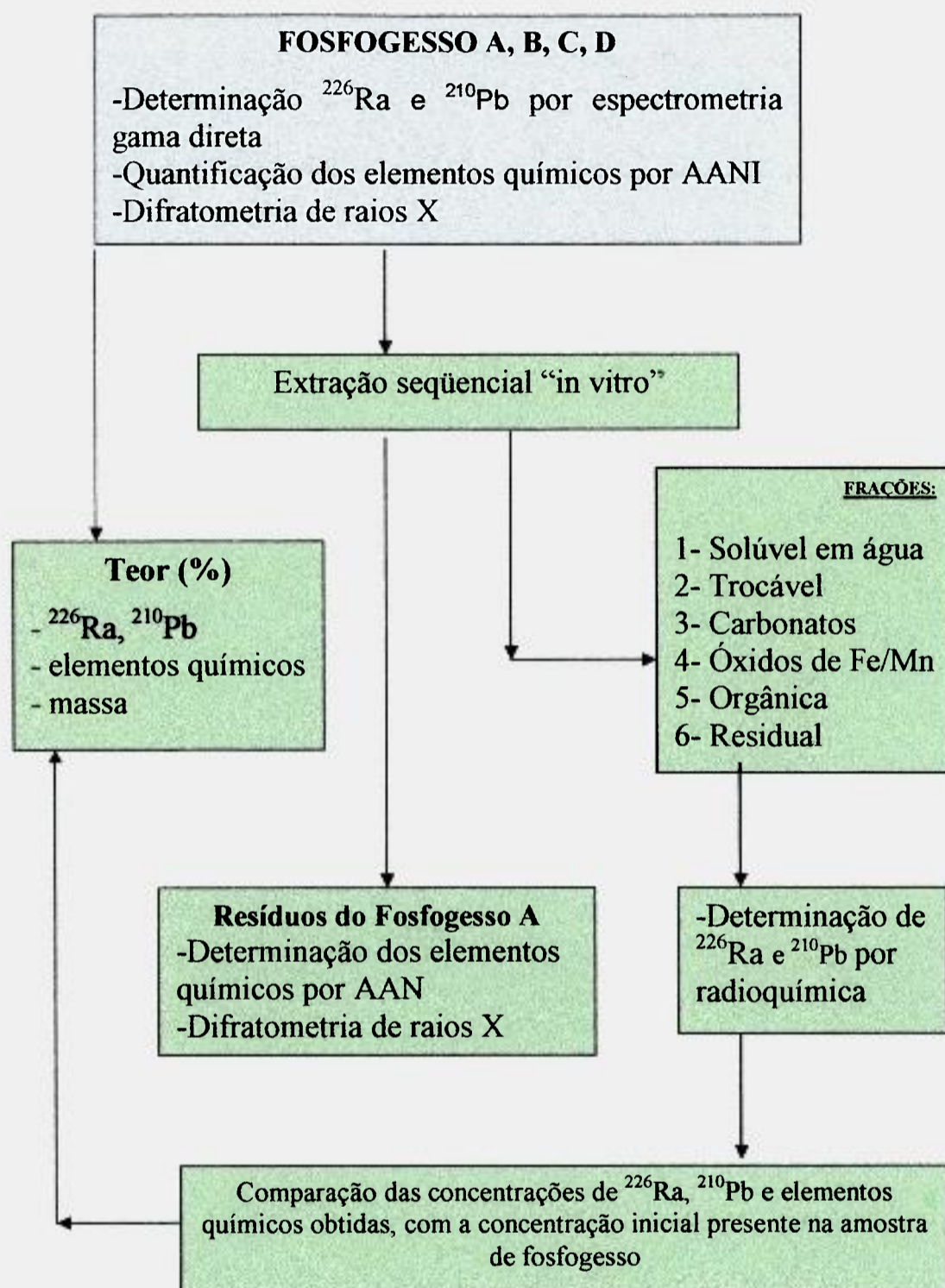


Figura 3.3 Fluxograma do procedimento experimental empregado na extração seqüencial das amostras de fosfogesso em bancada (Burnett e Hull, 1996).

Tabela 3.5 Protocolo para a extração seqüencial da amostra de fosfogesso, segundo adaptação da metodologia empregada por Burnett e Hull (1996).

Número fração	Tratamento químico e operação	Fração
1	Extração à temperatura ambiente. 2,8 g de fosfogesso com 2 L de água desionizada, 48 h sob agitação constante. Decantação. Filtração.	Solúvel
	↓	
2	Extração à temperatura ambiente com 16 mL MgCl ₂ 1 M, por uma hora. Lavagem dupla com água desionizada. Centrifugação. Combinação. Filtração	Trocável
	↓	
3	Extração à temperatura ambiente com 16 mL de acetato de sódio/ácido acético 1 M, (pH 5,0), por uma hora. Lavagem e centrifugação. Combinação e filtração.	Carbonatos
	↓	
4	Extração à (96 ± 3)°C, com 40 mL de NH ₂ OH-HCl 0,04 M em ácido acético 25% (v/v), por 6 horas. Duas vezes. Lavagem e centrifugação. Combinação, filtração	Óxidos de Fe/Mn
	↓	
5	Digestão à (85 ± 2)°C, com 6 mL de HNO ₃ 0,02 M + 10 mL H ₂ O ₂ 30%, em pH 2, por duas horas. Repetir, esfriar, adicionar 6 mL de H ₂ O ₂ , (pH 2) e aquecer até (85 ± 2)°C. Lavagem e centrifugação. Combinação e filtração.	Matéria Orgânica
	↓	
6	Dissolução total do resíduo pela técnica de ataque ácido a quente, em chapa aquecedora.	Residual

teores de gás carbônico e à ação microbológica, poderiam ser mobilizadas da matriz se as condições químicas fosfogesso-clima fossem alteradas. A fração indisponível é relativa às condições acidentais ou anormais que possam ocorrer no meio ambiente, em condições normais pode ser disponibilizada em quantidades desprezíveis.

3.5.3.1 Quantificação de ^{210}Pb e ^{226}Ra nas frações

Para a quantificação dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{210}Pb em cada fração da extração seqüencial, foi adotado o método radioquímico, empregando separação química seguida da medida alfa e beta total, para ^{226}Ra e ^{210}Pb respectivamente, em detector proporcional de fluxo gasoso, modelo Berthold LB 770 (PO LRA 0904, 2002; PO LRA 0905, 2002).

Separou-se inicialmente os filhos do ^{226}Ra por complexação com ácido nitrilo tri-acético (NTA) na faixa de pH 12,5-13,0. A seguir, o ^{226}Ra foi co-precipitado com sulfato de bário na faixa de pH 4,5 - 5,0 em presença de EDTA. O precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ formado foi filtrado à vácuo, utilizando-se papel de filtro Millipore AP20 004700. Determinou-se o rendimento químico gravimetricamente, pela pesagem do precipitado formado a partir da adição de uma solução de carregador de Ba^{2+} (20 mg por amostra). O ^{226}Ra foi medido após 21 dias da precipitação, tempo este necessário para que ^{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. O limite inferior de detecção do ^{226}Ra é de 2,2 mBq L⁻¹.

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

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

Onde:

$A(^{226}\text{Ra})$: atividade de ^{226}Ra (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_{α} : eficiência de contagem alfa total, calculada pelo ^{241}Am (cps dps⁻¹).

Q : quantidade de amostra (L).

fabs : coeficiente de auto-absorção do ^{226}Ra no precipitado de Ba(Ra)SO₄.

$\lambda^{222}\text{Rn}$: 0,181 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 ^{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).

Na solução de separação dos filhos por complexação com NTA na faixa de pH 12,5 a 13,0 foi feita a separação radioquímica do ^{210}Pb . Este procedimento consiste em uma precipitação inicial do chumbo como sulfato, com H₂SO₄ 3M, dissolução do precipitado com NTA em pH básico e uma precipitação final como PbCrO₄, com cromato de sódio 30%. O precipitado obtido contendo ^{210}Pb foi medido após 10 dias da precipitação. O limite inferior de detecção para o ^{210}Pb é de 3,7 mBq L⁻¹

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

$$A(\text{Pb} - 210) = \frac{Rn - Bg}{RQ.EF_{\beta}.Q.(1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{Equação 3.10})$$

Onde:

$A(^{210}\text{Pb})$: atividade de ^{210}Pb (Bq L⁻¹);

Rn : taxa de contagem beta total da amostra (cpm);

Bg : taxa de contagem da radiação de fundo beta total (cpm);

RQ : rendimento químico;

EF_{β} : eficiência de contagem beta total(cps dps⁻¹);

Q : quantidade de amostra (L);

$\lambda^{210}\text{Pb}$: 0,181 d⁻¹;

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

3.6 Análise dos resultados experimentais

3.6.1 Análise de agrupamento

Para estabelecer a similaridade entre os processamentos industriais das quatro indústrias nacionais, estudadas neste trabalho, foi realizada a análise de agrupamento (Bassab e col, 1990; Everitt, 1980; Lebart, 1984) dos resultados obtidos. A análise de agrupamento é utilizada para reunir dados em estruturas significativas, quando não há uma hipótese inicial sobre o modo como se distribuem os itens pesquisados (Bassab e col, 1990; Everitt, 1980).

Este tipo de análise é exploratório. Quando se admite que todas as diferenças podem ser aceitas, o conjunto dos objetos sempre formará um grupo único. Os objetos são agrupados inicialmente por meio das menores não-similaridades do conjunto. Definidos os grupos menores, leva-se em consideração as distâncias entre estes grupos, formando grupos maiores e assim sucessivamente.

O método não estabelece limites para a formação de grupos e a melhor decisão sobre até onde os objetos da análise podem ser agrupados pode ser tomada levando em consideração características conhecidas que não foram incluídas na análise. Portanto, as técnicas de análise de agrupamentos exigem de seus usuários a tomada de uma série de decisões interdependentes, que requerem o conhecimento das propriedades dos diversos algoritmos a disposição. Algumas dessas decisões envolvem conteúdos metodológicos, enquanto outras envolvem características técnicas (Bassab e col, 1990).

A análise de agrupamento foi realizada utilizando o "método da árvore" que consiste em unir objetos em grupos sucessivamente mais amplos usando uma determinada medida de similaridade ou distância (não-similaridade). Os objetos são analisados segundo variáveis selecionadas e as distâncias podem ser baseadas em uma única dimensão (1 variável) ou em dimensões múltiplas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados os resultados analíticos, obtidos na caracterização química e radioativa das pilhas de fosfogesso das indústrias A e C. Serão apresentados os cálculos da dose efetiva, empregados na avaliação do impacto radiológico ambiental, ocasionado pelas pilhas da indústria C. Serão apresentados também os resultados da extração seqüencial em bancada, para o fosfogesso das quatro principais indústrias brasileiras A, B, C e D.

É muito importante se conhecer a composição química e radioativa do fosfogesso produzido nas empresas brasileiras, pois a mobilização das espécies químicas na matriz está intrinsecamente relacionada com a composição química, tanto dos componentes macroscópicos, como dos microscópicos ou daqueles existentes com massa desprezível, como é o caso de muitos radioisótopos. O conhecimento da composição química e radioativa, possibilitou caracterizar as pilhas estocadas a céu aberto.

A caracterização radioativa do fosfogesso, possibilitou também o cálculo da dose no grupo crítico e a avaliação do impacto radiológico ambiental. Possibilitou ainda o entendimento dos fatores que interferem na transferência do ^{226}Ra e do ^{210}Pb , do fosfogesso para seis diferentes meios químicos, no estudo de extração seqüencial da amostra.

A discussão e interpretação dos resultados, obtidos a partir de amostragens "in loco" e medidas, com estudos in "vitro" sobre o comportamento dos radionuclídeos, permitiram a avaliação do impacto radiológico ambiental das pilhas de fosfogesso.

4.1 Caracterização química das pilhas

As indústrias A e C, localizadas em Cubatão-SP, empregam o processo úmido bihidrato e operam há mais de trinta anos. As informações mais relevantes, no histórico da formação das pilhas de fosfogesso da indústria A e C, são que o acúmulo destas pilhas se iniciou junto com a produção no local, mais de 30 anos atrás e que as pilhas são compostas basicamente de fosfogesso bihidrato, sendo que, ao longo do tempo para o fosfogesso, a empresa A sempre empregou o processo de disposição a seco, enquanto a empresa C, utilizou o processo de disposição misto.

Os pontos amostrados nas pilhas da indústria A e C estão identificados pela notação A_i e C_i na Figura 3.1, onde i corresponde ao número de localização. Conforme foi explicado no item 3.3, as amostras colhidas em diferentes locais das pilhas das duas indústrias foram analisadas por ativação com nêutrons instrumental comparativa (AANI), o que permitiu a quantificação de dezoito elementos químicos, em concentrações variadas.

Para a indústria A os resultados de quantificação dos elementos químicos nas pilhas são apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Os valores estão expressos em ($\mu\text{g g}^{-1}$). A notação A_1 até A_{11} , portanto, significa fosfogesso procedente da indústria A, com o respectivo número do ponto amostrado, com numeração contínua de 1 a 11.

Os resultados de quantificação dos elementos nas pilhas de fosfogesso da indústria C, expressos em ($\mu\text{g g}^{-1}$), são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5. A notação C_1 até C_5 significa fosfogesso procedente da indústria C, com o respectivo número do ponto amostrado, de 1 a 5.

Empregando a análise por ativação com nêutrons instrumental comparativa, foi possível também quantificar os elementos químicos no concentrado de rocha empregado na indústria A e na indústria C. As concentrações obtidas no concentrado de rocha de procedência A são apresentadas nas Tabelas 4.1 a 4.3. As concentrações determinadas no concentrado de rocha proveniente da indústria C foram acrescentadas nas

Tabelas 4.4 e 4.5. Nas Tabelas 4.1 a 4.5, o concentrado de rocha está identificado como rocha A ou rocha C, na procedência correspondente.

Os resultados experimentais apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.5, correspondem à concentração do elemento químico medida, com o valor correspondente à propagação do erro associado à determinação.

A análise instrumental por ativação com nêutrons comparativa foi empregada também para quantificar os elementos químicos presentes no solo colhido na área de referência. As concentrações determinadas para o solo da área de referência, foram adicionadas nas Tabelas 4.1 a 4.5.

Nas respectivas tabelas foram apresentados também os valores citados na literatura, para a concentração média dos elementos químicos aqui determinados, no solo (Sposito, 1989) e no folhelho (Krauskopf, 1980). Estas citações foram apresentadas juntamente aos dados experimentais, com o objetivo de facilitar a interpretação conjunta dos resultados.

Para as tabelas 4.1 a 4.5, a notação U refere-se aos três isótopos naturais do urânio: ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , e a notação Th refere-se ao isótopo ^{232}Th .

A concentração dos elementos químicos, determinada no solo da área de referência, de modo geral foi similar aos valores determinados por Sposito (1989) para o solo e aos valores determinados por Krauskopf (1979) para o folhelho.

Neste trabalho, a discussão dos resultados seguiu a recomendação da Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC, 1960), que aconselha o uso do termo "metais de terras raras" (TR) para os elementos lantanídeos (Ce a Lu, inclusive), La, Sc e Y. Embora o Sc seja significativamente diferente das TR no seu comportamento, a sua inclusão na série é justificada pelas suas propriedades químicas. Ele é trivalente, tem tamanho iônico de 0,081 nm, sendo menor do que o último membro da série do lantânio (Lu^{3+} , 0,085 nm).

Tabela 4.1 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria A, no concentrado de rocha A e no solo da área de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	La	Sm	Nd
A1	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^3$	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^3$
A2	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^3$
A3	$(0,8 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^3$
A4	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^3$
A5	$(5,9 \pm 0,3) \times 10$	$(8,9 \pm 0,3) \times 10$	$(7,5 \pm 0,1) \times 10$
A6	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^3$
A7	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^3$
A8	$(0,9 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^3$
A9	$(3,8 \pm 0,2) \times 10$	$(6,7 \pm 0,2) \times 10^0$	$(3,5 \pm 0,4) \times 10$
A10	$(3,6 \pm 0,2) \times 10$	$(6,4 \pm 0,2) \times 10^0$	$(3,0 \pm 0,2) \times 10$
A11	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^2$
rocha A	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^3$	$(0,3 \pm 0,9) \times 10^2$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^3$
SOLO (área referência)	$(6,5 \pm 0,1) \times 10$	$(7,8 \pm 0,4) \times 10^0$	$(5,8 \pm 0,4) \times 10$
SOLO (Sposito, 1989)	$3,7 \times 10$	$6,1 \times 10^0$	$4,6 \times 10$
folhelho (Krauskopf, 1979)	$4,0 \times 10$	$7,0 \times 10^0$	$3,0 \times 10$

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Ce	Tb	Eu
A1	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^3$	$(7,0 \pm 0,6) \times 10^0$	$(3,7 \pm 0,2) \times 10$
A2	$(2,7 \pm 0,1) \times 10^3$	$(9,0 \pm 0,8) \times 10^0$	$(4,1 \pm 0,2) \times 10$
A3	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^3$	$(5,9 \pm 0,3) \times 10^0$	$(4,3 \pm 0,3) \times 10$
A4	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(7,1 \pm 0,2) \times 10^0$	$(4,1 \pm 0,5) \times 10$
A5	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^3$	$(0,7 \pm 0,1) \times 10^0$	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^0$
A6	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^3$	$(7,5 \pm 0,3) \times 10^0$	$(3,9 \pm 0,2) \times 10$
A7	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^3$	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^0$	$(4,1 \pm 0,5) \times 10$
A8	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^3$	$(7,1 \pm 0,4) \times 10^0$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10$
A9	$(8,3 \pm 0,3) \times 10$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(0,9 \pm 0,1) \times 10^0$
A10	$(7,6 \pm 0,3) \times 10$	$(0,7 \pm 0,1) \times 10^0$	$(0,6 \pm 0,1) \times 10^0$
A11	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^3$	$(9,2 \pm 0,5) \times 10^0$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10$
rocha A	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10$	$(6,5 \pm 0,4) \times 10$
SOLO (área referência)	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^2$	$(0,6 \pm 0,1) \times 10^0$	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^0$
SOLO (Sposito, 1989)	$4,9 \times 10$	$0,6 \times 10^0$	$1,9 \times 10^0$
folhelho (Krauskopf, 1979)	$7,0 \times 10$	$1,0 \times 10^0$	$1,4 \times 10^0$

Tabela 4.2 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria A, no concentrado de rocha A e no solo da área de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Lu	Yb	U
A1	$(0,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(6,5 \pm 0,3) \times 10^0$	$(3,2 \pm 0,2) \times 10^0$
A2	$(0,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(4,8 \pm 0,3) \times 10^0$	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^0$
A3	$(0,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^0$	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^0$
A4	$(0,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^0$	$(5,6 \pm 0,4) \times 10^0$
A5	$(0,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^0$	$(4,2 \pm 0,4) \times 10^0$
A6	$(0,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(5,0 \pm 0,2) \times 10^0$	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^0$
A7	$(0,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^0$	$(4,3 \pm 0,1) \times 10^0$
A8	$(0,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^0$	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^0$
A9	$(0,6 \pm 0,1) \times 10^0$	$(3,6 \pm 0,3) \times 10^0$	$(3,2 \pm 0,4) \times 10^0$
A10	$(0,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^0$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^0$
A11	$(0,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^0$	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^0$
rocha A	$(0,6 \pm 0,1) \times 10^0$	$(7,9 \pm 0,4) \times 10^0$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^2$
solo (área referência)	$(0,4 \pm 0,1) \times 10^0$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^0$	$(3,9 \pm 0,3) \times 10^0$
solo (Sposito, 1989)	$0,3 \times 10^0$	$2,3 \times 10^0$	$2,7 \times 10^0$
folhelho (Krauskopf, 1979)	$0,6 \times 10^0$	$3,5 \times 10^0$	$3,5 \times 10^0$

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Hf	Sc	Th
A1	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^0$	$(4,0 \pm 2,0) \times 10^0$	$(7,0 \pm 0,3) \times 10$
A2	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^0$	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^0$	$(7,2 \pm 0,3) \times 10$
A3	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^0$	$(6,2 \pm 0,3) \times 10$
A4	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^0$	$(6,4 \pm 0,2) \times 10$
A5	$(4,5 \pm 0,4) \times 10^0$	$(1,7 \pm 0,8) \times 10$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10$
A6	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(4,0 \pm 2,0) \times 10^0$	$(6,9 \pm 0,3) \times 10$
A7	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^0$	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^0$	$(8,5 \pm 0,2) \times 10$
A8	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(4,0 \pm 2,0) \times 10^0$	$(5,1 \pm 0,2) \times 10$
A9	$(9,0 \pm 1,0) \times 10^0$	$(2,6 \pm 1,2) \times 10$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10$
A10	$(7,0 \pm 1,0) \times 10^0$	$(1,5 \pm 0,7) \times 10$	$(3,7 \pm 0,2) \times 10$
A11	$(8,3 \pm 0,4) \times 10^0$	$(4,0 \pm 2,0) \times 10^0$	$(6,5 \pm 0,3) \times 10$
rocha A	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^0$	$(2,1 \pm 1,0) \times 10$	$(8,9 \pm 0,4) \times 10$
solo (área referência)	$(1,0 \pm 0,1) \times 10$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10$	$(7,0 \pm 1,0) \times 10^0$
solo (Sposito, 1989)	-	-	$9,4 \times 10^0$
folhelho (Krauskopf, 1979)	-	-	$1,2 \times 10$

Tabela 4.3 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria A, no concentrado de rocha A e no solo da área de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Fe	Co	Sb
A1	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^0$	-
A2	$(8,0 \pm 0,3) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^0$	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
A3	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^3$	$(4,9 \pm 0,8) \times 10^0$	$(5,8 \pm 0,5) \times 10^{-1}$
A4	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(3,6 \pm 0,9) \times 10^0$	$(8,3 \pm 0,7) \times 10^{-1}$
A5	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^4$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^0$	$(7,1 \pm 0,8) \times 10^{-1}$
A6	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^3$	$(6,3 \pm 1,1) \times 10^0$	$(8,3 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
A7	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^2$	$(2,2 \pm 0,6) \times 10^0$	$(8,3 \pm 0,6) \times 10^{-1}$
A8	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(0,7 \pm 0,3) \times 10^0$	$(4,4 \pm 0,5) \times 10^{-1}$
A9	$(4,3 \pm 0,1) \times 10^4$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^0$	$(5,6 \pm 0,5) \times 10^{-1}$
A10	$(3,4 \pm 0,1) \times 10^4$	$(0,6 \pm 0,2) \times 10^0$	$(4,1 \pm 0,7) \times 10^{-1}$
A11	$(5,6 \pm 0,2) \times 10^2$	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^0$	$(9,7 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
rocha A	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^3$	$(4,7 \pm 2,9) \times 10^0$	-
solo (área referência)	$(5,3 \pm 0,1) \times 10^3$	$(5,8 \pm 1,4) \times 10^0$	$(6,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
solo (Sposito, 1989)	-	$9,1 \times 10^0$	$0,7 \times 10^0$
folhelho (Krauskopf, 1979)	-	$2,0 \times 10^0$	$1,5 \times 10^0$

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Ba	Cr	Ta
A1	$(1,8 \pm 0,6) \times 10^3$	$(2,4 \pm 1,0) \times 10^0$	$(8,8 \pm 1,1) \times 10^0$
A2	$(1,0 \pm 0,4) \times 10^4$	$(2,2 \pm 0,9) \times 10^0$	$(7,3 \pm 1,4) \times 10^0$
A3	$(7,0 \pm 0,6) \times 10^3$	$(2,2 \pm 0,8) \times 10^0$	$(8,9 \pm 0,9) \times 10^0$
A4	$(8,2 \pm 0,7) \times 10^3$	$(2,6 \pm 0,7) \times 10^0$	$(7,2 \pm 0,3) \times 10^0$
A5	$(6,8 \pm 0,7) \times 10^2$	$(3,9 \pm 1,4) \times 10^0$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^0$
A6	$(5,0 \pm 0,5) \times 10^3$	$(2,8 \pm 1,0) \times 10^0$	$(9,0 \pm 1,0) \times 10^0$
A7	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,9 \pm 0,7) \times 10^0$	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^0$
A8	$(7,6 \pm 0,7) \times 10^3$	$(1,7 \pm 0,6) \times 10^2$	-
A9	$(4,3 \pm 0,4) \times 10^2$	$(4,2 \pm 1,5) \times 10^0$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^0$
A10	$(3,0 \pm 0,3) \times 10^2$	$(2,7 \pm 1,0) \times 10^0$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^0$
A11	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,9 \pm 7,0) \times 10^0$	$(6,5 \pm 0,5) \times 10^0$
rocha A	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^3$	$(3,0 \pm 1,2) \times 10^0$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^0$
solo (área referência)	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^2$	$(4,7 \pm 1,0) \times 10^0$	-
solo (Sposito, 1989)	$5,8 \times 10^2$	$5,4 \times 10^0$	-
folhelho (Krauskopf, 1979)	$6,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^2$	-

Tabela 4.4 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria C, no concentrado de rocha C e no solo de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	La	Sm	Nd
C1	$(1,6 \pm 0,1) \times 10$	$(2,3 \pm 0,1) \times 10$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^2$
C2	$(3,5 \pm 0,2) \times 10^2$	$(4,9 \pm 0,2) \times 10$	$(3,6 \pm 0,2) \times 10^2$
C3	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^3$
C4	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^3$
C5	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^3$
rocha C	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^3$	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^2$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^3$
SOLO (área referência)	$(6,5 \pm 0,1) \times 10$	$(7,8 \pm 0,4) \times 10^0$	$(\times 10^0 5,8 \pm 0,4) \times 10$
SOLO (Sposito, 1989)	$3,7 \times 10$	$6,1 \times 10^0$	$4,6 \times 10$
folhelho (Krauskopf, 1979)	$4,0 \times 10$	$0,7 \times 10$	$3,0 \times 10$

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Ce	Tb	Eu
C1	$(3,1 \pm 0,1) \times 10^2$	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^0$	$(5,2 \pm 0,3) \times 10^0$
C2	$(6,4 \pm 0,3) \times 10^2$	$(3,9 \pm 0,2) \times 10^0$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10$
C3	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^3$	$(7,3 \pm 0,3) \times 10^0$	$(3,6 \pm 0,2) \times 10$
C4	$(3,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10$	$(4,7 \pm 0,3) \times 10$
C5	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^3$	$(8,2 \pm 1,1) \times 10^0$	$(4,6 \pm 0,3) \times 10$
rocha C	$(4,3 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10$	$(6,7 \pm 0,4) \times 10$
SOLO (área referência)	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^2$	$(0,6 \pm 0,1) \times 10^0$	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^0$
SOLO (Sposito, 1989)	$4,9 \times 10$	$0,6 \times 10^0$	$1,9 \times 10^0$
folhelho (Krauskopf, 1979)	$7,0 \times 10$	$1,0 \times 10$	$1,4 \times 10^0$

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Lu	Yb	U
C1	$(4,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^0$	$(4,9 \pm 0,6) \times 10^0$
C2	$(4,1 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(3,5 \pm 0,1) \times 10^0$
C3	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(4,4 \pm 0,2) \times 10^0$	$(3,9 \pm 0,3) \times 10^0$
C4	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^0$	$(3,9 \pm 0,3) \times 10^0$
C5	$(3,6 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	$(9,8 \pm 0,6) \times 10^0$	$(3,0 \pm 0,1) \times 10^0$
rocha C	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10$	$(9,3 \pm 1,4) \times 10$
SOLO (área referência)	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^0$	$(3,9 \pm 0,3) \times 10^0$
SOLO (Sposito, 1989)	$0,3 \times 10^0$	$2,3 \times 10^0$	$2,7 \times 10^0$
folhelho (Krauskopf, 1979)	$0,6 \times 10^0$	$3,5 \times 10^0$	$3,5 \times 10^0$

Tabela 4.5 Concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria C, no concentrado de rocha C e no solo de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Hf	Sc	Th
C1	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^0$	$(8,4 \pm 3,8) \times 10^0$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^0$
C2	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^0$	$(0,6 \pm 0,2) \times 10^0$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^0$
C3	$(4,1 \pm 0,2) \times 10^0$	$(4,5 \pm 2,1) \times 10^0$	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^0$
C4	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^0$	$(3,5 \pm 1,6) \times 10^0$	$(6,6 \pm 0,3) \times 10^0$
C5	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^0$	$(5,3 \pm 2,5) \times 10^0$	$(7,0 \pm 0,3) \times 10^0$
rocha C	$(5,9 \pm 0,6) \times 10^0$	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^0$	$(6,5 \pm 0,4) \times 10^0$
SOLO (área referência)	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^0$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(7,0 \pm 1,0) \times 10^0$
SOLO (Sposito, 1989)	-	-	$9,4 \times 10^0$
folhelho (Krauskopf, 1979)	-	-	$1,2 \times 10^0$

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Fe	Co	Sb
C1	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^4$	$(1,2 \pm 0,6) \times 10^0$	$(7,1 \pm 0,8) \times 10^{-1}$
C2	$(5,7 \pm 0,2) \times 10^2$	$(1,4 \pm 0,7) \times 10^{-1}$	$(5,2 \pm 0,9) \times 10^{-1}$
C3	$(4,0 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^0$
C4	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^4$	$(0,4 \pm 0,2) \times 10^0$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^0$
C5	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^3$	$(0,9 \pm 0,6) \times 10^0$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^0$
rocha C	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^4$	$(5,3 \pm 0,9) \times 10^0$	-
SOLO (área referência)	$(5,3 \pm 0,1) \times 10^4$	$(6,0 \pm 1,0) \times 10^0$	$(6,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
SOLO (Sposito, 1989)	-	$9,1 \times 10^0$	$0,7 \times 10^0$
folhelho (Krauskopf, 1979)	-	$2,0 \times 10^0$	$1,5 \times 10^0$

Amostra fosfogesso	Elemento Químico ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Ba	Cr	Ta
C1	$(9,6 \pm 0,1) \times 10^2$	$(2,3 \pm 0,8) \times 10^0$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^0$
C2	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^3$	$(0,9 \pm 0,3) \times 10^0$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^0$
C3	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^3$	$(2,9 \pm 1,0) \times 10^0$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^0$
C4	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^3$	$(2,0 \pm 0,7) \times 10^0$	$(5,9 \pm 0,5) \times 10^0$
C5	$(5,0 \pm 1,7) \times 10^3$	$(2,9 \pm 0,2) \times 10^0$	$(6,9 \pm 1,4) \times 10^0$
rocha C	$(1,6 \pm 1,3) \times 10^4$	$(3,4 \pm 1,4) \times 10^0$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^0$
SOLO (área referência)	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^2$	$(4,7 \pm 1,0) \times 10^0$	-
SOLO (Sposito, 1989)	$5,8 \times 10^2$	$5,4 \times 10^0$	-
folhelho (Krauskopf, 1979)	$6,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^2$	-

Pelo método de quantificação empregado, análise por ativação com nêutrons, foi possível determinar nove elementos TR (La, Sm, Nd, Eu, Tb, Ce, Lu, Yb, Sc), um metal alcalino terroso (Ba), cinco metais de transição (Co, Cr, Fe, Hf e Ta), um semimetal (Sb), e dois actínídeos (U e Th).

A ocorrência destes 18 elementos químicos no fosfogesso das indústrias A e C está relacionada à composição química da rocha fosfática que originou o resíduo. Nas Tabelas 4.1 a 4.5 estão apresentadas as concentrações dos elementos químicos no concentrado de rocha, empregado em cada indústria. Como pode ser observado, o concentrado de rocha das procedências A e C apresentaram estes elementos na sua composição química.

Todas as TR formam cátions trivalentes (M^{3+}), como o seu estado mais estável, exceto o Ce, cujo estado mais estável é o tetravalente (M^{4+}). A química das TR é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho destes cátions formados. Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as TR são altamente eletropositivas.

Pelos dados literários apresentados na Tabela 1.1, no Capítulo 1, observa-se que alguns elementos TR possuem raios iônicos muito similares ao do cálcio (0,103 nm), elemento principal na composição química do fosfogesso. Dentre outros fatores, esta propriedade favorece a mobilização destes elementos para o fosfogesso durante o processamento, por isomorfismo com o sulfato de cálcio.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.1 a 4.3, para a quantificação dos elementos químicos no fosfogesso e no concentrado de rocha da indústria A, observa-se que todos os elementos TR apresentaram similaridade de concentração no fosfogesso e na rocha de origem, exceto o Co, Lu, Sc, Ta e U.

Na quantificação dos elementos químicos no fosfogesso e no concentrado de rocha da indústria C, com resultados apresentados na Tabela 4.4 e 4.5, observa-se que a maioria dos elementos apresentou concentração, no fosfogesso C, inferior aos valores determinados na rocha C.

Vale a pena discutir, portanto, a maneira como os elementos químicos determinados no fosfogesso e no concentrado de rocha podem ser transferidos da rocha fosfática para o fosfogesso, no processamento úmido.

O Sm, Eu e Yb, além de possuírem raios iônicos similares ao do cálcio, apresentam também estabilidade no estado bivalente. É importante ressaltar que o estado bivalente (R^{2+}) é bem estabelecido para soluções e estado sólido para o Sm, Eu e Yb. Este estado bivalente é estabilizado, quando associado a uma rede cristalina de CaF_2 ou BaF_2 . No estado bivalente, os raios iônicos correspondentes são: Sm^{2+} , raio iônico de 0,111 nm; Eu^{2+} , raio iônico de 0,110 nm e Yb^{2+} , raio iônico de 0,093 nm.

No processamento do concentrado de rocha nacional há a ocorrência de flúor, cálcio e bário, podendo ocorrer a estabilização do estado bivalente para o Sm, Eu e Yb. Nestas condições, estes três elementos competiriam com o cálcio, na formação do sulfato correspondente, por similaridade de carga e por isomorfismo. Esta particularidade do concentrado de rocha nacional facilita a transferência preferencial do Sm, Eu e Yb do concentrado de rocha para o fosfogesso no processamento.

Outra possibilidade de transferência das TR do concentrado de rocha para o fosfogesso é a formação de sulfatos, sulfatos duplos, carbonatos, fluoretos, fosfatos e fosfatos duplos destes elementos.

Os elementos terras raras apresentam o fenômeno da “contração lantanídica”, que consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons, com o aumento do número de prótons no núcleo. Assim, o La tem o raio maior e o Lu o raio iônico menor. Este efeito se reflete nas propriedades dos átomos e íons, por um decréscimo gradual na atividade dos metais, um decréscimo na basicidade dos íons trivalentes e um aumento na estabilidade dos complexos formados. Os elementos TR próximos na série apresentam diferenças pequenas nas propriedades citadas, não permitindo distinção pelos meios comuns. No entanto, a diferença nas propriedades, de um extremo ao outro (La a Lu), é muito significativa (Abrão, 1994).

Apesar da contração lantanídica, os íons dos elementos terras raras são relativamente grandes, com raios iônicos de 0,106 nm a 0,085 nm, do La ao Lu. Os metais de transição apresentam raios iônicos menores, por exemplo o raio iônico do Cr^{3+} é 0,060 nm e do Fe^{3+} é 0,065 nm. Como as TR trivalentes são altamente eletropositivas e seus íons de tamanho grande, elas mostram pouca tendência de formar complexos com os íons e moléculas simples e só formam complexos na presença de agentes quelantes (tartarato, citrato, EDTA e seus derivados).

Devido às características citadas acima para as TR e devido à possível ausência de agentes quelantes no processamento da rocha e pelas características dos metais de transição também quantificados no fosfogesso, as TR presentes provavelmente formariam complexos com os metais de transição se estes elementos não estivessem na forma simples. Os complexos envolvendo TR e metais de transição no meio, portanto podem ser favorecidos pelos compostos orgânicos presentes no processo. Os complexos mais estáveis formados pelas TR correspondem aos elementos do final da série lantanídica. No presente trabalho, dentre os elementos do final da série, Lu, Yb foram quantificados no fosfogesso, podendo estar presentes na forma complexada..

Pelas condições químicas do processamento da rocha, os elementos TR não apresentam facilidade para formar óxidos ou hidróxidos, podendo estar presentes nas formas químicas já citadas anteriormente.

Uma das propriedades das TR é a formação de sais duplos. Neste trabalho, o sulfato duplo de TR, o carbonato duplo de TR e o fosfato duplo de TR são de grande interesse, pois na dissolução do concentrado de rocha há alto teor de sulfato, de carbonato, de fosfato e de algumas TR, que foram determinadas no presente estudo.

Os sulfatos duplos e os carbonatos duplos de TR só se formam na presença de um metal monovalente, como o sódio ou potássio, por exemplo, obedecendo à fórmula geral $\text{M}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que é típica, ou $\text{M}^{3+}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

No presente trabalho, o sódio não foi determinado no fosfogesso, mas pode-se afirmar que o potássio não está presente, devido à baixa quantidade de ^{40}K determinada. No entanto, no fosfogesso gerado, existe a possibilidade de se formarem os carbonatos e sulfatos duplos das TR, pois a apatita brasileira apresenta o sódio na sua composição química, conforme foi determinado por Born e col. (1996).

Os fosfatos duplos de TR se formam na presença de um metal bivalente, formando a fórmula geral $(\text{M}^{2+}_3\text{M}^{3+})(\text{PO}_4)_3$, onde M^{3+} poder ser um elemento TR e M^{2+} pode ser Ca, Ba, Ra ou Pb, presentes no processamento. Os fosfatos duplos de TR têm sua formação favorecida na presença de ácido fosfórico (Abrão, 1994).

O entendimento das formas químicas, que os elementos apresentam no fosfogesso, é importante, porque estas apresentam comportamentos muito diferenciados, quanto à solubilização em água, agente natural ao qual as pilhas de fosfogesso estão expostas.

Os sulfatos simples de TR são solúveis em água fria, com coeficientes de solubilidade variados, tendo essa solubilização favorecida por dissipação do calor, pois a sua reação é exotérmica. Os fluoretos e os carbonatos de TR são insolúveis em água.

Os sulfatos duplos de TR podem ser classificados em três grupos, quanto à solubilidade em água. O grupo do cério, pouco solúvel em água; o grupo do térbio, que apresenta solubilidade e insolubilidade em água, dependendo do elemento químico e o grupo do ítrio, solúvel em água (Abrão, 1994). Os fosfatos duplos de TR apresentam solubilidade moderada em água (Abrão, 1994).

Os fosfatos simples são altamente insolúveis em água. Vale ressaltar alguns valores da constante produto de solubilidade, de $2,0 \times 10^{-29}$ para o fosfato de cálcio, de $6,1 \times 10^{-39}$ para o fosfato de bário e de $2,6 \times 10^{-79}$ para o fosfato de tório (Lurie, 1978).

Embora o U(IV) apresente raio iônico similar ao do cálcio, as condições de processamento da rocha fosfática, favorecem a formação do estado de valência do U(VI), que possui raio iônico menor que o do cálcio. Este estado de valência

do U no meio, e o favorecimento à formação de complexos com os fosfatos estáveis são as principais explicações para o urânio ser deslocado preferencialmente para o ácido fosfórico. Embora Rutherford e col. (1994) tenham citado que o Th é preferencialmente distribuído para o ácido fosfórico, Mazzilli e col. (2000a) verificaram que no processamento nacional, o ^{232}Th é deslocado preferencialmente para o fosfogesso.

Uma das razões do comportamento do Th no processo nacional é a de possuir um único estado de valência, com raio iônico muito similar ao do cálcio, possibilitando isomorfismo e apresentar possibilidade de formar espécies altamente insolúveis no processamento da rocha, como o fluoreto de tório.

4.1.1 Análise de agrupamento dos elementos

Considerando a determinação dos elementos químicos no fosfogesso da indústria A e C, com as concentrações apresentadas nas Tabelas 4.1 a 4.5 foi executado o tratamento estatístico, empregando a análise de agrupamento.

As concentrações dos elementos químicos no fosfogesso da indústria A foram apresentadas nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Por intermédio destas concentrações no fosfogesso da indústria A, na rocha fosfática A e no solo da área de referência foi elaborada a análise de agrupamento. O gráfico obtido na análise de agrupamento está representado na Figura 4.1, que considera as concentrações dos dezoito elementos químicos determinadas em cada matriz.

Na Figura 4.1 são apresentadas as distâncias de agrupamento para as concentrações dos elementos químicos nos diferentes pontos das pilhas da indústria A, em comparação ao concentrado de rocha da indústria A e ao solo da área de referência.

Na análise de agrupamento da Figura 4.1 verifica-se a formação de dois grupos de similaridade principais. Os grupos formados são apresentados na Tabela 4.6.

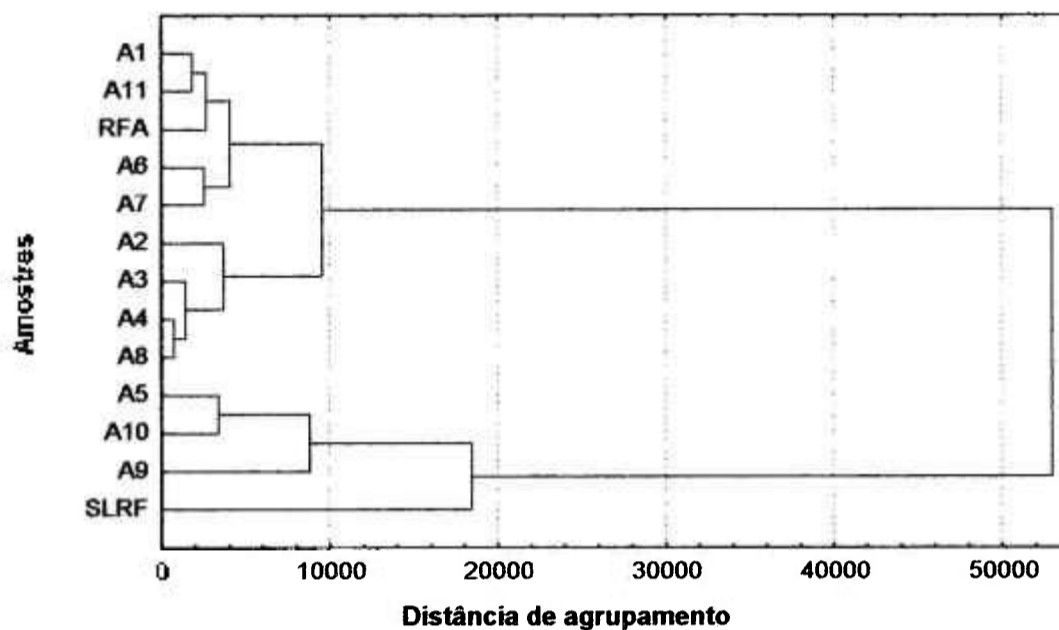


Figura 4.1 Dendrograma para a concentração dos elementos químicos nos pontos de amostragem na pilha de fosfocesso da indústria A, na rocha fosfática A e no solo da área de referência.

Tabela 4.6 Grupos de similaridade formados na análise de agrupamento do fosfocesso A, da rocha fosfática A e do solo da área de referência.

Grupos similares	Ponto Amostrado
Grupo I	A1, A11, A6, A7, RFA, A2, A3, A4, A8
Grupo II	A5, A9, A10 e SLRF

O Grupo I de similaridade, formado na Figura 4.1, é composto por amostras muito similares entre si e que se unem à rocha fosfática de origem. Este Grupo I é formado por dois subgrupos, os quais se unem por similaridade numa distância de agrupamento pequena. Este resultado demonstra que todas as amostras de fosfocesso que compõem o Grupo I, A1, A11, A6, A7, A2, A3, A4, A8, se unem por similaridade à rocha fosfática A que as originou, RFA.

O Grupo II de similaridade, formado na Figura 4.1, é composto por amostras muito similares entre si, A5, A9 e A10, que se unem por similaridade ao solo da área de referência SLRF, numa distância de agrupamento pequena.

Este resultado da análise de agrupamento para a indústria A demonstrou que o fosfogesso amostrado nestes pontos, A5, A9 e A10, apresentou concentração dos elementos químicos similares aos valores do solo da área de referência, sendo provavelmente fosfogesso contendo solo como um dos seus macroconstituintes. Esta conclusão é reforçada porque estas amostras apresentaram também algumas características físicas, como cor, brilho, dureza e granulometria, diferentes das características típicas apresentadas pelas amostras de fosfogesso.

As concentrações obtidas no solo da área de referência, no folhelho (Krauskopf, 1980) e no solo (Sposito, 1989) citados na literatura, são similares aos valores calculados para as amostras de fosfogesso A5, A9 e A10, reforçando a possibilidade das amostras conterem misturas de materiais litológicos.

Considerando as concentrações obtidas, cujos valores são apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, os resultados para o fosfogesso da indústria A são bastante homogêneos, exceção feita às amostras A5, A9 e A10 que apresentaram similaridade ao solo da área de referência.

As concentrações dos elementos químicos no fosfogesso da indústria C foram apresentadas nas Tabelas 4.4 e 4.5. Por intermédio destas concentrações no fosfogesso C, na rocha fosfática C e no solo da área de referência foi elaborada a análise de agrupamento destes resultados. O gráfico obtido na análise de agrupamento está representado na Figura 4.2, que considera as concentrações dos dezoito elementos químicos determinadas em cada matriz.

O dendrograma da Figura 4.2 apresenta dois grupos de similaridade, o Grupo I formado pelas amostras de fosfogesso C1, C2, C3, C4 e C5, junto com o concentrado de rocha da mesma procedência C e o Grupo II formado apenas pelo solo da área de referência

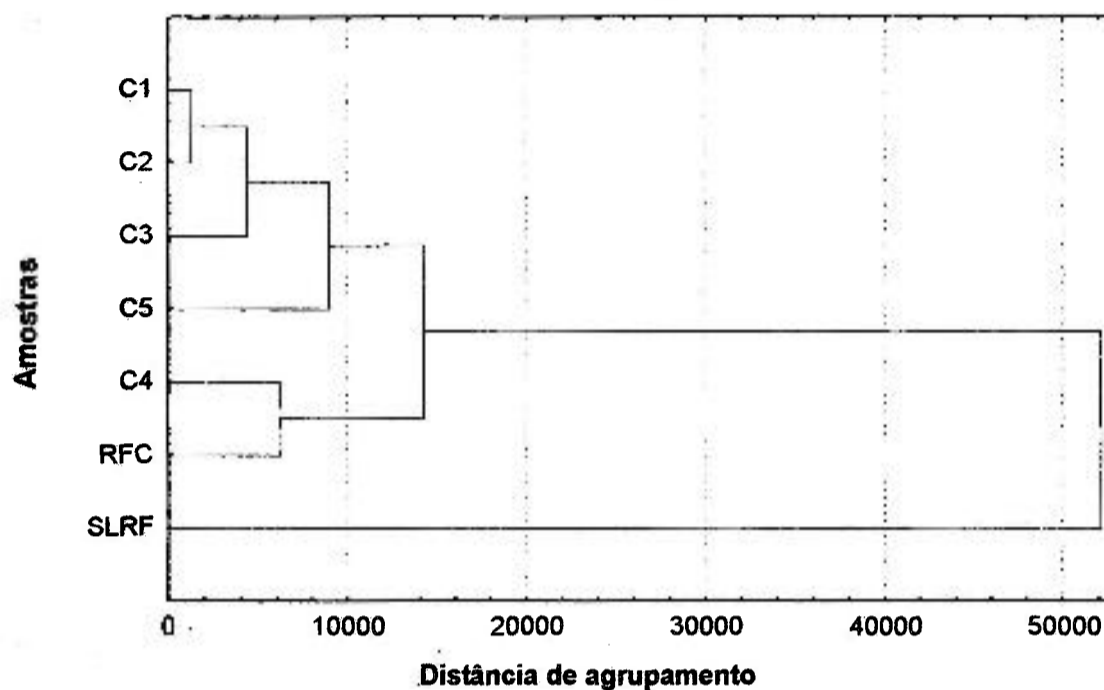


Figura 4.2 Dendrograma para as concentrações dos elementos químicos nos pontos de amostragem da pilha de fosfogesso da indústria C, no concentrado de rocha fosfática C e no solo da área de referência.

4.1.2 Normalização das concentrações dos elementos no fosfogesso

Com o objetivo de facilitar a interpretação conjunta dos resultados elaborou-se uma normalização da concentração dos elementos químicos, encontrada no fosfogesso, com os valores quantificados no solo e no concentrado de rocha fosfática.

Para cada elemento químico determinado, por ponto amostrado na indústria A, Tabelas 4.1 a 4.3, foi calculada a razão entre a concentração no fosfogesso e a concentração no solo da área de referência, apresentada na Figura 4.3 e entre a concentração no fosfogesso e a concentração na rocha, apresentada na Figura 4.4.

A partir das concentrações apresentadas nas Tabelas 4.4 e 4.5, o mesmo cálculo foi executado para a indústria C, comparando a concentração no fosfogesso C com a concentração no solo da área de referência e na rocha da indústria C. Os resultados são graficamente apresentados na Figura 4.5 e 4.6.

Na normalização feita para a indústria A, resultado apresentado na Figura 4.3, as amostras de fosfogesso A5, A9 e A10 apresentam concentrações muito similares às do solo para os elementos La, Nd, Ce, Eu, Yb, Sm, Cr, Fe, Sc e Ba, estando empobrecida nos elementos Lu, Tb e Sb. As demais amostras de fosfogesso se apresentam enriquecidas em La, Nd, Ce, Eu, Yb, Sm, Tb, Ba, e Th e empobrecidas em Lu, Co, Cr, Fe, Sc, Sb e Hf.

Os resultados apresentados na Figura 4.4 demonstraram que as amostras de fosfogesso A, excetuando as amostras A5, A9 e A10, de um modo geral apresentam concentrações próximas às do concentrado de rocha A, exceto para os elementos Lu, U, Sc, Co e Ta que se encontram empobrecidos no fosfogesso.

Na normalização as amostras de fosfogesso A5, A9 e A10 apresentaram um comportamento atípico, confirmando não terem o mesmo comportamento das demais amostras de fosfogesso A. Estes resultados confirmam a característica destas amostras e a discussão apresentada na análise de agrupamento.

Pelos resultados apresentados na Figura 4.5 e 4.6, comparando as razões de concentração dos elementos químicos no fosfogesso C com os valores obtidos do solo da área de referência, observa-se que as amostras de fosfogesso C apresentam o mesmo comportamento observado no fosfogesso da indústria A, em relação ao solo da área de referência e ao concentrado de rocha C.

Por intermédio da análise de agrupamento e da análise de normalização, foi possível identificar quais das amostras analisadas não eram representativas do fosfogesso da indústria A e da indústria C. Foi então estabelecido um valor médio e os intervalos de concentração dos elementos químicos nas amostras de fosfogesso das duas indústrias, excluindo-se os valores obtidos para as amostras consideradas não representativas.

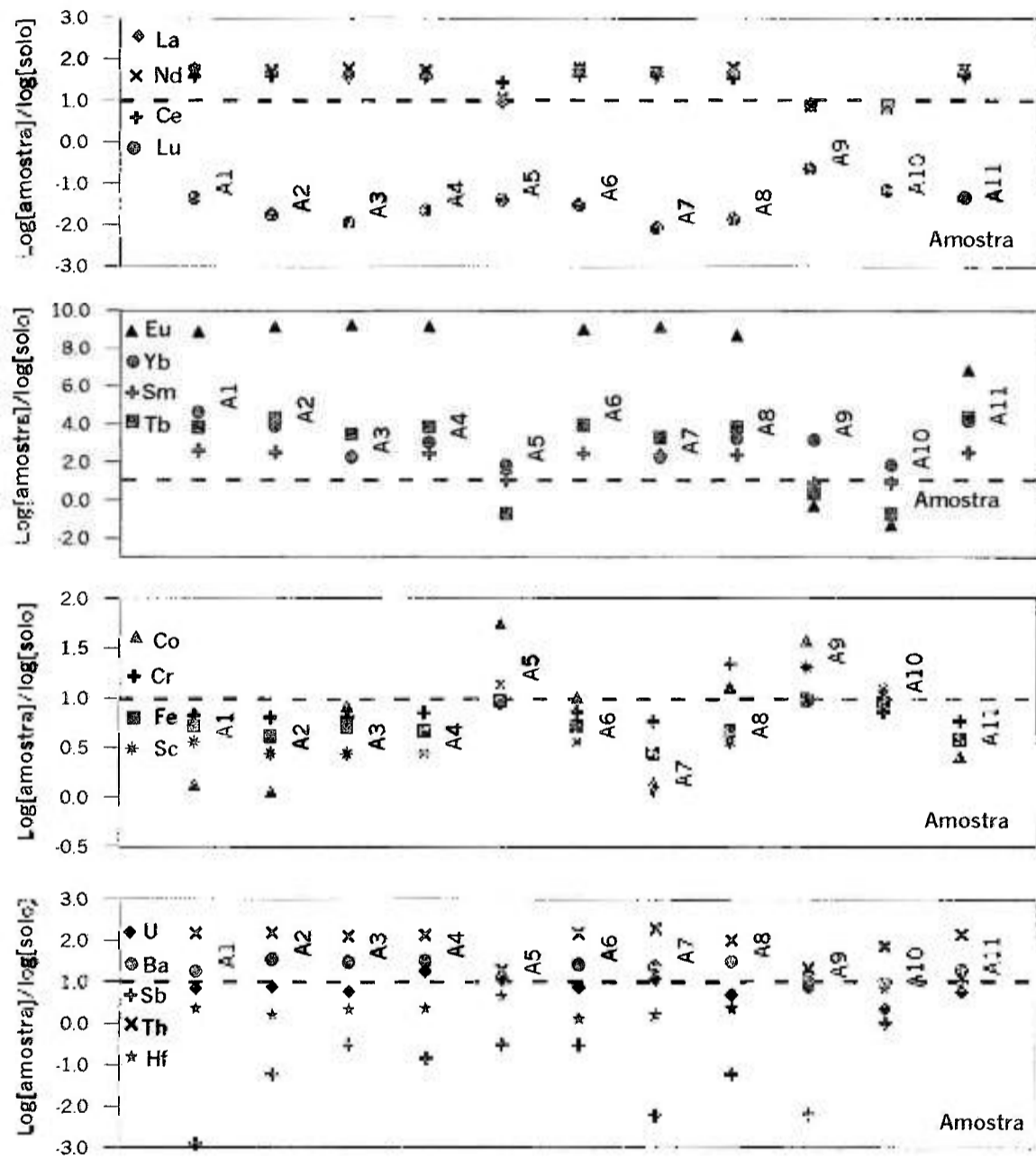


Figura 4.3 Normalização entre as concentrações dos elementos químicos no fosfogesso A e no solo da área de referência.

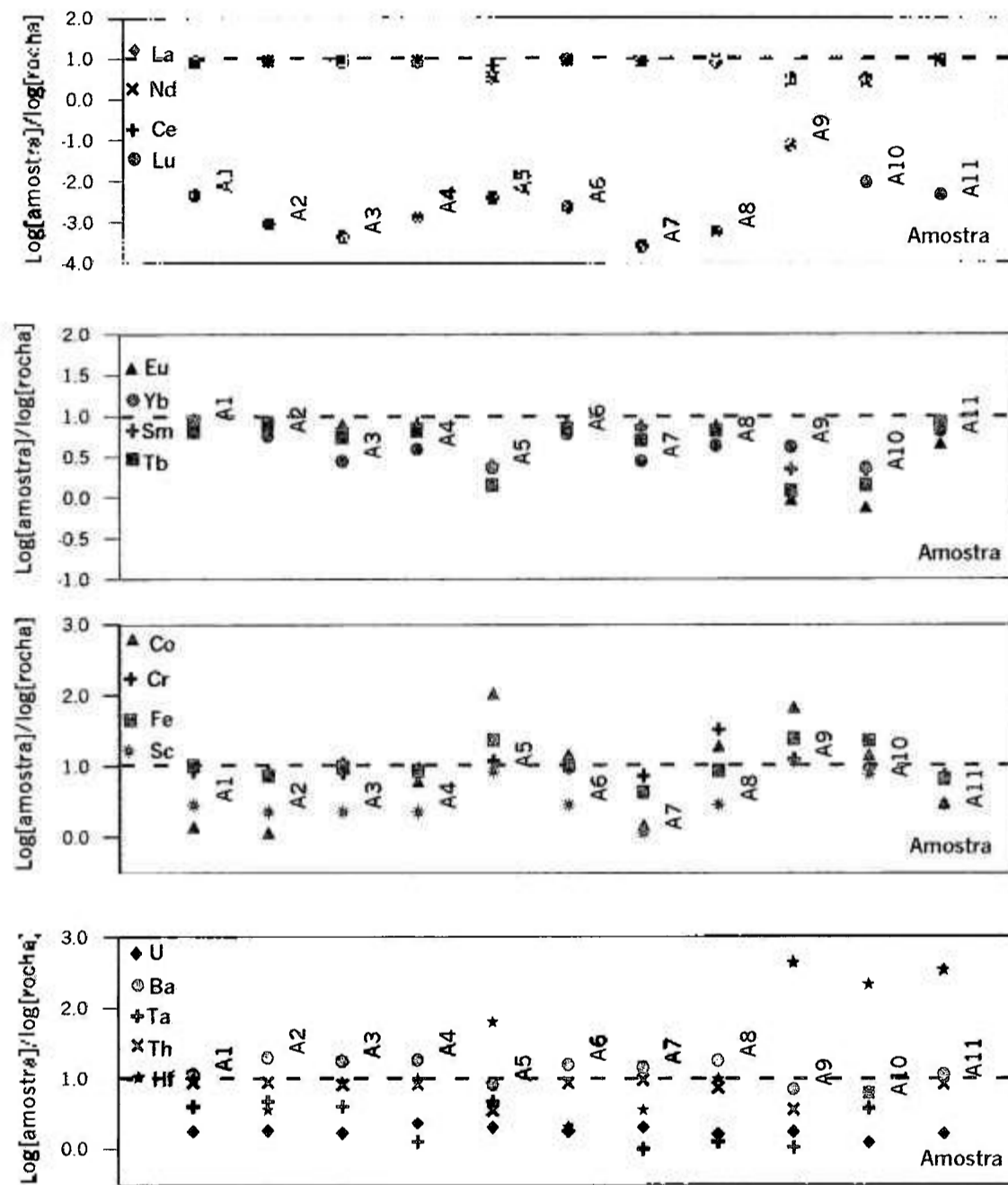


Figura 4.4 Normalização entre as concentrações dos elementos químicos no fosfógeno A e no concentrado de rocha A.

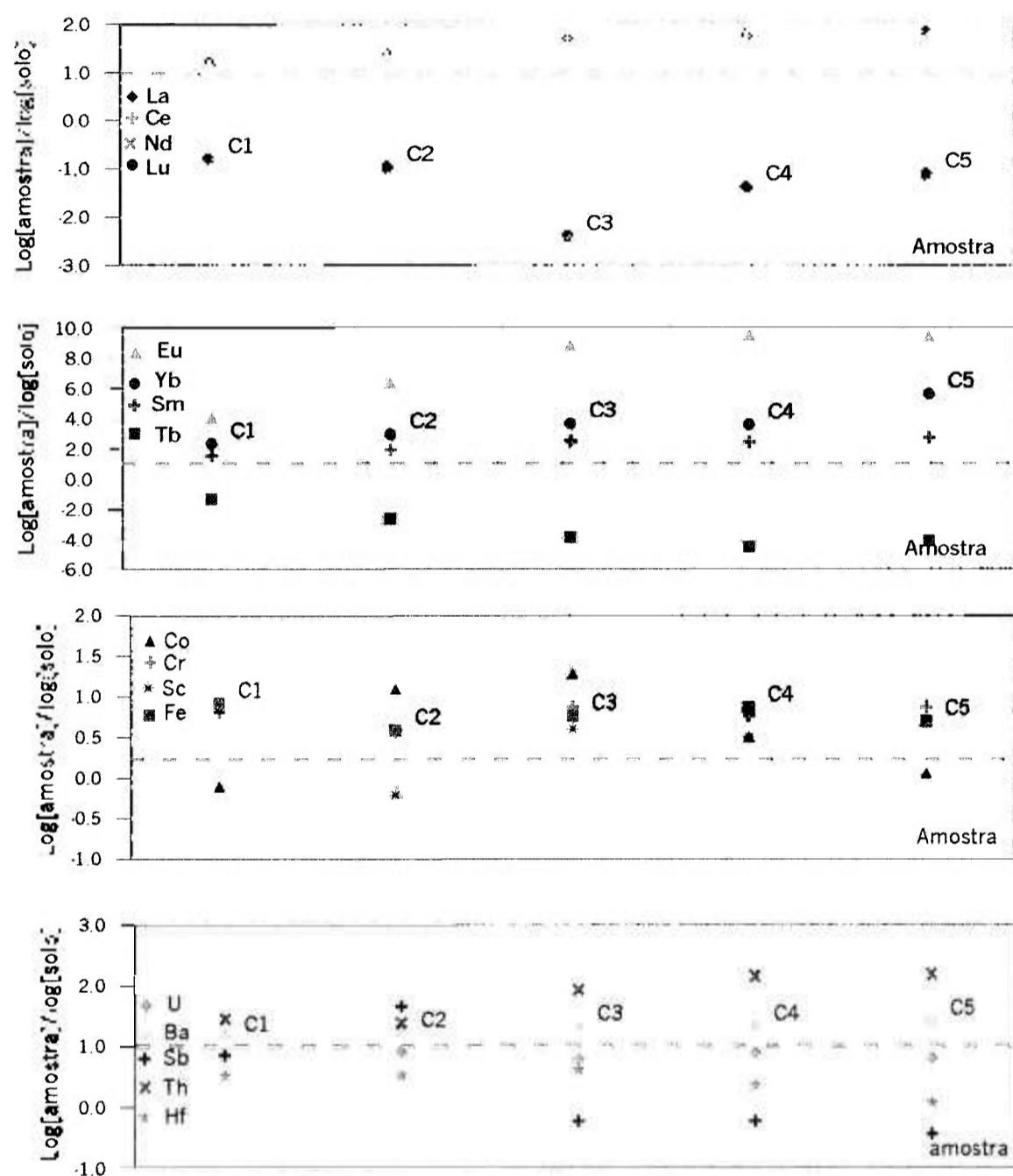


Figura 4.5 Normalização entre as concentrações dos elementos químicos no fosfogesso C e no solo da área de referência.

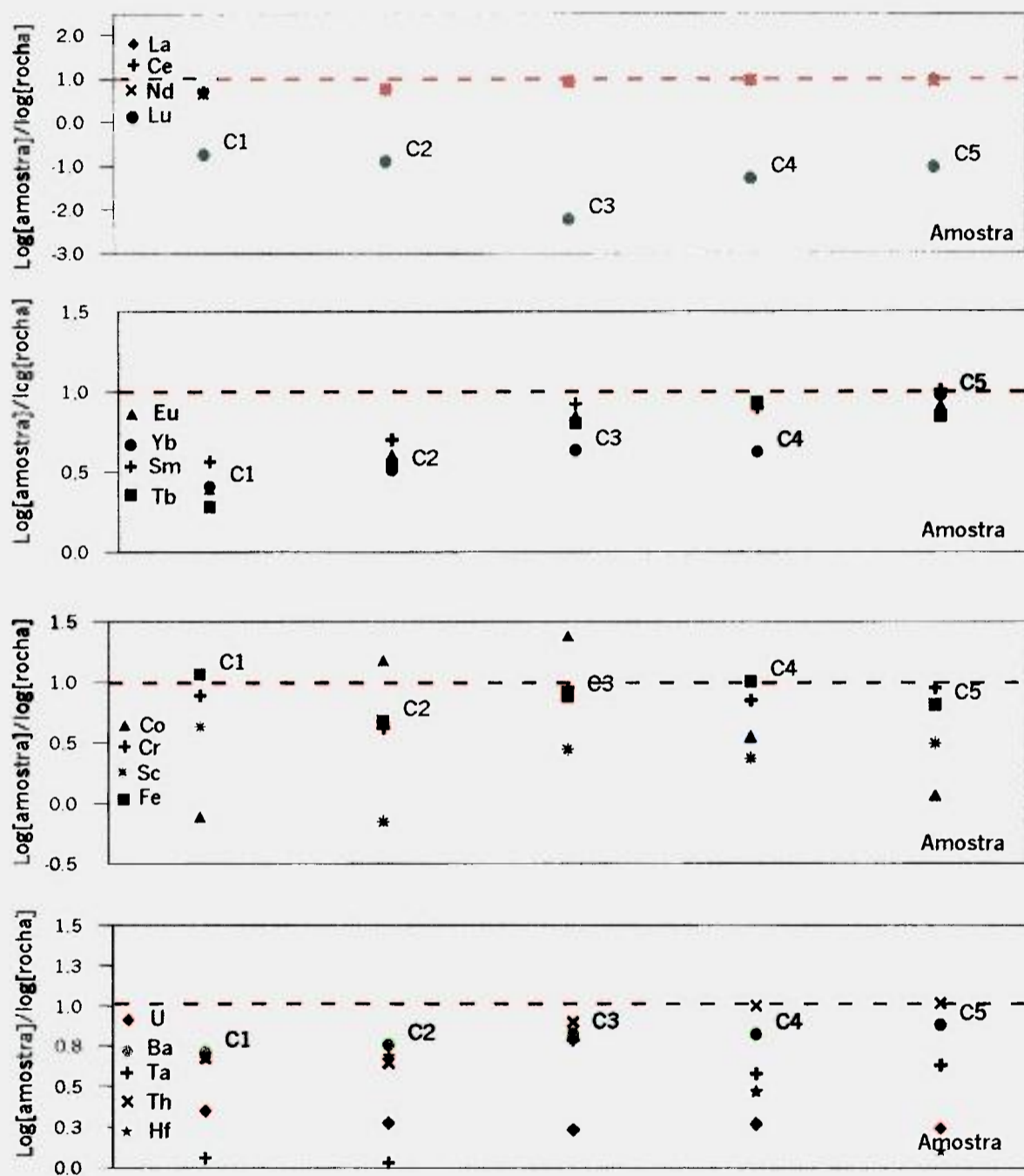


Figura 4.6 Normalização entre as concentrações dos elementos químicos no fosfogesso C e no concentrado de rocha C.

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados obtidos para o fosfogesso da indústria A e indústria C. Luther e col. (1993) e Kouloheris (1980) determinaram estes mesmos elementos no fosfogesso de Alberta (Canadá), originado de processamento bihidrato, a partir de rocha fosfática sedimentar. Os resultados citados na literatura são diferentes dos obtidos neste trabalho, para muitos dentre os elementos químicos quantificados.

Tabela 4.7 Intervalo e valores médios das concentrações dos elementos determinados por AANI, no fosfogesso da indústria A e da indústria C ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Elemento	Indústria A ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Indústria C ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	intervalo	valor médio \pm dp	Intervalo	valor médio \pm dp
La	$(0,8 - 1,6) \times 10^3$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^3$	$(0,2 - 2,4) \times 10^3$	$(1,2 \pm 0,9) \times 10^3$
Sm	$(0,1 - 0,2) \times 10^2$	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^2$	$(0,2 - 2,7) \times 10^2$	$(1,3 \pm 1,0) \times 10^2$
Nd	$(1,1 - 1,5) \times 10^3$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^3$	$(0,1 - 1,7) \times 10^3$	$(1,0 \pm 0,7) \times 10^3$
Ce	$(2,0 - 2,6) \times 10^3$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^3$	$(0,3 - 3,3) \times 10^3$	$(2,0 \pm 1,5) \times 10^3$
Tb	$(5,4 - 9,2) \times 10^0$	$(7,3 \pm 1,3) \times 10^0$	$(0,2 - 1,0) \times 10$	$(6,3 \pm 3,3) \times 10^0$
Eu	$(1,6 - 4,3) \times 10$	$(3,7 \pm 0,9) \times 10$	$(0,5 - 4,7) \times 10$	$(2,9 \pm 1,9) \times 10$
Lu	$(0,2 - 0,3) \times 10^0$	$(0,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(0,1 - 0,5) \times 10^0$	$(0,3 \pm 0,1) \times 10^0$
Yb	$(2,5 - 6,5) \times 10^0$	$(4,2 \pm 1,4) \times 10^0$	$(0,3 - 1,0) \times 10$	$(4,9 \pm 2,8) \times 10^0$
U	$(2,8 - 5,6) \times 10^0$	$(3,5 \pm 1,0) \times 10^0$	$(2,9 - 4,9) \times 10^0$	$(3,8 \pm 0,7) \times 10^0$
Hf	$(1,3 - 8,3) \times 10^0$	$(2,7 \pm 2,3) \times 10^0$	$(1,2 - 4,1) \times 10^0$	$(2,9 \pm 1,1) \times 10^0$
Sc	$(1,2 - 4,0) \times 10^0$	$(3,3 \pm 1,0) \times 10^0$	$(0,1 - 0,8) \times 10$	$(4,5 \pm 2,8) \times 10^0$
Th	$(5,1 - 8,5) \times 10$	$(6,7 \pm 1,0) \times 10$	$(1,5 - 7,0) \times 10$	$(4,2 \pm 2,6) \times 10$
Fe	$(0,1 - 2,4) \times 10^3$	$(1,4 \pm 0,8) \times 10^3$	$(0,1 - 2,1) \times 10^4$	$8,1 \times 10^3$
Co	$(0,1 - 0,7) \times 10$	$(3,6 \pm 2,3) \times 10^0$	$(0,1 - 1,2) \times 10^0$	$(0,6 \pm 0,5) \times 10^0$
Sb	$(0,3 - 1,0) \times 10^0$	$(0,7 \pm 0,2) \times 10^0$	$(0,5 - 1,2) \times 10^0$	$(0,9 \pm 0,3) \times 10^0$
Ba	$(0,2 - 1,0) \times 10^4$	$(5,7 \pm 3,1) \times 10^3$	$(1,0 - 5,0) \times 10^0$	$(2,7 \pm 1,6) \times 10^3$
Cr	$(0,2 - 1,8) \times 10$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10$	$(0,9 - 2,9) \times 10$	$(2,2 \pm 0,8) \times 10$
Ta	$(0,2 - 0,9) \times 10$	$(6,5 \pm 2,8) \times 10^0$	$(0,1 - 1,1) \times 10$	$(5,2 \pm 4,2) \times 10^0$

Entre os elementos determinados no fosfogesso A e C, apresentados na Tabela 4.7, os elementos Ba, Cr total e Fe são os que apresentam padrões para testes de solubilização, para resíduos inertes, segundo o anexo H, da norma NBR 10004-87 Resíduos sólidos, classificação (NBR-ABNT, 1987).

É muito importante determinar a concentração do bário no fosfogesso, pois este é um dos metais que possui padrão para testes de solubilização, citado no parágrafo acima, e apresenta comportamento químico semelhante ao do Ca.

Para as amostras provenientes da indústria A, determinou-se o intervalo de 1,8 a 10,4 mg g⁻¹, com valor médio de 5,7 ± 3,1 mg g⁻¹. As concentrações de bário nas amostras da indústria C, apresentaram um intervalo de 0,96 a 5,01 mg g⁻¹, com um valor médio de 2,7 ± 1,6 mg g⁻¹.

Silva (2001) analisou o Ba em amostras de fosfogesso nacional das indústrias A e C. O pesquisador determinou concentrações médias de Ba, de 6,1 ± 3,2 mg g⁻¹ para a indústria A e de 6,3 ± 3,2 mg g⁻¹, para as amostras da indústria C.

Comparando os valores médios das concentrações de Ba no fosfogesso da indústria A e C, apresentados na Tabela 4.7, com os dados de Silva (2001), observa-se uma grande similaridade entre as concentrações. Embora Silva (2001) tenha analisado um número maior de amostras, em relação ao presente trabalho, é importante salientar que o coeficiente de variação das concentrações de Ba, obtidos nos dois casos é da mesma ordem de grandeza, 50% e 59% respectivamente.

Ressalta-se, portanto, a importância da caracterização dos elementos químicos no fosfogesso das indústrias A e C. Comparando-se os resultados obtidos para o fosfogesso brasileiro, com dados encontrados na literatura internacional (Luther e col. 1993), verifica-se que o fosfogesso nacional apresenta concentrações mais elevadas dos elementos La, Sm, Nd, Eu, Tb, Ce, Th e Ba. O urânio, apresentou concentração menor no fosfogesso nacional. O Fe, na indústria A ficou similar e na indústria C ficou acima. Os elementos químicos Lu, Yb, Co, Cr e Sb apresentaram concentrações químicas similares, no fosfogesso das indústrias nacionais, em relação ao fosfogesso internacional.

O fosfogesso analisado por Luther e col. (1993) é proveniente do processamento do fosforito, enquanto o fosfogesso analisado neste trabalho e por Silva (2001) é proveniente do processamento da apatita, minério de fósforo de origem nacional. A origem geológica das rochas processadas e a associação mineralógica explicam as diferenças de concentrações dos elementos químicos no fosfogesso brasileiro analisado, frente aos resultados internacionais, razão que explica também a similaridade entre as concentrações determinadas por Silva (2001) e os valores que foram calculados neste estudo.

No Brasil, a rocha fosfática ígnea que contém a apatita, apresenta teor de P_2O_5 mais baixo que o encontrado no fosforito, de origem sedimentar, o qual é empregado nos demais países produtores e foi analisado por Luther e col. (1993). A apatita, além do teor baixo de P_2O_5 , ocorre nos complexos carbonatíticos, geologicamente associada a outros minérios, como fluorita, magnetita, barita e a elementos químicos como as terras raras, cobre, urânio e tório.

Esta ocorrência peculiar do minério de fósforo nacional, a apatita, é de primordial importância nas características químicas do fosfogesso brasileiro, pois o fator determinante para a diferença na composição química do fosfogesso gerado nas diferentes procedências, foi a origem das rochas processadas.

Concluindo-se, ressalta-se a importância deste estudo, que caracterizou dezoito elementos químicos nas amostras das pilhas de fosfogesso de origem nacional. Dentre os elementos analisados, quinze são inéditos, não tendo sido encontrados na literatura outros trabalhos além de Silva (2001), referente à caracterização química das pilhas de fosfogesso.

4.2 Caracterização radioativa das pilhas

Todas as amostras de fosfogesso colhidas nas pilhas das indústrias A e C foram analisadas por espectrometria gama, seguindo a metodologia descrita no Capítulo 3, item 3.4. Foram quantificados os radionuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K . Foi possível determinar o ^{40}K em algumas das amostras de fosfogesso,

sendo que em muitas delas a concentração deste radioisótopo ficou abaixo do limite inferior de detecção do sistema de contagem.

Os resultados radiométricos, da concentração de atividade dos radioisótopos, nos pontos de amostragem das pilhas de fosfogesso da indústria A, na rocha fosfática A e no solo de referência são apresentados na Tabela 4.8. As concentrações de atividade estão expressas em Bq kg^{-1} .

As concentrações de atividade dos radioisótopos, nos pontos de amostragem das pilhas de fosfogesso da indústria C, na rocha fosfática C e no solo de referência são apresentadas nas Tabelas 4.9. As concentrações de atividade estão expressas em Bq kg^{-1} .

As amostras de solo colhidas da área de referência foram analisadas por espectrometria gama, nas mesmas condições estabelecidas para as amostras de fosfogesso. Nas amostras de solo foram quantificados os radionuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra e o ^{40}K .

O solo da área de referência foi amostrado em oito pontos, em três ocasiões distintas no período de abril de 2000 a outubro de 2001. O valor médio, portanto, corresponde à média aritmética \pm desvio padrão, de dezoito análises radiométricas.

Dos resultados apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9 observa-se que tanto para a indústria A quanto para a indústria C, as amostras de fosfogesso analisadas apresentaram concentrações de atividade de ^{228}Ra e ^{226}Ra superiores aos valores determinados no solo da área de referência.

4.2.1 Análise de agrupamento dos resultados radiométricos

A análise de agrupamento foi empregada para verificar a similaridade entre as amostras colhidas nas pilhas de fosfogesso das indústrias A e C. Os dois isótopos do rádio, ^{226}Ra e ^{228}Ra , apresentam as mesmas propriedades químicas, no processamento do concentrado de rocha fosfática. Entretanto, como são

Tabela 4.8 Concentração de atividade dos radioisótopos, nos pontos de amostragem das pilhas de fosfogesso da indústria A, na rocha fosfática A e o valor médio no solo de referência.

Amostras	Indústria A (Bq kg ⁻¹)			
	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	⁴⁰ K
A1	(2,8 ± 0,3)×10 ²	(7,7 ± 0,7)×10 ²	(7,6 ± 0,4)×10 ²	< 4,6×10
A2	(2,4 ± 0,3)×10 ²	(7,6 ± 0,6)×10 ²	(7,5 ± 0,5)×10 ²	< 5,7×10
A3	(2,1 ± 0,2)×10 ²	(8,5 ± 0,8)×10 ²	(8,6 ± 0,7)×10 ²	(3,2 ± 0,4)×10
A4	(2,7 ± 0,3)×10 ²	(6,0 ± 0,3)×10 ²	(5,9 ± 0,4)×10 ²	< 5,3×10
A5	(1,4 ± 0,1)×10 ²	(2,8 ± 0,2)×10 ²	(2,7 ± 0,2)×10 ²	(2,9 ± 0,2)×10 ²
A6	(2,6 ± 0,3)×10 ²	(1,0 ± 0,1)×10 ³	(1,0 ± 0,1)×10 ³	< 9,5×10
A7	(2,2 ± 0,2)×10 ²	(9,4 ± 0,9)×10 ²	(9,2 ± 0,6)×10 ²	(2,8 ± 0,4)×10
A8	(2,0 ± 0,2)×10 ²	(1,2 ± 0,1)×10 ³	(1,2 ± 0,1)×10 ³	< 5,7×10
A9	(9,6 ± 0,1)×10	(8,2 ± 0,7)×10	(7,7 ± 0,4)×10	(3,6 ± 0,2)×10 ²
A10	(8,7 ± 1,0)×10	(5,9 ± 0,8)×10	(6,8 ± 0,4)×10	(2,9 ± 0,1)×10 ²
A11	(2,6 ± 0,2)×10 ²	(5,6 ± 0,6)×10 ²	(5,4 ± 0,4)×10 ²	< 5,3×10
A12	(2,0 ± 0,2)×10 ²	(1,1 ± 0,1)×10 ³	(1,1 ± 0,1)×10 ³	< 1,1×10 ²
A13	(2,5 ± 0,3)×10 ²	(5,4 ± 0,4)×10 ²	(5,5 ± 0,5)×10 ²	< 7,9×10
A14	(2,2 ± 0,2)×10 ²	(8,7 ± 0,6)×10 ²	(8,5 ± 0,4)×10 ²	< 8,1×10
A15	(2,1 ± 0,3)×10 ²	(4,7 ± 0,3)×10 ²	(4,4 ± 0,3)×10 ²	(3,7 ± 0,3)×10 ²
A16	(2,1 ± 0,2)×10 ²	(4,7 ± 0,3)×10 ²	(4,5 ± 0,3)×10 ²	< 7,5×10
A17	(3,3 ± 0,3)×10 ²	(9,3 ± 0,7)×10 ²	(9,5 ± 0,8)×10 ²	(2,4 ± 0,2)×10 ²
A18	(1,9 ± 0,2)×10 ²	(1,1 ± 0,1)×10 ³	(1,1 ± 0,1)×10 ³	< 7,0×10
A19	(1,6 ± 0,2)×10 ²	(1,3 ± 0,1)×10 ³	(1,3 ± 0,1)×10 ³	< 1,0×10 ²
A20	(3,2 ± 0,3)×10 ²	(4,5 ± 0,4)×10 ²	(4,1 ± 0,2)×10 ²	< 6,8 ×10
A21	(1,2 ± 0,1)×10 ²	(3,6 ± 0,3)×10 ²	(3,4 ± 0,3)×10 ²	(4,0 ± 0,3)×10 ²
A22	(2,8 ± 0,2)×10 ²	(1,0 ± 0,1)×10 ³	(9,7 ± 0,8)×10 ²	< 8,5 ×10
A23	(2,2 ± 0,2)×10 ²	(8,6 ± 0,8)×10 ²	(8,9 ± 0,7)×10 ²	(5,5 ± 0,8)×10
A24	(1,8 ± 0,1)×10 ²	(8,3 ± 0,6)×10 ²	(8,5 ± 0,9)×10 ²	< 7,8×10
A25	(1,6 ± 0,1)×10 ²	(8,6 ± 0,9)×10 ²	(8,8 ± 0,7)×10 ²	(5,3 ± 0,6)×10
A26	(2,2 ± 0,2)×10 ²	(9,5 ± 0,9)×10 ²	(9,2 ± 0,6)×10 ²	(4,5 ± 0,5)×10
A27	(1,7 ± 0,1)×10 ²	(1,0 ± 0,1)×10 ³	(9,7 ± 0,9)×10 ²	(3,0 ± 0,4)×10
A28	(1,1 ± 0,1)×10 ²	(6,4 ± 0,7)×10	(5,5 ± 0,7)×10	(4,1 ± 0,3)×10 ²
A29	(6,6 ± 0,7)×10	(6,0 ± 0,5)×10	(7,8 ± 0,6)×10	(3,2 ± 0,2)×10 ²
RFA	(2,6 ± 0,3)×10 ²	(6,4 ± 0,6)×10 ²	(6,5 ± 0,4)×10 ²	(1,9 ± 0,1)×10
SOLO	Área de referência (Bq kg ⁻¹)			
	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	⁴⁰ K
valor médio (N=18)	(5,6 ± 0,61)×10	(9,1 ± 0,7)×10	nd	(4,1 ± 0,5)×10 ²

Tabela 4.9 Concentração de atividade dos radioisótopos, nos pontos amostrados nas pilhas de fosfogesso da Indústria C, na rocha fosfática C e o valor médio no solo de referência.

Amostras	Indústria C (Bq kg ⁻¹)			
	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	⁴⁰ K
C1	(1,3 ± 0,2)×10 ²	(3,5 ± 0,4)×10 ²	(3,5 ± 0,3)×10 ²	< 5,2×10
C2	(9,0 ± 1,2)×10	(5,9 ± 0,7)×10 ²	(5,8 ± 0,4)×10 ²	< 4,3×10
C3	(2,3 ± 0,2)×10 ²	(4,4 ± 0,6)×10 ²	(4,2 ± 0,3)×10 ²	< 6,1×10
C4	(2,4 ± 0,2)×10 ²	(3,1 ± 0,5)×10 ²	(3,0 ± 0,2)×10 ²	< 5,5×10
C5	(2,1 ± 0,2)×10 ²	(3,4 ± 0,4)×10 ²	(3,2 ± 0,2)×10 ²	< 5,5×10
C6	(8,7 ± 0,7)×10	(5,6 ± 0,4)×10	(4,9 ± 0,3)×10	(2,9 ± 0,2)×10 ²
C7	(9,6 ± 0,6)×10	(4,8 ± 0,1)×10 ²	(4,6 ± 0,3)×10 ²	< 9,5×10
C8	<1,2×10	(1,8 ± 0,1)×10 ²	(1,6 ± 0,1)×10 ²	< 8,8×10
C9	(2,2 ± 0,2)×10 ²	(3,0 ± 0,2)×10 ²	(2,9 ± 0,2)×10 ²	< 9,1×10
C10	(9,8 ± 0,7)×10	(5,9 ± 0,4)×10	(4,3 ± 0,4)×10	(3,4 ± 0,2)×10 ²
C11	(1,3 ± 0,1)×10 ²	(2,4 ± 0,2)×10 ²	(2,1 ± 0,1)×10 ²	< 7,0×10
C12	(1,2 ± 0,1)×10 ²	(3,4 ± 0,3)×10 ²	(3,2 ± 0,2)×10 ²	< 1,4×10
C13	(8,3 ± 0,6)×10	(1,2 ± 0,1)×10 ²	(1,1 ± 0,1)×10 ²	(3,6 ± 0,2)×10 ²
C14	(1,2 ± 0,1)×10 ²	(6,1 ± 0,5)×10	(5,6 ± 0,5)×10	(4,7 ± 0,3)×10 ²
C15	(3,2 ± 0,3)×10 ²	(1,0 ± 0,1)×10 ²	(9,4 ± 0,7)×10	(4,6 ± 0,3)×10 ²
RFC	(2,2 ± 0,3)×10 ²	(4,3 ± 0,1)×10 ²	(4,2 ± 0,3)×10 ²	< 7,1×10
SOLO	Área de referência (Bq kg ⁻¹)			
	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	⁴⁰ K
valor médio (N = 18)	(5,6 ± 0,61)×10	(9,1 ± 0,7)×10	nd	(4,1 ± 0,5)×10 ²

nd = não determinado

produtos de decaimento radioativo de séries diferentes, do ²³⁸U e do ²³²Th, respectivamente, apresentam concentrações distintas e, portanto, foram considerados separadamente na análise de agrupamento.

A Figura 4.7 apresenta o resultado da análise de agrupamento dos diferentes pontos da pilha da indústria A, do concentrado de rocha fosfática A e do solo da área de referência, utilizando como variáveis as concentrações de ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ⁴⁰K, valores experimentais apresentados na Tabela 4.8.

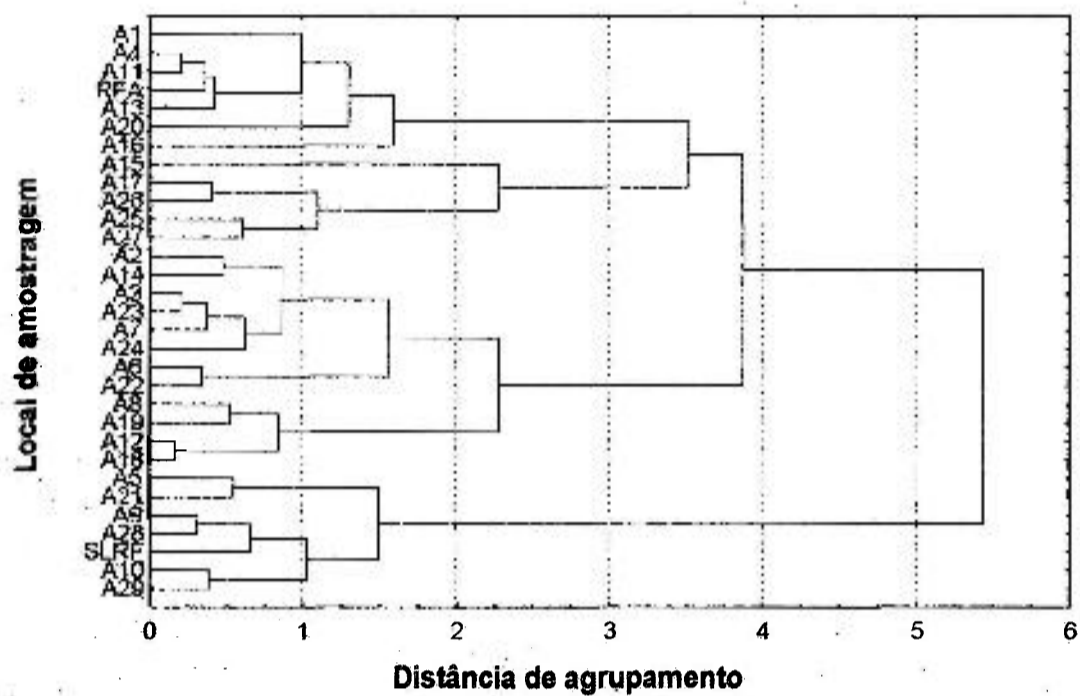


Figura 4.7 Dendrograma empregando a concentração de radioisótopos, nos pontos da pilha da indústria A, no concentrado de rocha A e no solo da área de referência.

A análise de agrupamento das amostras da indústria A identifica a formação de dois grandes grupos dissimilares. O Grupo I apresenta similaridade com a rocha fosfática, enquanto o Grupo II, é similar ao solo da área de referência. O Grupo I é composto por três subgrupos, cujas amostras se unem por similaridade, em cada subgrupo, numa distância de agrupamento muito pequena.

As amostras, que compõem cada grupo de similaridade formado, são apresentadas na Tabela 4.10, na mesma ordem em que aparecem na Figura 4.7. Nesta Tabela são apresentados também os subgrupos do Grupo I.

Tabela 4.10 Grupos de amostras similares no fosfogesso das pilhas A

Grupos similares	Ponto Amostrado
Grupo I	A1, A4, A11, RFA, A13, A20 e A16 A15, A17, A26, A25 e A27 A2, A14, A3, A23, A7, A24, A6, A22, A8, A19, A12 e A18
Grupo II	A5, A21, A9, A28, SRF, A10 e A29

Observou-se que os pontos A5, A21, A9, A28, A10 e A29, formam o Grupo II, que apresenta a maior distância de agrupamento, ao se considerar juntamente todas as amostras de fosfogesso. Este Grupo II apresenta composição mais semelhante ao solo da área de referência, apresentando concentrações de ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{210}Pb baixas e concentrações de ^{40}K altas.

No manuseio e no pré-tratamento destas matrizes, A5, A21, A9, A28, A10 e A29 foi percebido que algumas características relacionadas com a aparência física e com a moagem, tais como cor, brilho, granulometria e dureza das amostras, eram bem diferentes daquelas apresentadas pelas amostras típicas de fosfogesso. Havia uma suspeita inicial de que outros materiais litológicos, tais como solo, argila ou areia pudesse estar presente nestas amostras, misturados ao fosfogesso. Esta suspeita foi confirmada pelos resultados obtidos.

A análise de agrupamento foi utilizada também para se estudar as amostras de fosfogesso provenientes da indústria C. A Figura 4.8 apresenta os resultados obtidos.

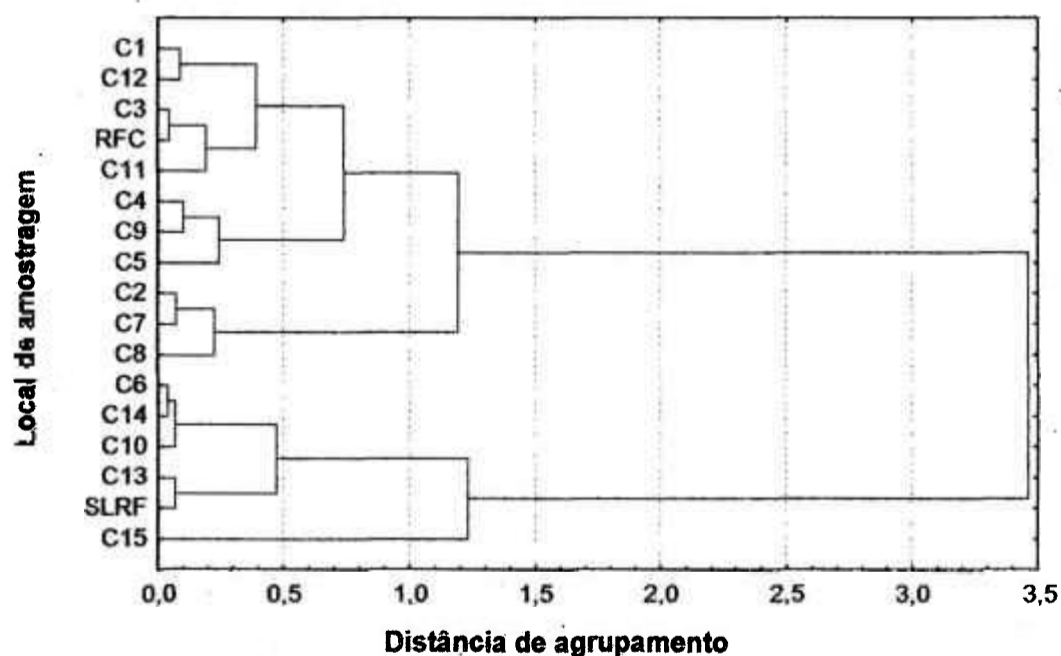


Figura 4.8 Dendrograma empregando a concentração de radioisótopos, nos pontos da pilha da indústria C, no concentrado de rocha C e no solo da área de referência

Identifica-se a formação de dois grandes grupos de similaridade, um associado à rocha fosfática e outro ao solo da área de referência. As amostras, que compõem cada grupo de similaridade formado, são apresentadas na Tabela 4.11, na mesma ordem em que são apresentadas na Figura 4.8.

Tabela 4.11 Grupos de similaridade no fosfogesso amostrado nas pilhas C

Grupos similares	Ponto Amostrado
Grupo I	C1, C12, C3, RFC, C11, C4, C9, C5, C2, C7, C8
Grupo II	C6, C14, C10, C13, SLRF, C15

As amostras de fosfogesso correspondentes aos pontos de amostragem C6, C14, C10, C13 e C15, que formam o Grupo II, apresentaram concentrações de ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{210}Pb menores que as apresentadas pelas amostras de fosfogesso do Grupo I e concentrações de ^{40}K altas, similares aos valores obtidos no solo da área de referência.

Tal como ocorreu para as amostras procedentes da indústria A, no manuseio e no pré-tratamento destas matrizes, percebeu-se que algumas propriedades relacionadas com a aparência física e com a moagem, tais como cor, brilho, granulometria e dureza das amostras correspondentes a estes pontos, eram bem diferentes daquelas apresentadas pelas amostras típicas de fosfogesso. A análise de agrupamento confirmou que estas amostras apresentam na sua composição mistura de fosfogesso e solo da região.

A análise de agrupamento para os resultados químicos e radiológicos, bem como a normalização dos resultados químicos, identificaram as mesmas amostras como não representativas do fosfogesso, para as procedências A e C.

Aparentemente, a distribuição de grupos de similaridade da Tabela 4.10 e Tabela 4.11, para as indústrias A e C respectivamente, não possui relação direta com a composição espacial dos pontos de amostragem na pilha. A não similaridade nos resultados radiométricos, apresentados na Tabela 4.8 e Tabela 4.9, para as concentrações de radioatividade no fosfogesso A e C respectivamente, está muito relacionada com os constituintes que compõem a

amostra em cada ponto da pilha, conforme foi verificado pela análise de agrupamento.

Para comparar os resultados radiométricos obtidos neste trabalho com os dados existentes sobre a determinação de ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K no fosfogesso produzido no Brasil, é necessário citar os trabalhos de maior relevância, já executados sobre o assunto.

Mazzilli e col. (2000a) estudaram a transferência da radioatividade natural entre o ácido fosfórico e o fosfogesso, no processamento do concentrado de rocha e determinaram a concentração de atividade do ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , U e Th no fosfogesso e, no respectivo concentrado de rocha que deu origem a cada lote, para as quatro indústrias nacionais. As concentrações, os intervalos e o desvio padrão relativo que os autores determinaram para o ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso das indústrias A e C estão apresentados na Tabela 4.12.

Silva (2001) caracterizou a distribuição espacial dos radionuclídeos e elementos potencialmente tóxicos nas pilhas de fosfogesso, existentes nas indústrias A e C. O autor determinou concentrações médias de atividade, a partir de amostragem vertical estratificada de fosfogesso nas pilhas, das duas indústrias. As concentrações, os intervalos e o desvio padrão relativo que o autor determinou para o ^{228}Ra e ^{226}Ra no fosfogesso das indústrias A e C estão apresentados na Tabela 4.12.

As concentrações médias, os intervalos e o desvio padrão relativo, referentes ao presente trabalho, foram calculados a partir dos resultados apresentados na Tabela 4.8 e 4.9, para as indústrias A e C, respectivamente, excluindo-se as concentrações das amostras que apresentaram similaridade ao solo da área de referência, na análise de agrupamento. Os resultados deste trabalho foram resumidamente apresentados na Tabela 4.12 juntamente com os dados radiométricos citados na literatura.

Comparando-se os valores de concentrações de atividade calculados no presente trabalho, com os apresentados na literatura, observa-se grande similaridade nos valores médios e intervalos determinados pelos diferentes autores, no fosfogesso das indústrias A e C.

Tabela 4.12 Concentrações de atividades no fosfogesso das indústrias A e C, valores determinados neste trabalho e citados na literatura.

Resultado	Fosfogesso (Bq kg ⁻¹)			Fonte
	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	
Indústria A				
Valor médio ± dp	(2,3 ± 0,5)×10 ²	(8,5 ± 2,4)×10 ²	(8,4 ± 2,4)×10 ²	
intervalo	(1,6 a 3,3)×10 ²	(0,5 a 1,3)×10 ³	(0,4 a 1,2)×10 ³	
DPR (%)	2,0×10	2,8×10	2,9×10	
Valor médio ± dp	(1,8 ± 0,2)×10 ²	(7,0 ± 0,5)×10 ²	(8,9 ± 2,1)×10 ²	Mazzilli
intervalo	(1,5 a 1,9)×10 ²	(6,4 a 7,3)×10 ²	(0,7 a 1,1)×10 ³	e col.
DPR (%)	1,3×10	0,7×10	2,3×10	2000a
Valor médio ± dp	(2,5 ± 0,2)×10 ²	(5,9 ± 0,8)×10 ²	nd	Silva
intervalo	(1,9 a 3,1)×10 ²	(4,7 a 9,4)×10 ²	nd	2001
DPR (%)	0,9×10	1,3×10	nd	
Indústria C				
Valor médio ± dp	(1,6 ± 0,6)×10 ²	(3,6 ± 1,2)×10 ²	(3,4 ± 1,2)×10 ²	
intervalo	(0,1 a 2,4)×10 ²	(1,8 a 5,4)×10 ²	(1,6 a 5,8)×10 ²	
DPR (%)	3,7×10	3,4×10	3,6×10	
Valor médio ± dp	(1,7 ± 0,2)×10 ²	(2,7 ± 0,2)×10 ²	(2,8 ± 0,3)×10 ²	Mazzilli
intervalo	(1,6 a 1,9)×10 ²	(2,5 a 2,9)×10 ²	(2,4 a 3,0)×10 ²	e col.
DPR (%)	1,0×10	0,8×10	1,1×10	2000a
Valor médio ± dp	(2,3 ± 0,3)×10 ²	(2,7 ± 0,8)×10 ²	nd	Silva
intervalo	(1,2 a 3,1)×10 ²	(1,5 a 5,6)×10 ²	nd	2001
DPR (%)	1,2×10	3,0×10	nd	

dp, desvio padrão; DPR (%), desvio padrão relativo (%), nd, não determinado

Apesar dos resultados apresentados por Silva (2001), para as concentrações de ²²⁸Ra e ²²⁶Ra nas indústrias A e C, serem obtidos a partir de um número maior de amostras (N=90) em estratificação, apresentaram um desvio padrão relativo similar aos obtidos por Mazzilli e col. (2000a) e aos calculados no presente estudo. Cabe salientar, que o procedimento de amostragem adotado por

Silva (2001), foi diferente do adotado por Borges e Domingues (2001), que geraram as amostras das pilhas aqui analisadas.

Foi verificado que as amostras representativas do fosfogesso de origem nacional não apresentam ^{40}K na sua composição.

As concentrações de atividade aqui determinadas não serão comparadas aos valores da literatura internacional, pois a maioria dos resultados citados refere-se ao fosfogesso proveniente do processamento de rocha fosfática sedimentar, cujo minério de fósforo é o fosforito. O fosfogesso produzido no Brasil, ocorre a partir de rocha magmática, cujo minério de fósforo é a apatita. Ocorrem diferenças essenciais na radioatividade presente no fosfogesso, obtido pelo processamento de rochas de diferentes origens.

4.3 Avaliação do impacto radiológico ambiental

As doses de radiação foram estimadas considerando-se as possíveis vias críticas de exposição à radiação: contaminação das águas subterrâneas na área de influência das pilhas e a emissão do gás radônio para o ar atmosférico. No caso da contaminação das águas subterrâneas foi considerada apenas a ingestão dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb . O ^{232}Th , embora, também presente no fosfogesso, não foi considerado importante para esta via de exposição, pois apresenta baixa solubilidade em água.

No caso da emissão do radônio para o ar atmosférico, foram consideradas duas vias críticas de exposição: a inalação do gás e seus produtos de decaimento e a irradiação externa. Uma terceira via de exposição levou em consideração a irradiação proveniente da própria pilha de fosfogesso.

As vias críticas de exposição foram definidas como sendo as vias que acarretam as maiores doses de radiação para o indivíduo do público. O grupo crítico foi definido de uma forma conservativa, considerando a permanência do indivíduo sobre a pilha durante o ano inteiro e a ingestão direta da água existente sob as pilhas.

Naturalmente, esta hipótese conservativa foi super estimada, a favor da segurança e partiu de premissas restritivas. Na realidade os trabalhadores que circulam sobre as pilhas são considerados ocupacionalmente expostos, portanto sujeitos a limites de dose ocupacionais (50 mSv/ano), ao invés dos limites de dose para indivíduos do público (1 mSv/ano) e sua permanência sobre as pilhas não excede a algumas horas por dia, da jornada mensal do trabalho.

Os dados aqui gerados devem, portanto, servir apenas como uma estimativa da dose "potencial", à qual os indivíduos do público estariam sujeitos, em decorrência do impacto ambiental das pilhas de fosfogesso.

Além do mais é importante ressaltar que, na avaliação dessas doses foi incluída também a exposição decorrente da radiação de fundo da região, pois não se conseguiu levantar dados anteriores ao início das atividades industriais na área. Os limites de dose, estabelecidos pelas normas nacionais e internacionais para os indivíduos do público, são aplicáveis somente ao incremento de dose decorrente de uma atividade humana.

Para facilitar a avaliação do impacto radiológico ambiental das pilhas de fosfogesso, foram determinadas também doses de radiação, numa área próxima às indústrias, porém ainda preservada e considerada como branco da área de estudo e denominada de área de referência neste trabalho.

4.3.1 Avaliação da dose

4.3.1.1 Cálculo da dose devido à inalação do ar

A concentração de ^{222}Rn presente no ar, determinada nas pilhas da indústria C, está apresentada na Tabela 4.13. Estas amostragens foram executadas no período de setembro/1999 a agosto/2001. A localização dos pontos de amostragem está apresentada na Figura 3.1, do Capítulo 3.

Os produtos de decaimento do ^{222}Rn presentes no ar apresentaram valores de concentração inferiores ao limite de detecção do equipamento, $< 6 \times 10^{-2}$ WLM.

Tabela 4.13 Concentração de atividade do ^{222}Rn (Bq m^{-3}).

Amostras	Data da colheita	^{222}Rn (Bq m^{-3})
Rn C1	28.09.1999	$(0,8 \pm 0,1) \times 10$
Rn C2	28.09.1999	$(4,8 \pm 0,7) \times 10$
Rn C1	11.04.2000	$(3,4 \pm 0,5) \times 10$
Rn C2	11.04.2000	$(2,7 \pm 0,4) \times 10$
Rn C1	12.09.2000	$(1,5 \pm 0,3) \times 10$
Rn C1	07.02.2001	$(1,6 \pm 0,4) \times 10$
Rn C1	14.08.2001	$(1,1 \pm 0,3) \times 10$

Na área de referência, a concentração do ^{222}Rn no ar foi medida nas mesmas condições experimentais, sobre o solo. Esta concentração variou no intervalo de $7 \pm 2 \text{ Bq m}^{-3}$ a $18 \pm 4 \text{ Bq m}^{-3}$, para uma série de sete medidas, no período de abril de 2000 a outubro de 2001.

Na área de referência, a dose efetiva decorrente da inalação do ^{222}Rn existente no ar, variou no intervalo de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mSv ano}^{-1}$ a $2,7 \times 10^{-2} \text{ mSv ano}^{-1}$. Estes valores foram obtidos, a partir do intervalo de concentração das sete medidas feitas.

Os resultados da dose efetiva, decorrente da inalação do ^{222}Rn presente no ar, nas pilhas da indústria C, foram estimados para a menor e a maior concentração de ^{222}Rn , apresentadas na Tabela 4.13. As doses efetivas estimadas variaram de $1,2 \times 10^{-2} \text{ mSv ano}^{-1}$ a $7,2 \times 10^{-2} \text{ mSv ano}^{-1}$. As doses efetivas obtidas indicam que ocorreram alterações significativas das condições meteorológicas, durante as medidas da concentração do ^{222}Rn no ar.

Os valores das doses efetivas, decorrentes da inalação do ^{222}Rn , proveniente do fosfogesso e do solo, para as maiores e menores concentrações do ^{222}Rn no ar, estão apresentadas na Figura 4.9.

A dose efetiva decorrente da inalação do radônio foi estimada, supondo-se que os indivíduos do público teriam um fator de ocupação para ambientes externos igual a 1,0. Nesta suposição, um indivíduo permaneceria 8760 horas

sobre as pilhas de fosfogesso, em um intervalo de tempo de um ano, ou seja permaneceria todo o tempo sobre as pilhas. Nos cálculos dosimétricos da literatura, o número de 1760 horas por ano é descrito como o tempo total, que um indivíduo do público permanece em ambiente aberto, considerando as horas de permanência no trabalho e no interior da casa (UNCEAR,1993). O fator de ocupação adotado é hipotético e muito restritivo, pois está cinco vezes acima do aconselhado na literatura.

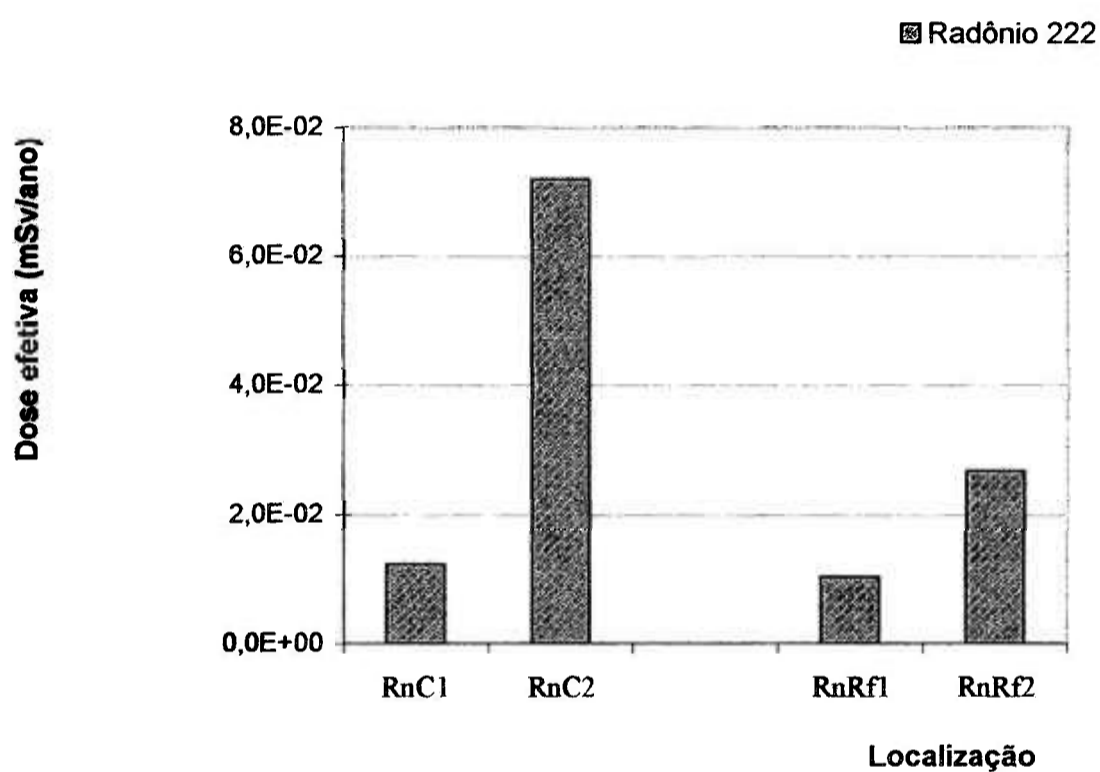


Figura 4.9 Dose efetiva (mSv ano^{-1}) decorrente da inalação do ^{222}Rn no ar, proveniente das pilhas de fosfogesso da indústria C e do solo na área de referência.

Conforme observado, as doses efetivas anuais decorrentes da inalação do radônio que emana das pilhas, apresentaram-se inferiores ao limite de dose para indivíduo do público, de 1 mSv ano^{-1} . Quando se compara a dose efetiva, decorrente da inalação do radônio que emana da pilha do fosfogesso, com a dose decorrente da inalação do radônio que emana do solo na área de referência, observa-se que a menor dose sobre a pilha está dentro do intervalo de dose

calculado para o solo. Estes resultados podem ser explicados pelo fato do fosfogesso ser estocado a céu aberto, facilitando a dispersão do radônio.

Sabe-se que no local a direção predominante do vento é na direção sul-norte, com predominância de 51,8% (Cetesb, 1978), com sentido das pilhas para o Parque Estadual da Serra do Mar. Estes dados demonstram que os ventos dispersam o ^{222}Rn emanado das pilhas e seus produtos de decaimento, fato que foi comprovado pela medida destes produtos de decaimento no ar, que apresentaram um fator de equilíbrio com o ^{222}Rn muito inferior a 0,4. Este número é o valor de equilíbrio entre o ^{222}Rn e os seus produtos de decaimento, citado para ambientes abertos na literatura (Porstendörfer, 1991).

De acordo com o United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, UNSCEAR (1993), para a população mundial, o radônio e os seus produtos de decaimento contribuem com cerca de três quartos da dose efetiva anual decorrente das fontes terrestres e com aproximadamente metade da dose recebida em virtude das fontes radioativas naturais. A dose efetiva total decorrente da exposição ao radônio e seus produtos de decaimento no ar é de aproximadamente $1,2 \text{ mSv ano}^{-1}$, podendo chegar a 10 mSv ano^{-1} , nas regiões onde os níveis de radiação de fundo são elevados (UNSCEAR 1993).

4.3.1.2 Cálculo da dose devido à ingestão de água

Os poços de monitoração localizados próximos às pilhas de fosfogesso da indústria C estão apresentados no mapa de localização da amostragem, Figura 3.1, como WM_i , com i variando de 2 a 5, correspondente ao número de identificação do poço. A colheita das águas na área das pilhas não foi realizada de modo uniforme. Na Tabela 14 são apresentadas as condições utilizadas para a colheita e para o pré-tratamento destas amostras. As águas destes poços de monitoração foram analisadas por espectrometria gama e os resultados, expressos em mBq L^{-1} , são apresentados na Tabela 4.14.

Os poços localizados na área de referência tiveram suas águas amostradas e analisadas por espectrometria gama, nas mesmas condições que

as águas dos poços próximos às pilhas. Os poços desta área foram identificados como WMR_{f_i}, com i variando de 1 a 2, correspondente à identificação do poço. Os resultados analíticos são apresentados na Tabela 4.14, para três amostragens em cada ponto, executadas no período de abril de 2000 a outubro de 2001. Os valores da concentração de atividade estão expressos em mBq L⁻¹.

Tabela 4.14 Concentração de atividades em amostras de águas, dos poços de monitoração da indústria C e dos poços da área de referência.

Poços	Data da Colheita	Concentração de atividade (mBq L ⁻¹)			
		Área das pilhas			
		²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	⁴⁰ K
WM 2	27.09.2000	(8,0 ± 0,4)×10 ³	(1,7 ± 0,1)×10 ³	< (1,5×10 ³)	(8,1 ± 0,4)×10 ³
WM 3	27.09.2000	(4,5 ± 0,2)×10 ³	(1,2 ± 0,1)×10 ³	(2,0 ± 0,1)×10 ³	(7,9 ± 0,5)×10 ³
WM 4	27.09.2000	(4,8 ± 0,2)×10 ³	(1,2 ± 0,1)×10 ³	(3,1 ± 0,2)×10 ³	< (5,8×10 ³)
WM 5	27.09.2000	(6,7 ± 0,3)×10 ³	(2,9 ± 0,2)×10 ³	< (1,5×10 ³)	(11 ± 1)×10 ³
WM 2	31.10.2000	< (0,9×10 ³)	(1,1 ± 0,1)×10 ³	(1,1 ± 0,1)×10 ³	< (5,5×10 ³)
WM 3	31.10.2000	(3,1 ± 0,1)×10 ³	(1,2 ± 0,1)×10 ³	< (0,8×10 ³)	< (5,9×10 ³)
WM 4	31.10.2000	(1,4 ± 0,1)×10 ³	(1,5 ± 0,1)×10 ³	< (0,8×10 ³)	< (5,5×10 ³)
Condições da colheita e do pré-tratamento					
	pH na colheita	Acidulação na colheita	Acidulação no ensaio	Sólidos (mg ml ⁻¹)	Cor dos sólidos
WM 2	5,6	não houve	com HNO ₃ ,	2,8×10 ⁻¹	bege
WM 3	3,7	não houve	lenta, com	3,1×10 ⁻¹	marrom
WM 4	5,6	não houve	indicação de	7,7×10 ⁻¹	cinza
WM 5	5,1	não houve	tamponamento	3,3×10 ⁻¹	cinza
WM 2	5 a 6	com H ₂ SO ₄		3,9×10 ⁻¹	bege
WM 3	5 a 6	com H ₂ SO ₄	não houve	3,5×10 ⁰	marrom
WM 4	não informado	com HNO ₃		1,5×10	cinza
Concentração de atividade (mBq L ⁻¹)					
Poços (n)	Período da Colheita	Área de referência			
		²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	⁴⁰ K
WM Rf1 (3)	04.2000 a	(8,7 ± 1,4)×10	(2,8 ± 0,1)×10	(1,1 ± 0,2)×10	< (5,9×10 ³)
WM Rf2 (3)	11.2001	(3,3 ± 0,4)×10	(1,1 ± 0,2)×10 ²	(4,5 ± 1,6)×10	< (5,9×10 ³)
Valor médio ± dp		(5,7 ± 2,6)×10	(6,9 ± 4,8)×10	(2,4 ± 1,8)×10	nd

As concentrações foram comparadas com as normas pertinentes, vigentes no país (CNEN, 1988; MS, 1990) e foram empregadas posteriormente no cálculo da dose efetiva anual, decorrente da ingestão, para o indivíduo do público.

Na área de referência, as concentrações de atividade médias das águas colhidas nos poços de monitoração foram de $(6,9 \times 10)$ mBq L⁻¹ para o ²²⁸Ra, de $(5,7 \times 10)$ mBq L⁻¹ para o ²²⁶Ra e $(2,4 \times 10)$ mBq L⁻¹ para o ²¹⁰Pb.

As concentrações de atividade médias calculadas nas águas das pilhas foram de $(6,0 \pm 2,4) \times 10^3$ mBq L⁻¹ para o ²²⁸Ra, $(1,5 \pm 0,6) \times 10^3$ mBq L⁻¹ para o ²²⁶Ra e $(2,1 \pm 1,0) \times 10^3$ mBq L⁻¹ para o ²¹⁰Pb. O valor médio das concentrações, neste caso, corresponde à média aritmética, por radionuclídeo, considerando-se todos os poços, de WM2 a WM5, resultados apresentados na Tabela 4.14.

Ao se comparar os resultados, verificou-se que as concentrações de atividade médias da área das pilhas estão acima dos valores de concentrações de atividade médias da área de referência.

No Brasil, o Ministério do Estado da Saúde, na forma de anexo à Portaria N°36/MS/GM, de 19 de janeiro de 1990, Diário Oficial da União de 23/01/90 (MS, 1990), aprovou as normas e os padrões de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano, a serem observadas em todo o território nacional.

De acordo com essas normas, a água potável destinada ao abastecimento para humanos deve atender às seguintes características de qualidade radioativa:

-O valor de referência para a radioatividade alfa total (incluindo o ²²⁶Ra) é de 0,1 Bq L⁻¹ (um décimo de Becquerel por litro)

-O valor de referência para a radioatividade beta total é de 1 Bq L⁻¹ (um Becquerel por litro).

-Se os valores encontrados forem superiores aos referidos acima, deverá ser feita a identificação dos radionuclídeos presentes e a medida das concentrações respectivas. Nesses casos, os valores estabelecidos pela Norma Experimental da Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN NE 3.01, Diretrizes Básicas de Radioproteção (CNEN, 1988), deverão ser aplicados para os radionuclídeos considerados, para se concluir sobre a potabilidade da água.

Os valores radiométricos determinados nas águas dos poços da área de referência foram comparados aos valores da Portaria N°36/MS/GM (MS, 1990) para a atividade alfa e beta total. Supondo que toda a atividade alfa presente na

água seja decorrente da atividade do ^{226}Ra , pode-se afirmar que o valor médio obtido para este radionuclídeo, de 57 mBq L^{-1} , é inferior ao valor de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$.

Da mesma forma, o ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes na água podem ser considerados como os radionuclídeos emissores beta mais restritivos, sob o ponto de vista de radiotoxicidade. A soma das concentrações destes radionuclídeos (69 mBq L^{-1} e 24 mBq L^{-1}) também é inferior ao valor de referência de 1 Bq L^{-1} para a atividade beta total.

Os valores radiométricos determinados nas águas dos poços das pilhas foram comparados com os valores da Portaria N°36/MS/GM (MS, 1990) para a atividade alfa e beta total. Supondo que toda a atividade alfa corresponda ao radionuclídeo ^{226}Ra e toda a atividade beta corresponda aos radionuclídeos ^{228}Ra e ^{210}Pb , os resultados encontrados estão acima dos valores recomendados, de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ para a atividade alfa total e de 1 Bq L^{-1} para a atividade beta total.

É importante salientar que valores acima dos recomendados pela Portaria N°36/MS/GM (MS, 1990) não significam necessariamente que a água não é apropriada para o consumo humano. O Departamento de Radiometria Ambiental do IPEN, em trabalho conjunto com a SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, realizou um levantamento dos níveis de radioatividade das amostras de água destinadas ao abastecimento público do Estado de São Paulo.

De um total de 452 amostras analisadas, três apresentaram concentração de atividade alfa total maior que $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ e uma apresentou concentração de atividade beta total acima de 1 Bq L^{-1} . Estes resultados, por si só, não implicaram no fechamento destes poços de abastecimento.

Em tais casos, as normas internacionais preconizam que seja feita uma análise custo benefício do tratamento das águas, para baixar os valores aos níveis recomendados. Só então, com base nesta avaliação, é que será tomada uma decisão sobre a utilização destas águas, com ou sem tratamento prévio.

A norma CNEN NE 3.01 (CNEN, 1988) estabelece os limites de incorporação anual (LIA) por radionuclídeo, expresso em Bq, para o trabalhador.

Como nesta avaliação de impacto radiológico ambiental, o grupo crítico considerado é o indivíduo do público, o limite de incorporação anual adotado será correspondente a 1/50 do limite estabelecido para o trabalhador, na norma citada.

Na norma CNEN NE 3.01 (CNEN, 1988), 1/50 do limite de incorporação anual específico corresponde a $1,8 \times 10^3$ Bq para o radionuclídeo ^{228}Ra , $1,4 \times 10^3$ Bq para o ^{226}Ra e $0,4 \times 10^3$ Bq para o ^{210}Pb .

Nos poços das imediações das pilhas na indústria C, as concentrações de atividades médias dos radionuclídeos nas águas foram de $6,0 \pm 2,4$ Bq L⁻¹ para o ^{228}Ra , $1,5 \pm 0,6$ Bq L⁻¹ para o ^{226}Ra e $2,1 \pm 1,0$ Bq L⁻¹ para o ^{210}Pb . Supondo-se a ingestão de 2L de água "in natura" por dia, por um período de um ano, estas concentrações correspondem a uma incorporação anual específica por ingestão de $4,38 \times 10^3$ Bq de ^{228}Ra , $1,09 \times 10^3$ Bq de ^{226}Ra e $1,53 \times 10^3$ Bq de ^{210}Pb .

Os resultados de incorporação anual por ingestão das águas, amostradas nos poço na área das pilhas, portanto, estão acima de 1/50 do limite de incorporação anual específico, recomendado para os radionuclídeos ^{228}Ra e ^{210}Pb . A incorporação anual, para o radionuclídeo ^{226}Ra , no entanto está abaixo de 1/50 do limite anual de incorporação específico recomendado.

Vale a pena ressaltar, que todas as comparações aqui elaboradas são restritivas demais, pois supõem um consumo diário de 2L por dia, das águas amostradas dos poços (WM2, WM3, WM4 e WM5) sem qualquer tratamento, durante todo o ano, que é o consumo máximo de água citado para um adulto. Os limites, aos quais as concentrações de atividade foram comparadas, referem-se à água potável, tomando todas as conclusões sobre potabilidade muito conservativas, decisão propositalmente adotada nesta avaliação de impacto radiológico, favorecendo a segurança do indivíduo.

A variabilidade dos resultados obtidos sugere que sejam feitas novas amostragens nos poços WM2, WM3, WM4 e WM5, para que se possam obter dados estatisticamente mais significativos. É primordial continuar a amostragem e a avaliação dos resultados analíticos, para consolidar os dados aqui apresentados, os quais não devem nem podem ser considerados definitivos.

Empregando os resultados de concentração de atividade nas águas, apresentados na Tabela 4.14, foram calculadas as doses efetivas, decorrentes da ingestão de água, supondo-se um consumo individual hipotético de 2 litros de água por dia, durante todos os dias do ano. Esta água seria consumida "in natura", ou seja, sem qualquer tratamento convencional.

Para avaliar a importância relativa da concentração de cada radionuclídeo estudado, nos poços próximos às pilhas, as doses foram calculadas por radionuclídeo, em cada poço de amostragem (WM2, WM3, WM4 e WM5). Na área de referência as doses foram calculadas, por radionuclídeo, para a concentração máxima e mínima obtidas. As doses efetivas, decorrentes da ingestão de água estão apresentadas na Tabela 4.15 e na Figura 4.10.

Tabela 4.15 Dose efetiva decorrente do consumo de água.

Local	Dose efetiva (mSv ano ⁻¹)			Total
	²²⁸ Ra	²¹⁰ Pb	²²⁶ Ra	
Indústria C				
WM 2	3,9	0,6	2,8×10 ⁻¹	4,8
WM 3	1,8	1,0	2,5×10 ⁻¹	3,1
WM 4	1,3	1,6	2,7×10 ⁻¹	2,7
WM 5	3,2	1,6	5,9×10 ⁻¹	5,4
Área de referência				
WMRf1	2,2×10 ⁻²	5,6×10 ⁻³	1,1×10 ⁻²	3,9×10 ⁻²
WMRf2	4,2×10 ⁻²	1,9×10 ⁻²	8,4×10 ⁻³	7,0×10 ⁻²

Considerando a dose em cada poço das pilhas, foi calculada a dose efetiva média de 4,0 mSv ano⁻¹, decorrente da ingestão de água, devido à contribuição dos radionuclídeos ²²⁸Ra, ²²⁶Ra e ²¹⁰Pb.

Na área de referência, o intervalo de dose efetiva calculada, decorrente da ingestão de água, variou de 3,9×10⁻² mSv ano⁻¹ a 7,0×10⁻² mSv ano⁻¹.

Pode ser observado que os resultados finais da dose efetiva, decorrente da ingestão de água, apresentaram-se superiores ao limite para indivíduos do público, 1 mSv ano⁻¹, nos quatro pontos de amostragem próximos às pilhas, sendo que os radionuclídeos ²²⁸Ra e ²¹⁰Pb são os que mais contribuem para a dose total.

Na área de referência, os resultados finais da dose efetiva, decorrente da ingestão, apresentaram-se inferiores a 1 mSv ano^{-1} . A contribuição relativa dos radionuclídeos à dose efetiva foi a mesma, que a apresentada para os poços das pilhas, como pode ser observado na Figura 4.10

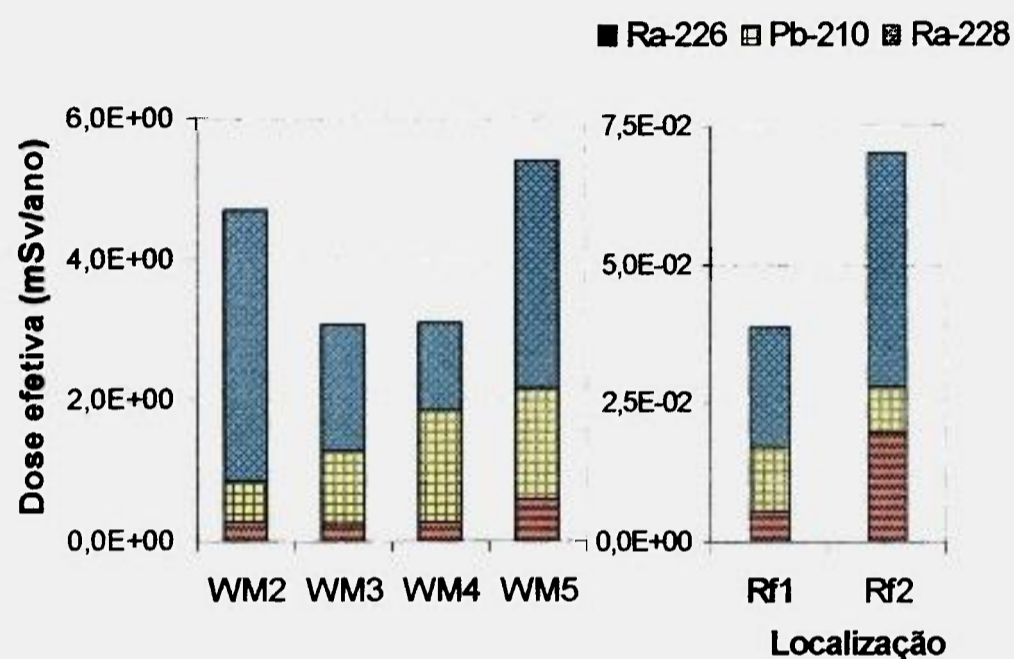


Figura 4.10 Dose efetiva (mSv ano^{-1}) decorrente da ingestão de água, na área das pilhas da Indústria C e área de referência.

Os resultados obtidos, tanto para as concentrações de atividade, quanto para as doses efetivas decorrentes da ingestão de água, demonstram que as pilhas exercem influência nas suas imediações. Conclui-se, portanto, que esta via de exposição é crítica, pois acarreta doses acima dos valores decorrentes da radiação de fundo da região e do limite de dose de 1 mSv ano^{-1} .

4.3.1.3 Cálculo da dose devido à exposição externa

Na indústria C, as exposições à radiação externa foram medidas continuamente, durante o período de julho de 2000 a outubro de 2001, nos pontos TLC1, TLC2 e TLC3, identificados na Figura 3.1.

Na área de referência, as exposições à radiação externa foram medidas, do mesmo modo que nas pilhas, em oito pontos. Foram adotados os valores extremos do intervalo apresentado nas medidas.

Os valores medidos de exposição à radiação externa foram normalizados para exposições trimestrais e foram integrados para um ano. A dose efetiva decorrente da exposição à radiação externa foi calculada, a partir das exposições anuais determinadas. As doses efetivas assim calculadas, nas pilhas e no solo da área de referência, são apresentadas na Tabela 4.16 e Figura 4.11.

Tabela 4.16 Dose efetiva decorrente da exposição externa.

Ponto	Dose (mSv/ano)
	Indústria C
TLC1	1,8
TLC2	2,0
TLC3	3,2
Área de referência	
TL Rf1	1,2
TL Rf2	1,7

Por intermédio dos resultados apresentados na Tabela 4.16 e na Figura 4.11, observa-se que, as doses efetivas anuais decorrentes da exposição externa sobre a pilha de fosfogesso apresentaram um intervalo de $1,8 \text{ mSv ano}^{-1}$ a $3,2 \text{ mSv ano}^{-1}$, com valor médio de $2,5 \text{ mSv ano}^{-1}$.

As doses efetivas anuais, decorrentes da exposição externa sobre o solo na área de referência, apresentaram um intervalo variando de $1,2 \text{ mSv ano}^{-1}$ a $1,7 \text{ mSv ano}^{-1}$, com valor médio de $1,3 \text{ mSv ano}^{-1}$.

Comparando-se os valores médios obtidos para a dose nas pilhas, com a dose na área de referência, observa-se que ambos são da mesma ordem de grandeza. A dose efetiva média sobre as pilhas, descontado o valor da área de referência, se encontra muito próximo do limite de dose do público, 1 mSv ano^{-1} .

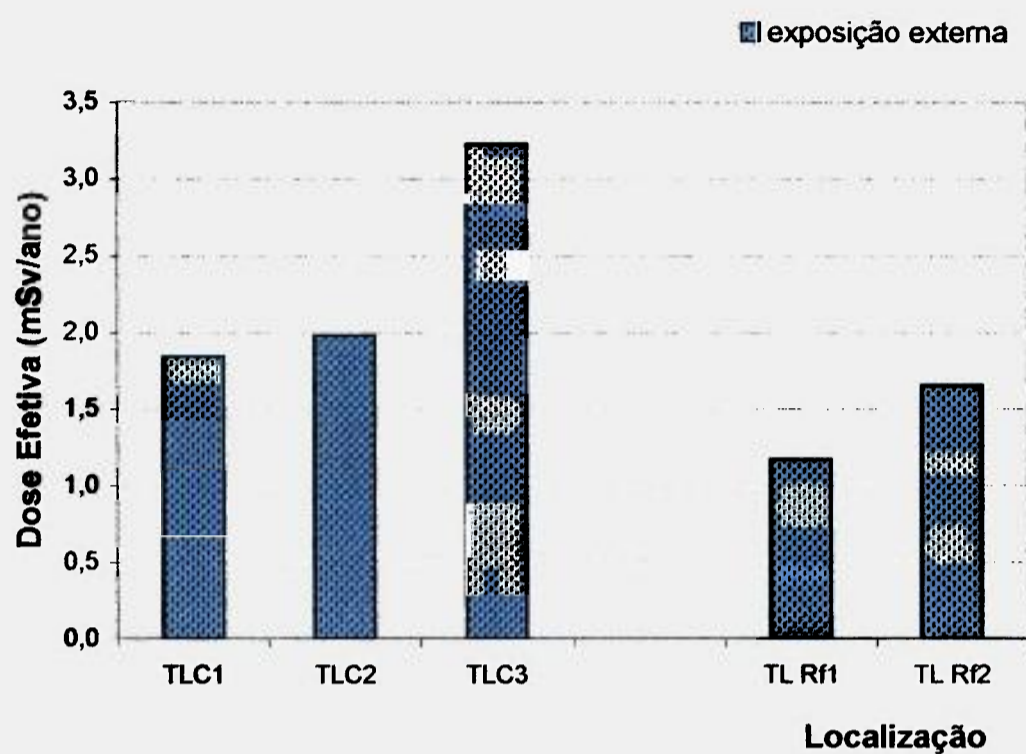


Figura 4.11 Dose efetiva (mSv ano^{-1}) decorrente da exposição externa à radiação, nas pilhas da indústria C e no solo da área de referência.

O ponto TLC3, localiza-se próximo às lagoas de sedimentação e foi o que apresentou a maior dose efetiva. Este ponto TLC3 está localizado próximo ao poço de monitoração WM5, que foi o poço que apresentou também a maior concentração de radionuclídeos nas águas.

As doses efetivas correspondentes aos pontos TLC1, TLC2 e TLC3, apresentaram valores próximos entre si, mas ligeiramente acima do calculado para a região de referência. Isto demonstrou que as pilhas exercem influência no nível da dose efetiva decorrente da exposição externa do indivíduo à radiação.

4.3.1.4 Cálculo da dose devido à radiação proveniente do fosfogesso

Os valores da dose, decorrente da exposição externa à radiação proveniente fosfogesso e do solo, foram calculados por intermédio das concentrações dos radionuclídeos determinados no fosfogesso das pilhas da

indústria C e no solo da área de referência, que foram apresentados na Tabela 4.9, do item 4.2.

No fosfocesso da indústria C foram determinados os radionuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{210}Pb . No solo da área de referência foram determinados os radionuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{40}K , empregando-se, em ambos os casos, a espectrometria gama. As concentrações de atividade, determinadas em cada matriz, por radionuclídeo, foram consideradas para o cálculo da dose efetiva, empregando-se a média aritmética.

As doses foram calculadas supondo-se para um indivíduo do público, um fator de ocupação 1 sobre o material amostrado, já explicado anteriormente (Jacobi e Eisfeld, 1980). Os valores de 40 kg m^{-2} para a densidade superficial do fosfocesso, e 0,2 como o fator de geometria, foram adotados na estimativa da dose efetiva (Jacob e col. 1988b).

As doses efetivas decorrentes da exposição externa aos radionuclídeos presentes no fosfocesso e no solo são apresentadas na Tabela 4.17 e na Figura 4.12.

Tabela 4.17 Dose efetiva decorrente da radiação proveniente do fosfocesso e do solo.

Radionuclídeo	Dose (mSv ano^{-1})
	Fosfocesso Indústria C
^{228}Ra	$2,9 \times 10^{-1}$
^{226}Ra	$9,2 \times 10^{-3}$
^{210}Pb	$7,1 \times 10^{-2}$
Solo Área de referência	
^{228}Ra	$2,6 \times 10^{-2}$
^{226}Ra	$2,6 \times 10^{-3}$
^{40}K	$9,1 \times 10^{-2}$

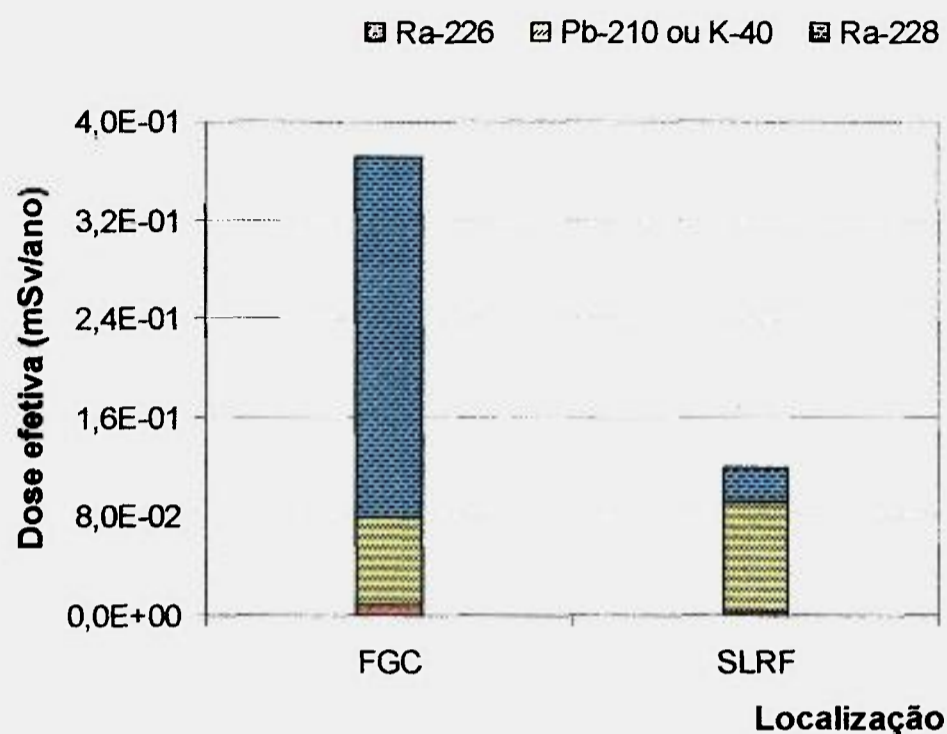


Figura 4.12 Dose efetiva (mSv/ano) decorrente da exposição externa à radiação proveniente do fosfogesso C e do solo da área de referência.

Observa-se, pelos resultados apresentados na Tabela 4.17, que a dose efetiva total decorrente da exposição externa aos radionuclídeos presentes no fosfogesso apresentou um valor de $3,7 \times 10^{-1} \text{ mSv ano}^{-1}$, referente à contribuição conjunta dos radionuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{210}Pb .

A dose efetiva total, decorrente da exposição externa aos radionuclídeos presentes no solo, na área de referência, apresentou uma estimativa de $1,2 \times 10^{-1} \text{ mSv ano}^{-1}$, devido à contribuição dos radionuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{40}K .

Os resultados demonstraram a ocorrência do ^{40}K no solo. No fosfogesso, este radioisótopo esteve abaixo do limite inferior de detecção do sistema de medida, não sendo possível quantificá-lo.

No cálculo da dose efetiva decorrente da exposição externa proveniente do solo e do fosfogesso, observou-se que o valor referente à contribuição relativa do ^{40}K no solo, é similar à contribuição do ^{210}Pb nas pilhas de fosfogesso.

A dose efetiva decorrente da exposição externa à radiação, proveniente do fosfogesso e do solo, foi estimada para um indivíduo do público, com fator de ocupação igual a 1, situação já discutida anteriormente. Pelos resultados da Tabela 4.17 e Figura 4.12 observa-se que as doses calculadas para o fosfogesso estão acima das calculadas para a área de referência, e ambas estão abaixo do limite permitido para indivíduo do público, de 1mSv ano^{-1} . A maior contribuição relativa à dose total na pilha é exercida pelo ^{228}Ra .

A dose decorrente da irradiação proveniente dos radionuclídeos presentes no solo, corresponde a 1/3 da dose calculada na pilha, para a mesma via de exposição.

4.3.1.5 Cálculo da dose efetiva total

As doses de radiação foram estimadas considerando-se as possíveis vias críticas de exposição à radiação: contaminação das águas subterrâneas na área de influência das pilhas, a emanção do gás radônio para o ar atmosférico e a irradiação proveniente da própria pilha de fosfogesso.

Em resumo, os resultados obtidos no cálculo da dose, para as vias de exposição consideradas, foram:

- dose efetiva anual, decorrente da inalação do ^{222}Rn , $4,2 \times 10^{-2} \text{ mSv ano}^{-1}$;
- dose efetiva anual, decorrente da ingestão de água dos poços amostrados, de $4,0 \text{ mSv ano}^{-1}$;
- dose efetiva anual, decorrente da exposição gama externa sobre a pilha de fosfogesso, de $2,5 \text{ mSv ano}^{-1}$;
- dose efetiva anual, decorrente da exposição à radiação proveniente do fosfogesso, correspondente à concentração dos radioisótopos presentes, de $3,7 \times 10^{-1} \text{ mSv ano}^{-1}$.

A dose efetiva estimada, de $6,9 \text{ mSv ano}^{-1}$, teve a seguinte contribuição relativa à dose total: 58% da dose foi relativa à ingestão de água dos poços

existentes próximos às pilhas; 36% relativa à exposição à radiação gama externa, que foi monitorada por dosimetria termoluminescente; 5% relativa à exposição à radiação externa, que foi calculada a partir das concentrações dos radionuclídeos presentes no fosfogesso; 1% relativa à inalação do ^{222}Rn , emanado das pilhas, presente no ar. Como pode ser observada, a maior contribuição relativa é decorrente da ingestão de água.

A contribuição relativa de cada via de exposição é apresentada na Figura 4.13. A dose efetiva total foi obtida, somando-se os valores calculados para as vias de exposição consideradas, resultando num valor de $6,9 \text{ mSv ano}^{-1}$



Figura 4.13 Contribuições relativas à dose efetiva (mSv ano^{-1}), decorrente das diferentes vias de exposição, nas pilhas de fosfogesso da indústria C.

A dose efetiva estimada, de $6,9 \text{ mSv ano}^{-1}$, está acima do limite permitido para indivíduo do público, que é de 1 mSv ano^{-1} . Este fato já era esperado, tendo em vista a quantidade de radioatividade natural presente na rocha fosfática e que é deslocada para o fosfogesso. Já era esperado também, em vista dos parâmetros restritivos adotados no cálculo, os quais já foram discutidos.

É importante ressaltar que o cálculo da exposição à radiação externa por dosimetria TL abrange também a exposição à radiação cósmica, que não foi considerada no cálculo da exposição à radiação proveniente do fosfogesso.

Cabe salientar que os limites de dose, estabelecidos pelas normas nacionais e internacionais para os indivíduos do público, são aplicáveis somente ao incremento de dose decorrente de uma atividade humana. Nos resultados aqui apresentados, está incluída a dose decorrente da radiação de fundo do ambiente, portanto a dose calculada não corresponde ao incremento da dose e sim à dose efetiva total, decorrente das pilhas e da radiação de fundo do local.

4.3.2 Mobilidade do ^{226}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso

Resumidamente, pode-se afirmar que, no processo de cristalização do fosfogesso, os elementos químicos presentes são redistribuídos nas fases sólidas, em diferentes formas químicas, unidos por forças de atração ou ligações químicas, estando associados aos sulfatos, carbonatos, fluoretos ou óxidos, complexados pela matéria orgânica ou permanecer numa fase residual que não reagiu. Os radionuclídeos, presentes no meio em concentrações de traços, de 10^{-15} a $10^{-18} \text{ mol.kg}^{-1}$, como não obedecem às leis das massas da química convencional, sofrem a influência dos outros componentes, na formação da matriz. Portanto, a remobilização potencial dos radionuclídeos no fosfogesso depende das espécies presentes, da interação destas espécies entre si e com os radionuclídeos.

Para a avaliação da mobilidade química do ^{226}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso, foram analisadas amostras de quatro indústrias nacionais, denominadas indústria A, B, C e D. O método empregado foi a extração seqüencial, operacionalizada em bancada.

O processamento do concentrado de rocha, para a obtenção do ácido fosfórico, nas quatro indústrias, é o processo úmido. Embora, as amostras de fosfogesso analisadas nesta extração seqüencial, tenham sido obtidas sob as mesmas condições gerais de processamento químico, podem ocorrer variações menores no processamento adotado por uma determinada indústria, que podem estar associadas à rocha fosfática ou às condições do processo químico. Além do mais, é fato sabido que as indústrias A, B, C e D utilizam matéria-prima nacional, de proveniências distintas, podendo originar fosfogesso de composição química diferente para cada procedência.

Mazzilli e col. (2000a) determinaram concentrações de atividades em níveis variáveis, para os radionuclídeos quantificados, no fosfogesso proveniente das diferentes indústrias.

Devido a esta variabilidade de composição que as amostras de fosfogesso das diferentes procedências apresentam, a investigação da mobilidade química de ^{226}Ra e ^{210}Pb em bancada, foi executada separadamente, para o fosfogesso de cada procedência, A, B, C e D.

4.3.2.1 Extração seqüencial do ^{226}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso

Inicialmente foi determinada a concentração de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{210}Pb nas amostras do fosfogesso proveniente de cada indústria. Para a quantificação do ^{210}Pb e ^{226}Ra no fosfogesso, empregou-se a espectrometria gama.

Após a quantificação destes radionuclídeos, 2,8 g das amostras de fosfogesso das quatro procedências foram submetidas separadamente à extração seqüencial "in vitro", seguindo o protocolo de ensaio descrito no item 3.5.3, do Capítulo 3.

No protocolo de ensaio adotado, para cada extração seqüencial de uma alíquota, foram geradas seis frações de extrato. Sob o ponto de vista de meio químico, estes seis extratos, correspondem a diferentes ações químicas, que

variaram de condições inicialmente brandas a condições finais muito drásticas, representando diferentes graus de intemperismo ao qual a pilha está sujeita no meio ambiente. As seis frações geradas foram denominadas solúvel em água, trocável, carbonatos, óxidos, orgânicos e fração residual. No método de extração seqüencial empregado neste estudo, o pH e o potencial de oxi-redução do meio, foram gradualmente modificados na obtenção das frações.

É importante salientar que o comportamento químico dos radionuclídeos nas frações obtidas na extração seqüencial, é dependente da influência de muitos fatores, tais como: reagentes usados, razões sólido-líquido, condições de temperatura e pressão, condições de tratamento, força iônica, pH e potencial de óxido-redução.

Os resultados obtidos não podem, portanto, ser utilizados para uma interpretação direta do comportamento destes elementos, presentes nas pilhas de fosfogesso, no meio ambiente. Entretanto, estes resultados fornecem informações valiosas sobre as diferenças de comportamento dos radionuclídeos analisados, ^{226}Ra e ^{210}Pb , em relação às várias formas químicas presentes no fosfogesso, ou sobre a influência dos parâmetros do ensaio no comportamento dos radionuclídeos na matriz.

Após a extração seqüencial do fosfogesso, das quatro indústrias, o ^{226}Ra e ^{210}Pb foram quantificados em cada uma das frações obtidas, empregando-se separação radioquímica dos radionuclídeos e contagem alfa e beta total em detector proporcional de fluxo gasoso. A metodologia encontra-se descrita no item 3.5.3.1, do Capítulo 3.

A concentração de atividade de ^{226}Ra e ^{210}Pb determinada em cada fração, foi calculada inicialmente em Bq L^{-1} , a seguir foi transformada em percentual da concentração total de ^{226}Ra e ^{210}Pb , submetida inicialmente à extração seqüencial.

Os percentuais de atividade de ^{226}Ra e ^{210}Pb extraídos em cada fração, relativos à concentração inicial destes radionuclídeos presentes, na alíquota submetida à extração seqüencial, por indústria, são apresentados na Tabela 4.18. Os valores apresentados correspondem à média aritmética de três experimentos

Tabela 4.18 Percentuais de ^{226}Ra e ^{210}Pb solubilizados nas frações da extração seqüencial, para o fosfogesso das indústrias A, B, C e D

Fração seqüencial	Percentuais de extração (%)								Perda de massa (%)
	A		B		C		D		
	^{226}Ra	^{210}Pb	^{226}Ra	^{210}Pb	^{226}Ra	^{210}Pb	^{226}Ra	^{210}Pb	
solúvel	15 ± 5	13 ± 3	17 ± 6	16 ± 6	16 ± 4	18 ± 3	14 ± 4	11 ± 4	84
trocável	10 ± 3	15 ± 4	12 ± 4	18 ± 5	11 ± 4	14 ± 4	9 ± 3	18 ± 7	1,9
carbonatos	12 ± 4	10 ± 4	15 ± 5	13 ± 5	13 ± 4	11 ± 4	13 ± 6	8 ± 4	1,7
óxidos	42 ± 11	55 ± 14	41 ± 13	41 ± 11	40 ± 15	46 ± 14	46 ± 25	52 ± 23	4,1
orgânicos	16 ± 5	5 ±	7 ±	5 ±	11 ± 3	6 ± 2	11 ± 5	8 ± 5	1,5
residual	6 ± 2	2 ± 1	9 ± 4	3 ± 1	8 ± 4	5 ± 3	7 ± 4	5 ± 3	6,5

de extração seqüencial. Na Tabela 4.18, é apresentada também a perda de massa de fosfogesso, correspondente à solubilização da massa inicial de 2,8g em cada fração. Este valor corresponde à média aritmética da perda de massa percentual para as quatro procedências estudadas.

O balanço de massa do fosfogesso, submetido à extração seqüencial, foi determinado por gravimetria, secando-se e pesando-se o resíduo obtido em cada uma das frações.

Analisando os resultados da Tabela 4.18, pode-se concluir que os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{210}Pb presentes no fosfogesso estão disponíveis nas diferentes fases sólidas do fosfogesso estudado, em percentuais variáveis, associados ou se comportando como as diferentes formas químicas extraídas, que correspondem à fração solúvel, associada aos carbonatos, associada aos óxidos, complexada pela matéria orgânica, ou presente no arranjo estrutural residual dos sólidos.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.18, foi calculado o percentual de extração médio, por radionuclídeo, para o fosfogesso das quatro procedências, nas seis frações obtidas. Estes dados são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 Percentuais de extração médios de ^{226}Ra e ^{210}Pb

Fração seqüencial	Percentuais médios de extração (%)	
	^{226}Ra	^{210}Pb
Solúvel em água	15 ± 1	14 ± 3
Trocável	16 ± 2	10 ± 1
Ligada aos carbonatos	10 ± 2	13 ± 1
Ligada aos óxidos	48 ± 6	42 ± 3
Ligada aos orgânicos	6 ± 1	11 ± 4
Residual	4 ± 1	7 ± 1

Os percentuais de extração para o ^{226}Ra e ^{210}Pb , nas várias frações, se mostraram similares para o fosfogesso das quatro procedências A, B, C e D. Os maiores percentuais de ^{226}Ra e ^{210}Pb se encontraram na fração ligada aos óxidos

de Fe, com valores médios de $48 \pm 6\%$ e $42 \pm 3\%$, respectivamente. A fração residual foi a que apresentou o menor percentual de extração, para os dois radionuclídeos estudados. O ^{226}Ra e ^{210}Pb apresentaram um comportamento similar nas várias frações estudadas na extração seqüencial.

4.3.2.2 Análise de agrupamento

Empregando-se os resultados apresentados na Tabela 4.19, referente aos percentuais médios de ^{226}Ra e de ^{210}Pb em cada tipo de fração, obtida na extração seqüencial do fosfogesso das indústrias, foi realizada a análise de agrupamento. A análise de agrupamento está apresentada na Figura 4.14.

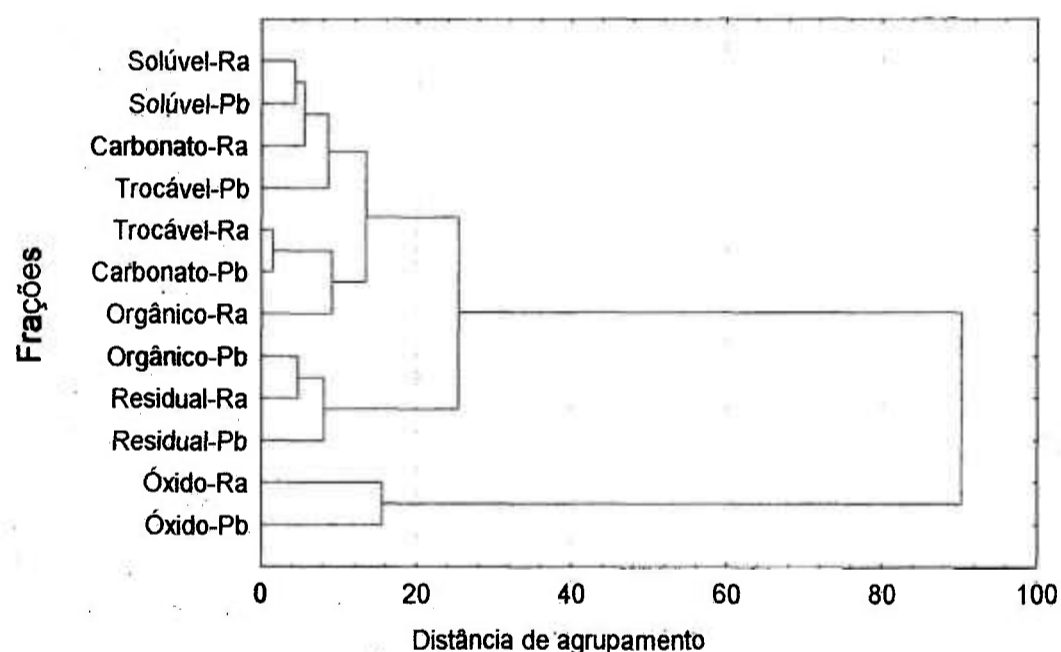


Figura 4.14 Dendrograma das indústrias, utilizando como variáveis as concentrações de ^{226}Ra e ^{210}Pb nas frações da extração seqüencial

O resultado da análise de agrupamento, apresentado na Figura 4.14, indica que as frações extraídas constituíram dois grandes grupos de similaridade. O Grupo I, correspondente ao ^{226}Ra e ^{210}Pb extraídos pelas frações solúvel, trocável, carbonatos, orgânicos e residual. O Grupo II, que corresponde à fração ligada ao óxido de ferro, apresentou o maior percentual de extração.

Dependendo das condições do processamento industrial, o fosfogesso é composto principalmente por sulfato de cálcio bihidratado e em menores quantidades sulfato de cálcio hemihidratado e sulfato de cálcio anidro. Portanto, na primeira fração, onde são extraídos os compostos solúveis em água, dentre os fatores a serem considerados, o mais importante é a solubilidade do sulfato de cálcio em água, relacionando os diferentes graus de hidratação. O coeficiente de solubilidade (Lurie, 1978), a 20 °C, para as diferentes formas hidratadas do sulfato de cálcio, é apresentado na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 Solubilidade do sulfato de cálcio em água.

Grau de hidratação	Coefficiente de solubilidade (g soluto/100g água)
CaSO ₄	0,204
CaSO ₄ 1/2H ₂ O	0,320
CaSO ₄ 2H ₂ O	0,240

Na investigação da fração solúvel em água, a relação de massa fosfogesso:massa de água usada no experimento, de 2,8 g de fosfogesso : 2000g de água, foi suficiente para se atingir o coeficiente de solubilidade das diferentes formas de sulfato de cálcio existentes no fosfogesso. Deste modo, estaria assegurada a solubilização de todo o ²²⁶Ra e ²¹⁰Pb, associado ao sulfato de cálcio, com diferentes graus de hidratação.

Os percentuais de solubilização do ²²⁶Ra ²¹⁰Pb em água, obtidos em bancada, de 15% e 14%, respectivamente, apresentados na Tabela 4.13, demonstraram que estes radionuclídeos, quando presentes no fosfogesso, não estão totalmente associados ao CaSO₄.nH₂O, na forma de Ca(Ra,Pb)SO₄.

Cabe salientar que os resultados obtidos em bancada e a análise de agrupamento demonstraram que o ²²⁶Ra e ²¹⁰Pb são 15% e 14%, respectivamente, solubilizados em água, quando percentual de 84% da massa seca do fosfogesso é perdida nesta solubilização. Portanto, os percentuais de solubilização do ²²⁶Ra e ²¹⁰Pb são baixos quando o percentual de perda de massa de fosfogesso é muito alto. Isto significa que, para se solubilizar 15% e 14%,

respectivamente do ^{226}Ra e ^{210}Pb presentes, é necessário dissolver todo o sulfato de cálcio presente no fosfogesso, correspondente a 84% da massa seca da matriz.

Na avaliação da solubilidade do ^{226}Ra e ^{210}Pb na fração solúvel, outra característica importante que deve ser considerada é o teor de umidade da matriz. Além das fases sólidas, os componentes químicos do fosfogesso podem estar contidos nas águas dos poros, nos interstícios da matriz sólida. Quando presentes nas águas intersticiais, as espécies podem ocorrer como partículas polarizadas, íons inorgânicos ou complexos orgânicos. Estas associações são inter cruzadas e dependentes da oxidação e redução do meio, composição química e parâmetros físico-químicos envolvidos. As águas intersticiais do fosfogesso são ácidas, com potencial de lixiviação de muitas formas químicas presentes.

Borges (2001), determinou o teor de umidade no fosfogesso proveniente da indústria A e C. Adotando secagem à temperatura ambiente, a autora determinou o intervalo de 13% a 33 % de umidade no fosfogesso da indústria A e o intervalo de 14% a 27 % de umidade no fosfogesso da indústria C.

Silva (2001) determinou a umidade no fosfogesso proveniente das mesmas indústrias. O autor determinou, em ensaio a 60°C, valor médio de $15 \pm 2\%$ de umidade no fosfogesso A e $18 \pm 2\%$ de umidade no fosfogesso C.

Na extração seqüencial, as espécies químicas, bem como o ^{226}Ra e ^{210}Pb , que se encontravam inicialmente solubilizadas nas águas intersticiais do fosfogesso foram mobilizadas na fração solúvel, pois no pré-tratamento, a secagem preservou as condições iniciais da matriz, eliminado-se apenas a água intersticial. Portanto, a quantidade de ^{226}Ra e ^{210}Pb , que estava inicialmente presente nas águas dos poros do fosfogesso, foi solubilizada na fração solúvel.

Embora o conteúdo de umidade no fosfogesso seja alto, no intervalo aproximado de 15 a 30%, verificou-se que o percentual de ^{226}Ra e ^{210}Pb associados são relativamente baixos.

Nas operações em bancada empregou-se água deionizada para o estudo da fração solúvel, com maior potencial de solubilização, quando comparado às

águas ambientais, o que garante que o estudo “in vitro”, do presente trabalho, empregou um potencial de solubilização em água, maior que o apresentado nas condições ambientais.

Os parâmetros de bancada, correspondentes à fração solúvel, podem ser indiretamente aplicados no meio ambiente, para o entendimento da ação das águas meteóricas nas pilhas. Estes resultados podem ser úteis nas previsões da ação destas águas quanto à drenagem, percolação, e escoamento pela superfície ou pelos interstícios e poros do fosfogesso, associadas à lixiviação do ^{226}Ra e ^{210}Pb .

4.3.2.3 Determinação dos elementos químicos na extração seqüencial

Com o objetivo de explicar como o ^{226}Ra e ^{210}Pb estão quimicamente associados às diferentes frações químicas, foi necessário investigar a composição macroscópica e microscópica das mesmas. Para esta investigação adotou-se um lote de fosfogesso procedente da indústria A. A seguir, alíquotas de 2,8 g deste fosfogesso foram submetidas à extração seqüencial.

Empregando-se a análise por ativação com nêutrons instrumental comparativa (AANI) foi possível quantificar 18 elementos químicos no lote de fosfogesso A e em cada resíduo gerado na obtenção das frações. A quantificação dos elementos nos resíduos foi utilizada para a determinação da porcentagem de solubilização destes elementos nas seis frações da extração seqüencial.

Os resultados de solubilização dos elementos químicos nas várias frações, são apresentados na Tabela 4.21, juntamente com a perda da massa de fosfogesso, que foi solubilizada na fração correspondente gerada.

Ao se observar os resultados da Tabela 4.21, verifica-se que, apesar da água dissolver 84 % da massa seca do fosfogesso, a perda percentual dos 18 elementos químicos não é representativa, na solubilização em água, resultado também verificado para a solubilização do ^{226}Ra e ^{210}Pb em água

Tabela 4.21 Percentuais de solubilização dos elementos químicos e perda de massa, nas frações obtidas

Fração	Percentuais de extração (%)																		Perda de massa (%)
	La	Sm	Nd	Ce	Tb	Eu	Lu	Yb	U	Th	Hf	Sc	Fe	Co	Sb	Ba	Cr	Ta	
solúvel em água	5	0	8	4	28	15	21	9	7	3	2	20	-2	11	2	0	24	15	84
trocável	2	9	0	60	0	0	0	6	3	3	18	1	1	1	7	9	0	0	1,9
carbonatos	3	9	35	21	28	22	2	19	6	2	3	11	24	21	18	0	0	16	1,7
óxidos	51	8	16	4	24	25	1	0	0	0	7	10	28	11	18	4	8	2	4,1
orgânicos	16	0	2	2	17	20	0	30	12	2	12	12	21	23	0	0	14	3	1,5
residual	27	78	40	16	18	19	76	50	69	88	54	36	36	34	59	91	60	65	6,5

Os elementos químicos que apresentaram maior solubilização em água foram o Lu, Tb, Sc e Cr, mesmo assim, a solubilização destes elementos variou aproximadamente de 21% a 28%, percentuais baixos. Os demais elementos estudados apresentaram solubilidade não significativa em água.

É de suma importância salientar que os elementos TR, quando formam sulfatos simples, cloretos e nitratos são solúveis em água, sendo deslocados para esta primeira fração solúvel. Embora os sulfatos simples apresentem solubilidade em água, a grande parte dos processos de solubilização é exotérmica (Nd, La, Th, Ce), exigindo a dissipação do calor liberado. Os carbonatos de TR são insolúveis em água e teriam sua solubilidade atingida na obtenção da fração de carbonatos.

Os resultados obtidos indicam que os elementos TR não se encontram na forma de sulfatos simples ou presentes na água intersticial, pois seus percentuais de solubilização na fração solúvel foram baixos.

May e Sweeney (1984) solubilizaram o fosfogesso em água e evaporaram a fração solúvel, obtendo um material recristalizado. Executaram então a difratometria de raios X nestes cristais e determinaram apenas sulfato de cálcio dihidrato e hemihidrato. A sensibilidade da análise não foi suficiente para a determinação de elementos traço.

Degetto e col. (2000) determinaram que as pilhas de fosfogesso de Veneza, na Itália, quando submetidas ao intemperismo, apresentaram uma concentração de ^{226}Ra aumentada nas camadas superficiais das pilhas. Os autores atribuíram o resultado à solubilidade seletiva em água, que o CaSO_4 apresenta em relação ao $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$. Esta característica provocou a solubilização do CaSO_4 ao longo do tempo, acarretando um aumento da concentração de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ na superfície das pilhas. Os autores confirmaram este fato pela análise de microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de Raio-X das amostras de fosfogesso, indicando ainda que a concentração aumentada de ^{226}Ra nas amostras superficiais de fosfogesso estava associada à presença de Ba, Al, Si, P e Fe.

Os resultados obtidos por Degetto e col. (2000), embora tenham sido obtidos a partir de estudo feitos em pilhas de fosfogesso, confirmam os resultados "in vitro" do presente trabalho. Os dois estudos demonstram que o ^{226}Ra presente no fosfogesso não está totalmente associado ao CaSO_4 , e sim a outros sulfatos e/ou outros compostos químicos, que são insolúveis em água.

Na fração trocável, Tabela 4.21, o Ce foi solubilizado em percentual de 60% e o Hf, de 18%. Para os demais elementos, a solubilização na fração trocável foi desprezível.

Os elementos químicos Tb, Eu, Fe, Sc e Co apresentaram percentuais de solubilização, os quais variaram similarmente, distribuídos de 10% a 36%, em cada uma das quatro frações: carbonatos, óxidos, orgânicos e residual, resultados apresentados na Tabela 4.21. O lantânio foi o elemento químico que apresentou o percentual de solubilização maior na fração óxidos, 51%, sendo solubilizado em percentuais de 16% e 27% na fração dos orgânicos e residual, respectivamente. Os cátions Fe^{III} não formariam complexos com os elementos TR presentes, se permanecessem no meio como íon simples. Como existe a presença de compostos orgânicos, este Fe^{III} pode ser complexado, juntamente com as TR. Esta é uma das razões do Fe não ser totalmente eliminado na fração óxidos, pois o meio não favorece unicamente a ocorrência dos íons simples deste elemento.

Os resultados citados no parágrafo acima, quando analisados juntamente com os resultados da Tabela 4.18, que demonstraram que os maiores percentuais solubilizados de ^{226}Ra e ^{210}Pb , corresponderam à fração óxidos, indicam que os maiores percentuais de ^{226}Ra e ^{210}Pb que foram solubilizados no fosfogesso, estão associados a 51% do La, 16% do Nd, 24% do Tb, 25% do Eu, 10% do Sc, 28% do Fe, 11% do Co e 18% do Sb presentes na matriz, pois estes são os elementos químicos que foram solubilizados nesta fração de óxidos, nos percentuais mencionados.

Este comportamento pode ser explicado pela propriedade de mais de um estado de valência, que os elementos Nd, Tb, Eu, Fe, Co e Sb apresentam. Além

dos óxidos destes elementos não serem favorecidos no processamento, outras formas químicas que seriam favorecidas na cristalização do fosfogesso são os polifosfatos de TR e elementos bivalentes, que se formam na presença de ácido fosfórico (Abrão, 1994), com a seguinte fórmula geral: $(M^{2+})_3M^{3+}(PO_4)_3$, onde M^{2+} poderia ser um dos elementos Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} ou Pb^{2+} , dentre outros presentes na cristalização do fosfogesso. O M^{3+} poderia ser o Nd, Tb, Eu, Fe ou Co. Na obtenção da fração óxidos em bancada pode ocorrer a redução química destes elementos. Nestas condições, os elementos M^{3+} citados foram reduzidos, solubilizando a molécula do trifosfato duplo, o que libera os cátions M^{2+} . Apesar do La e Sc apresentarem um único estado de valência, foram solubilizados juntamente nesta fração.

Cabe salientar que os polifosfatos são sequestradores de cátions bivalentes como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} ou Pb^{2+} , uma outra explicação para os percentuais maiores de ^{226}Ra e ^{210}Pb que foram solubilizados na fração óxidos.

A literatura já citou que parte da radioatividade presente no fosfogesso está associada a uma fase fosfática da matriz. Degetto e col. (2000) comprovaram que a concentração de ^{226}Ra aumentada nas amostras superficiais das pilhas está relacionada à presença de P, dentre outros elementos químicos.

Kraemer e Curwick (1990) estabeleceram que mais da metade do ^{226}Ra presente no fosfogesso, estava associada a uma fase insolúvel, com baixo percentual de massa, identificada como wavelita, $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$, onde o flúor pode substituir a hidroxila.

Burnett e Hull (1996) verificaram que o ^{226}Ra no fosfogesso apresenta boa correlação com os metais traço Ba, Sr, La, Ce e Pb e com os macroconstituintes Al, P e Fe. Verificaram também que o ^{226}Ra insolúvel no fosfogesso está associado a uma fase mineral fosfática, com composição muito próxima da crandalita, que apresenta a seguinte fórmula geral $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot 5H_2O$.

Luther e col. (1993) estabeleceram fases cristalinas e amorfas, presentes no fosfogesso. Estas fases eram predominantes em Si e P, combinadas em muitos casos com quantidades significativas de Al, Na, K, Ca e/ou S. O Si foi atribuído ao α -quartzo, ou ao feldspato na presença de Al, Na ou K. A presença do P foi atribuída aos resíduos de rocha fosfática no fosfogesso. Algumas amostras continham até 10% de SiO_2 e 1,6% de P_2O_5 .

A fase fosfática que pode estar presente no fosfogesso brasileiro e que foi solubilizada na fração óxidos apresenta na sua composição química, cátions com mais de um estado de valência, o que possibilitou a dissolução na fração óxidos.

De um modo geral, o maior percentual de extração dos 18 elementos químicos foi verificado na fração residual, especialmente para os elementos Sm, Nd, Lu, Yb, Hf, Sb, Ba, Cr, Ta, U e Th, em intervalo de 54% a 91%. Os elementos La, Ce, Tb, Eu, Sc, Fe e Co foram extraídos nesta fração em percentuais menores, variando de 16% a 36%.

O bário apresentou insolubilidade alta nas frações, sendo dissolvido na fração residual, num percentual de 91%, podendo estar presente como sulfato ou fosfato de Ba, com constante produto de solubilidade de $1,1 \times 10^{-10}$ e $6,1 \times 10^{-39}$, respectivamente.

O urânio e tório, emissores radioativos naturais, solubilizados em maior percentual na fração residual, podem estar presentes na forma química de fluoretos ou fosfatos, insolúveis nas demais frações. As constantes produto de solubilidade do $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ e do $\text{UO}_2\text{H}(\text{PO}_4)_4$ são $2,6 \times 10^{-79}$ e $2,1 \times 10^{-11}$, respectivamente.

O Zr está presente no fosfogesso em concentração que não foi possível ser quantificada na matriz, mas que foi quantificada nos resíduos. Este elemento, embora presente em nível de traços, pode formar o $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, que apresenta constante produto de solubilidade de 1×10^{-132} .

Alguns autores (Luther e col. 1993) sugerem que os radioisótopos e/ou alguns elementos presentes na fração residual, sejam provenientes de insignificante quantidade de rocha fosfática, mantida insolúvel no processo industrial e arrastada para o fosfogesso. Na rocha fosfática nacional, um dos minerais altamente insolúvel presente, pode ser principalmente a monazita $(M^{3+}, Th)(PO_4)_4$, onde M^{3+} representa um conteúdo de 50 a 78 % de terras raras leves (Abrão, 1994). Isto explica a solubilização alta das TR na fração residual. Além da possibilidade destes elementos TR estarem presentes na fração residual como sulfatos duplos, fosfatos ou fluoretos formados na cristalização do fosfogesso, que são insolúveis.

Verificou-se que, embora a fração residual corresponda respectivamente a 4% e 7% da quantidade de ^{226}Ra e ^{210}Pb presentes no fosfogesso, esta fração solubilizou o maior percentual dos elementos químicos presentes, insolúveis em água.

À medida que a extração seqüencial avançou, o ataque químico tornou-se mais agressivo. No ambiente isto significa intensificar a ação química do meio ao qual a pilha de fosfogesso estaria exposta. A agressão do meio ambiente, em condições naturais e operação normal, não atinge os níveis estudados.

Numa matriz sólida, como o fosfogesso, gerada em um processo industrial envolvendo dissolução e cristalização, os componentes em concentração macroscópica e em concentrações microscópicas, interagem entre si, de forma distinta.

Os metais traço são redistribuídos entre as diferentes frações das fases sólidas do fosfogesso, por diferentes processos químicos, formando novas espécies. Nessa redistribuição, os tipos de reações químicas que ocorrem, estão muito relacionadas às mudanças de pH, às condições de oxi-redução do meio e a complexação orgânica e inorgânica.

Borges (2001) determinou o pH da rocha fosfática A e C e do fosfogesso proveniente das indústrias A e C. O intervalo determinado foi de 3,3 a 4,8 no fosgesso da indústria A, com o pH da rocha fosfática A de 6,7. O intervalo determinado foi de 3,2 a 4,9 no fosfogesso da indústria C, com o pH da rocha fosfática C de 8,5.

Silva (2001) determinou o pH médio de $3,4 \pm 0,5$ no fosfogesso A e $3,4 \pm 0,4$ no fosfogesso C. O pH ácido observado se deve, provavelmente à presença de resíduos de ácidos fosfórico, sulfúrico e fluorídrico no fosfogesso.

O intervalo de pH do fosfogesso é muito importante, não apenas para se entender a formação das espécies, como também na previsão da mobilidade química destas formas presentes durante a estocagem do fosfogesso.

Nos processos de dissolução que redistribuem os metais traço entre as diferentes fases de um sólido, sabe-se que, o aumento do pH facilita a adsorção dos metais. O aumento do pH e do potencial de oxi-redução facilita a formação de óxidos metálicos. A oxidação da matéria orgânica favorece a formação dos carbonatos metálicos, que são destruídos pela diminuição do pH. A diminuição da força iônica facilita a ocorrência de metais trocáveis, que são deslocados com o aumento da força iônica. A complexação dos metais livres, favorece a ocorrência dos metais organicamente ligados, que podem ser oxidados quimicamente e destruídos. Cada observação deste parágrafo será analisada a seguir, para o fosfogesso, em relação aos dados da Tabela 4.21.

Os resultados demonstraram que no fosfogesso a adsorção dos metais não é acentuada, o que foi verificado pela solubilização baixa dos elementos químicos na fração solúvel e trocável. A força iônica alta não favorece a ocorrência de metais trocáveis. Estes dados foram confirmados pela solubilização baixa dos elementos químicos na fração trocável, exceto o Hf e o Ce.

A formação dos óxidos metálicos, embora seja favorecida pelo potencial redox, não é favorecida pelo pH baixo do meio, dado comprovado pela

solubilização em percentuais dos óxidos de La, Nd, Tb, Eu, Sc, Fe, Co e Sb na fração óxidos.

No fosfogesso, quando ocorre a oxidação da matéria orgânica, simultaneamente ocorre o aumento da concentração de carbonatos e a sua destruição parcial posterior, no pH baixo do processo. Os elementos TR presentes como carbonatos simples seriam insolúveis em água e seriam solubilizados na fração carbonatos. Isto foi observado para as TR Nd, Ce, Tb, Eu, Yb, Sc e para outros elementos, como Fe, Co, Sb e Ta, o que indica a existência de carbonatos de TR na matriz e outros carbonatos insolúveis em água.

Os metais, quando presentes em forma complexa, estão ligados à matéria orgânica com maior facilidade. Pelos dados da Tabela 4.21 os elementos parcialmente solubilizados com a matéria orgânica foram o La, Tb, Eu, Yb, U, Hf, Sc, Fe, Co, e Cr. Apesar do processo de obtenção do ácido fosfórico, exigir um concentrado de rocha com quantidade de matéria orgânica baixa, os orgânicos presentes foram suficientes para ligarem muitos metais complexados. Isto se deve ao intemperismo alto dos complexos carbonatíticos que originaram o concentrado de rocha. Uma das características do intemperismo é gerar compostos orgânicos húmicos, que são polieletrólitos, com um grande número de grupos que são ionizados em solução, são também polifuncionais, com um número de diferentes sítios de ligação.

Os compostos húmicos podem ser considerados como uma mistura altamente complexa, de ácidos orgânicos independentes, sendo que cada ácido pode se ligar a um determinado íon metálico. Por esta consideração, a capacidade de complexação dos ácidos húmicos é considerada alta, dependente do pH, da força iônica, da natureza do metal e da concentração do ligante.

Nos compostos húmicos, a capacidade média de complexação aumenta com o aumento do pH e diminui com o aumento da força iônica, aumenta com o aumento da concentração húmica e varia com a natureza do íon metálico considerado.

Apesar do pH baixo no processo e força iônica alta, os compostos orgânicos presentes, possivelmente húmicos, apresentaram elementos químicos a eles ligados. Portanto, o grau de complexação dos metais, provocado pelos compostos húmicos presentes, deve ser considerado neste estudo de mobilização do ^{226}Ra e ^{210}Pb .

Os compostos húmicos presentes podem participar na oxidação, redução, dissolução e redistribuição dos metais. Os compostos metálicos, provenientes da rocha, no entanto, podem atuar na hidrólise e reações de oxi-redução que degradam os compostos orgânicos ou complexam os metais. Por esta razão, as reações de dissolução e cristalização, que geram o fosfogesso são de interação, e interdependência orgânica:inorgânica.

Os fatores discutidos acima, gerando a presença das formas químicas com solubilidade variada, possibilitou a distribuição dos radioisótopos ^{226}Ra e ^{210}Pb , presentes em massa desprezível, nas várias formas químicas que foram solubilizadas nas frações seqüenciais.

4.3.2.3 Determinação dos constituintes nos resíduos da extração seqüencial

A determinação dos compostos químicos presentes nos resíduos 1 a 5 da extração seqüencial possibilitou identificar, quais as substâncias presentes, que exerceram influência na mobilização do ^{226}Ra e ^{210}Pb , nas seis frações obtidas na extração seqüencial.

O resultado analítico do fosfogesso, demonstrou que o lote procedente da indústria A, aqui empregado, corresponde ao sulfato de cálcio bihidratado. Como o teor de sulfato de cálcio é muito alto na amostra, os outros componentes foram mascarados, impedindo a sua identificação no fosfogesso.

Os resultados analíticos dos resíduos gerados na extração seqüencial, identificaram a presença de sílica (SiO_2) e sulfato de bário (BaSO_4), como componentes químicos, presentes em grande quantidade, em todos os resíduos.

Discutindo conjuntamente para a fração residual, os resultados da difratometria de raios X com os resultados do item anterior, conclui-se que 4% e 7% do ^{226}Ra e ^{210}Pb , respectivamente, presentes no fosfogesso, estão associados a 91% do bário e ao teor total de sílica da matriz, além de estarem associados aos teores altos da maioria dos elementos químicos determinados, já discutidos detalhadamente.

O sulfato de bário determinado pode ter sido gerado no processo de dissolução do concentrado de rocha pelo ácido sulfúrico ou pode ser parte da barita não solubilizada. Isto ocorreu, devido ao conteúdo de bário nos complexos carbonatíticos, que é significativo.

A sílica, pode ser proveniente da rocha fosfática que não reagiu. O beneficiamento da rocha fosfática diminuiu acentuadamente o conteúdo de sílica presente na rocha, mas ficou demonstrado que este mineral não é totalmente eliminado, sendo transferido para o fosfogesso.

Beretka e Mathew (1985) citam que a sílica é adicionada no processamento do ácido fosfórico para favorecer a cristalização do fosfogesso, ou pode estar presente nas águas de alimentação do processo.

A fração residual corresponde, portanto, a uma fração da rocha fosfática que não reagiu ou pode ser formada por compostos gerados no processamento da rocha: sulfatos, fosfatos, silicatos ou fluoretos.

A Figura 4.15 apresenta o espectro gerado na difratometria de raios X para o fosfogesso. O percentual elevado de sulfato de cálcio bihidratado impossibilitou a determinação de outros constituintes na matriz.

As Figuras 4.16 a 4.20 apresentam os espectros obtidos na difratometria de raios X para os resíduos da extração seqüencial, resíduos 1 ao 5, respectivamente.

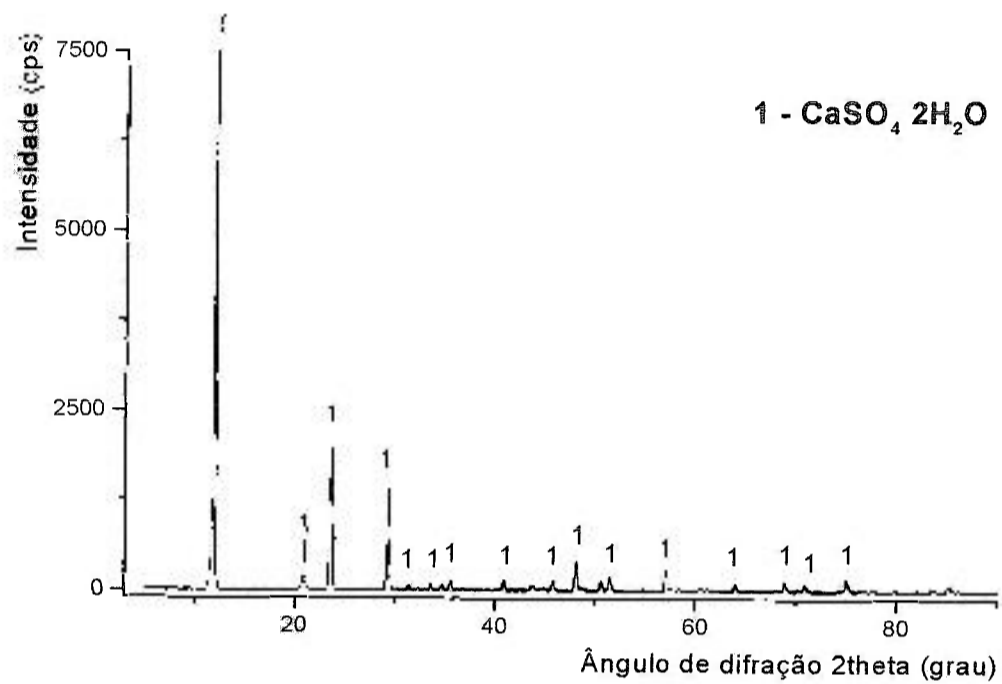


Figura 4.15 Espectro de difração de raios X do fofofesso

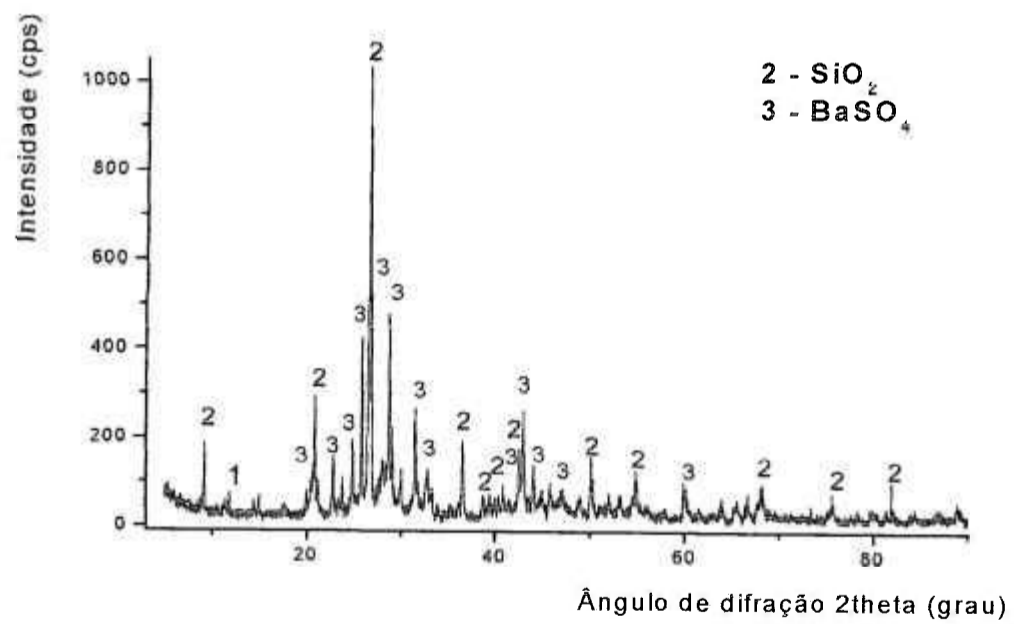


Figura 4.16 Espectro de difração de raios X do Resíduo 1.

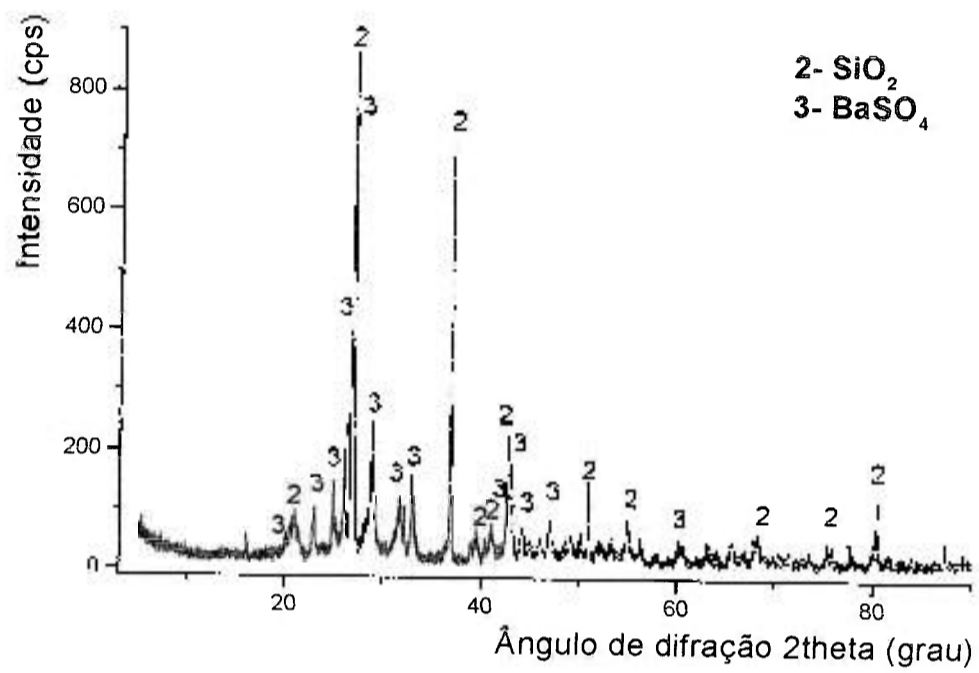


Figura 4.17 Espectro de difração de raios X do Resíduo 2.

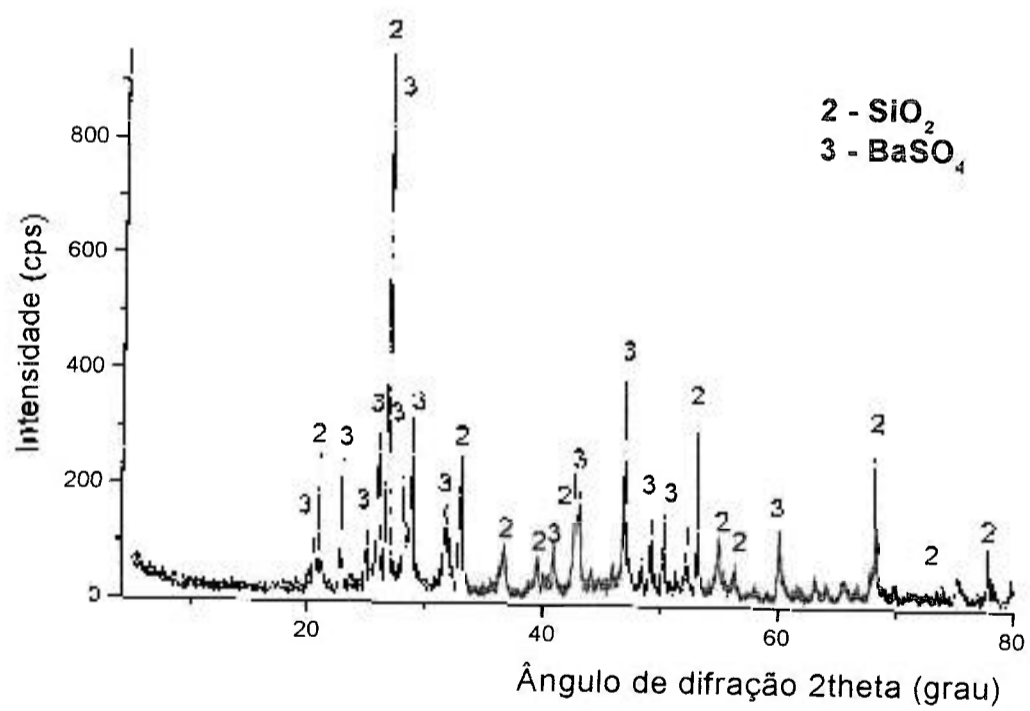


Figura 4.18 Espectro de difração de raios X do Resíduo 3.

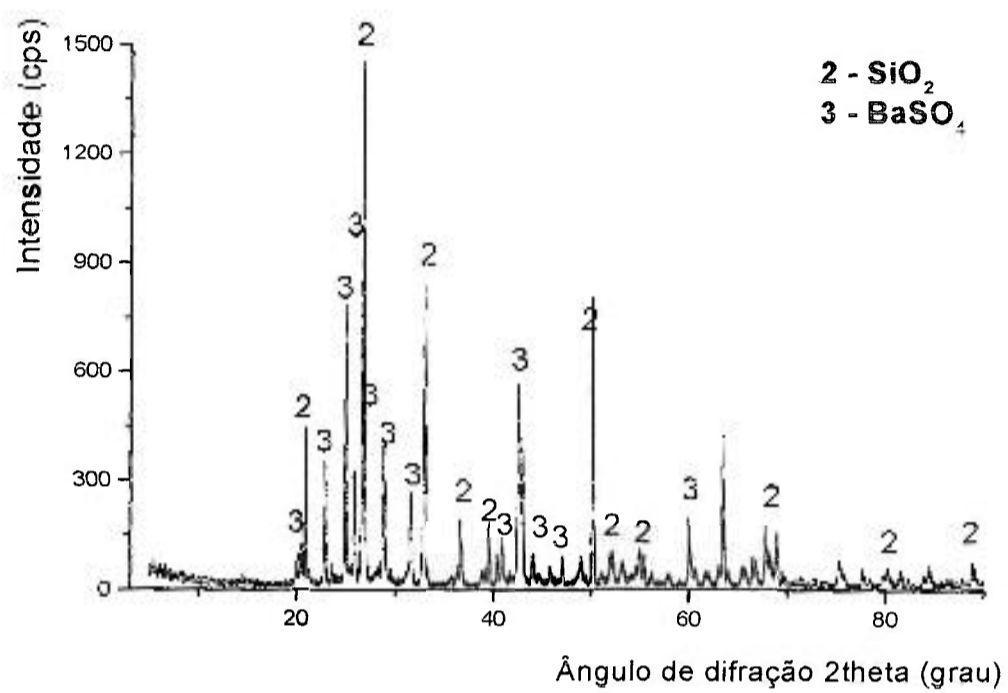


Figura 4.19 Espectro de difração de raios X do Resíduo 4.

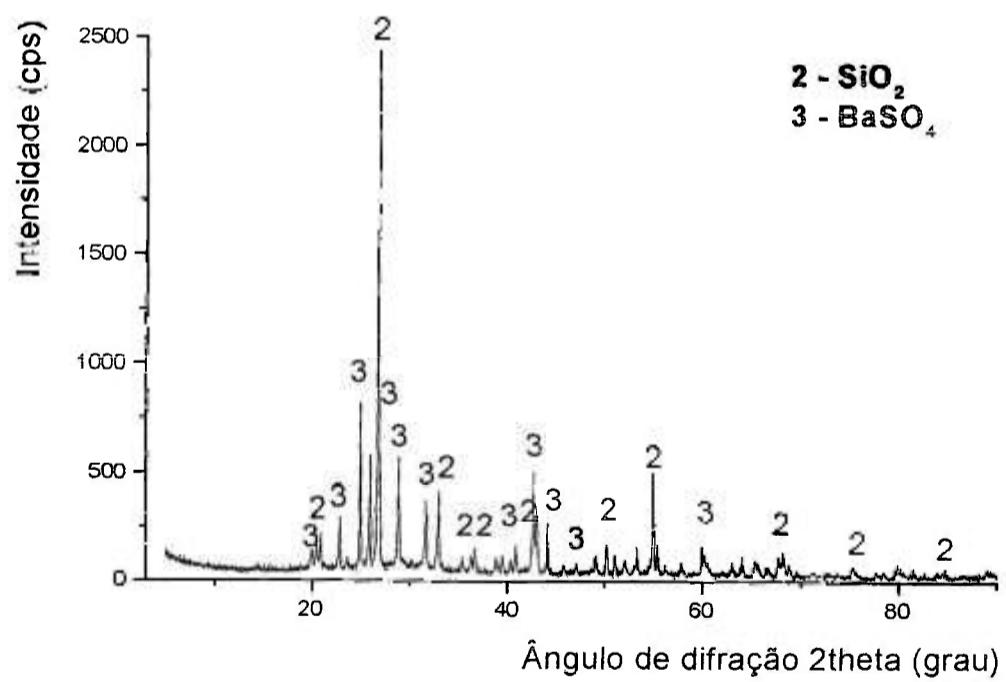


Figura 4.20 Espectro de difração de raios X do Resíduo 5.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Analisou-se o fosfogesso proveniente das pilhas de estocagem das indústrias nacionais de compostos fosfatados localizadas em Cubatão/SP, Copebrás Ltda e Ultrafertil S.A., chamadas respectivamente de indústrias A e C.

A caracterização química das pilhas de fosfogesso possibilitou quantificar 18 elementos químicos, divididos em nove elementos terras raras (La, Sm, Nd, Eu, Tb, Ce, Lu, Yb, Sc), um metal alcalino terroso (Ba), cinco metais de transição (Co, Cr, Fe, Hf e Ta), um semimetal (Sb), e dois actínídeos (U e Th). Os intervalos de concentração para os elementos químicos determinados se mostraram similares para o fosfogesso nacional da indústria A e C, mas mostrou diferença dos valores citados para o fosfogesso internacional. Isto é devido à diferença de composição química e associação mineral da apatita e do fosforito, minério nacional e internacional, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que as pilhas analisadas são bastante homogêneas, enriquecidas nos elementos terras raras Ce, Eu, La, Nd, Sm, Tb e Yb e nos elementos Ba e Th, alcalino terroso e actínídeo, respectivamente.

A caracterização radioativa das pilhas de fosfogesso possibilitou a quantificação dos radionuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K .

Os resultados obtidos para o fosfogesso da indústria A foram $(2,3 \pm 0,5) \times 10 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{228}Ra , $(8,5 \pm 2,4) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{226}Ra e $(8,4 \pm 2,4) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{210}Pb .

Os resultados estabelecidos para o fosfogesso da indústria C foram $(1,6 \pm 0,6) \times 10 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{228}Ra , $(3,6 \pm 1,2) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{226}Ra e $(3,4 \pm 1,2) \times 10^2 \text{ Bq kg}^{-1}$ para o ^{210}Pb .

A caracterização química e radiológica do osfogesso demonstrou que as pilhas são bastante homogêneas, com composição química diretamente dependente do concentrado de rocha que as originou, além de depender dos constituintes litológicos juntamente amostrados.

A caracterização radioativa das pilhas da indústria C permitiu avaliar o impacto radiológico ambiental na sua área de influência. Foram analisadas as vias de exposição consideradas mais importantes: contaminação das águas subterrâneas, emissão do ^{222}Rn e a irradiação proveniente da pilha.

Dentre as vias de transferência estudadas, a mais crítica foi a ingestão de água. As concentrações de atividade médias das águas colhidas nos poços de monitoração variaram de $< (0,9) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ a $(8,0 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ para o ^{228}Ra , de $(1,2 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ a $(2,9 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ para o ^{226}Ra e de $< (0,8) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ a $(3,1 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ para o ^{210}Pb , com valores médios de $(1,5 \pm 0,6) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ para o ^{226}Ra , $(6,0 \pm 2,4) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ para o ^{228}Ra e $(2,1 \pm 1,0) \times 10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ para o ^{210}Pb . Os intervalos determinados estão acima dos valores obtidos para o mesmo tipo de matriz, na área de referência. A variabilidade dos resultados sugere que sejam feitas novas amostragens nos poços WM2, WM3, WM4 e WM5, para que se possam obter dados estatisticamente mais significativos.

Partindo-se da concentração de atividade da água amostrada nos poços de monitoração, supondo que toda a atividade alfa corresponda ao radionuclídeo ^{226}Ra e toda a atividade beta corresponda aos radionuclídeos ^{228}Ra e ^{210}Pb , os resultados encontrados estão acima dos valores recomendados para os padrões de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano, de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ para a atividade alfa total e de 1 Bq L^{-1} para a atividade beta total (Portaria N°36/MS/GM, MS 1990, de 19 de janeiro de 1990, Diário Oficial da União de 23/01/90). Os valores observados, acima dos recomendados, não significam que a água não é apropriada para o consumo humano. Nesse caso a norma pressupõe uma análise custo benefício do tratamento das águas, para baixar os valores aos níveis recomendados. Só então, com base nesta avaliação, pode-se tomar uma decisão quanto a utilização destas águas, com ou sem tratamento.

Supondo o limite de incorporação anual recomendado para o indivíduo do público, na Norma Experimental da Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN NE 3.01 Diretrizes Básicas de Radioproteção (CNEN, 1988), o limite de incorporação anual específico foi excedido para os radionuclídeos ^{228}Ra e ^{210}Pb , estando abaixo do recomendado para o radionuclídeo ^{226}Ra .

A dose efetiva decorrente da ingestão destas águas foi de $4,0 \text{ mSv ano}^{-1}$, 58% da dose efetiva total. A estimativa da dose e as conclusões do parágrafo anterior foram obtidas partindo-se de premissas muito restritivas e conservativas, visando a máxima proteção do indivíduo, supondo-se a ingestão de 2L de água "in natura" por dia, por um período de um ano.

A segunda via crítica foi a exposição externa à radiação proveniente do fosfogesso e à radiação cósmica, que foi estimada a partir dos resultados da dosimetria termoluminescente. Embora este cálculo tenha apresentado um resultado de $2,5 \text{ mSv ano}^{-1}$, correspondente a 36% da dose total, é importante salientar que a dosimetria termoluminescente não discrimina a influência da irradiação cósmica na medida. Os resultados da área de referência, mostram que as doses nas pilhas e no solo apresentam intervalos que estão muito próximos.

O ponto TLC3 foi o que apresentou a maior dose devido à exposição externa ($3,2 \text{ mSv ano}^{-1}$) e o ponto MW5 foi o que apresentou a maior dose devido à ingestão de água ($5,4 \text{ mSv ano}^{-1}$). Estes dois pontos, TLC3 e MW5, são próximos. Sugere-se uma investigação mais detalhada.

A terceira via crítica foi decorrente da exposição à radiação externa proveniente do fosfogesso, que permitiu a estimativa da dose efetiva a partir das concentrações de atividade dos radionuclídeos presentes. A dose efetiva estimada foi de $3,7 \times 10^{-1} \text{ mSv ano}^{-1}$, correspondendo a 5% da dose efetiva total.

A quarta via crítica de transferência foi a inalação. Nas pilhas da indústria C, a concentração de ^{222}Rn presente no ar variou no intervalo de $(0,8 \pm 0,1) \times 10 \text{ Bq m}^{-3}$ a $(4,8 \pm 0,7) \times 10 \text{ Bq m}^{-3}$, a concentração dos produtos de decaimento do ^{222}Rn apresentou valores inferiores ao limite de detecção do equipamento, $< 6 \times 10^{-2} \text{ WLM}$.

Embora, a existência de radionuclídeos no fosfogesso seja fato comprovado, a dose efetiva decorrente da inalação do ^{222}Rn que emana da pilha, $4,2 \times 10^{-2} \text{ mSv ano}^{-1}$, correspondeu a 1% da dose efetiva total. Conclui-se, portanto, que esta via crítica de transferência foi desprezível, em relação às demais. A emissão do ^{222}Rn no cenário estudado foi irrelevante.

A dose efetiva total, decorrente da inalação, da ingestão e da exposição externa sobre a pilha, foi de $6,9 \text{ mSv ano}^{-1}$. O valor está acima do limite de dose estabelecido para o indivíduo do público, para o incremento da dose devido à uma atividade humana, que é de 1 mSv ano^{-1} . A estimativa da dose foi restritiva e supôs a permanência do indivíduo sobre as pilhas por um ano, num total de 8760 horas, ou seja fator de ocupação 1. Esta dose efetiva, de $6,9 \text{ mSv ano}^{-1}$, foi estimada considerando-se a radiação de fundo do local, além do incremento de dose decorrente da influência das pilhas.

Considerando-se que a contaminação das águas dos aquíferos, sob influência das pilhas, foi considerada a principal via de transferência realizou-se um estudo de extração seqüencial em bancada, para o fosfogesso das quatro principais produtoras de ácido fosfórico no Brasil: Copebrás Ltda, Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A, Ultrafertil S.A. e Serrana Fertilizantes, denominadas respectivamente de indústrias A, B, C e D. Em cada fração foi determinado o percentual extraído de ^{226}Ra , ^{210}Pb , 18 elementos químicos, constituintes e a perda de massa.

O ^{226}Ra e ^{210}Pb apresentaram comportamento similar e estão distribuídos em percentuais variáveis nas seis frações estudadas: solúvel em água, trocável, carbonatos, óxidos, orgânicos e residual.

O percentual médio disponível como forma solúvel em água em bancada foi de 15% e 14% para o ^{226}Ra e ^{210}Pb , respectivamente, para o fosfogesso das quatro procedências, correspondendo a uma perda de massa seca de 84%. Conclui-se que para solubilizar um percentual baixo de ^{226}Ra e ^{210}Pb em água é necessário solubilizar praticamente todo o sulfato de cálcio. Outros elementos que se solubilizaram parcialmente nesta fração foram: Tb 28%, Eu 15%, Lu 21%, Sc 20%, Co 11%, Cr 24% e Ta, 15%.

Os percentuais maiores de ^{226}Ra e ^{210}Pb que foram solubilizados no fosfogesso corresponderam à fração óxidos, 48% e 42% respectivamente. Estes percentuais maiores de ^{226}Ra e ^{210}Pb estão associados principalmente ao La, Nd, Tb, Eu, Sc, Fe, Co e Sb.

Os elementos La, Nd, Tb, Eu, Sc, Fe e Co presentes na fração óxidos, juntamente com ^{226}Ra e ^{210}Pb , podem estar formando uma fase fosfática, um polifosfato de TR e elementos bivalentes, que se formam na presença de ácido fosfórico, com a seguinte fórmula geral: $(\text{M}^{3+})_3\text{M}^{2+}(\text{PO}_4)_3$, onde M^{2+} poderia ser um dos elementos Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} ou Pb^{2+} , dentre outros presentes na cristalização do fosfogesso. O M^{3+} poderia ser o La, Nd, Tb, Eu, Sc, Fe ou Co. Este polifosfato duplo, além de poder ter o Ra e Pb na sua própria composição é um seqüestrador de cátions bivalentes.

A fração residual foi a que apresentou o menor percentual de extração, para o ^{226}Ra e ^{210}Pb , 4 e 7%, respectivamente. Estes percentuais de ^{226}Ra e ^{210}Pb podem estar associados à SiO_2 e BaSO_4 , que foram determinados por difração de raios X. Foram encontrados também na fração residual, em porcentagens significativas os elementos químicos: La 27%, Sm 78%, Nd 40%, Ce 16%, Tb 18%, Eu 19%, Lu 76%, Yb 50%, Hf 54%, Sb 59%, Ba 91%, Cr 60%, Ta 65%, U 69% e Th 88%. Estes elementos podem estar presentes como sulfatos ou silicatos insolúveis ou podem ser provenientes da rocha fosfática que não reagiu, pois a rocha nacional apresenta associações minerais de alta insolubilidade, como a monazita, $(\text{M}^{3+}, \text{Th})\text{PO}_4$, onde M^{3+} representa um conteúdo de 50 a 78% de terras raras leves.

A solubilização do ^{226}Ra e ^{210}Pb no fosfogesso em bancada foi dependente da composição química da matriz, influenciando a composição da solução obtida em cada tipo de fração. Este resultado tem influência direta da composição química da rocha fosfática empregada no processamento.

Os parâmetros de bancada, correspondentes à fração solúvel, podem ser indiretamente aplicados no meio ambiente, para o entendimento da ação das águas meteóricas nas pilhas. Estes resultados podem ser úteis nas previsões da ação destas águas quanto à drenagem, percolação, e escoamento pela superfície

ou pelos interstícios do fosfogesso, associadas à lixiviação do ^{226}Ra e ^{210}Pb e ao comportamento destes radioisótopos no fosfogesso que apresente a composição química aqui estudada.

Na avaliação de impacto radiológico ambiental, aqui executada, os resultados analíticos, a partir dos estudos "in loco", demonstraram claramente que as pilhas de fosfogesso estocadas no meio ambiente exercem influência na concentração de ^{226}Ra e ^{210}Pb nas águas subterrâneas nos seus arredores. Entretanto, os resultados analíticos "in vitro" demonstraram que os radioisótopos ^{226}Ra e ^{210}Pb são pouco solubilizados em água e, portanto, não são disponibilizados facilmente para o meio ambiente.

Conclui-se portanto, que a transferência do ^{226}Ra e ^{210}Pb , das pilhas de fosfogesso para as águas subterrâneas, deva ter sua investigação continuada, uma vez que a extração seqüencial sugere que o ^{226}Ra e ^{210}Pb não são totalmente solubilizados em água, mesmo quando a maior parte do sulfato de cálcio é solubilizado.

Conclui-se também, que qualquer tomada de decisão, sob o ponto de vista radiológico aqui analisado, deve ser acompanhada caso a caso, sem generalização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. CETEM/CNPq, Centro de Tecnologia Mineral, Conselho Nacional de Pesquisa, Rio de Janeiro, 1994.
- ABREU, S.F. **Recursos Minerais do Brasil**. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, v.1, p. 71-103, 1973.
- AGUIRRE A.M.; LÉON, M.G. ^{210}Pb distribution in river waters and sediments near phosphate fertilizer factories. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 47(576), p. 599-602, 1996.
- AMES, L.L.; RAI, D. Radionuclide interactions with soil and rock media. Process influencing radionuclide mobility and retention, element chemistry and geochemistry, conclusions and evaluation. **Report n. EPA 520/6-78/007-A**, v. I, USEPA, 1978.
- APHA-AWWA-WEF-USA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION and WATER ENVIRONMENT FEDERATION, UNITED STATES of AMERICA. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**. American Public Health Association, Washington, 1997
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Amostragem de resíduos – Procedimento**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NRR 10007).
- ARMAN A.; SEALS, R.K. A preliminary assessment of utilization alternatives for phosphogypsum, **Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum**, v. 2, p. 562-575, FIRP Pub 01.060-083, Orlando, 1990.
- AUSTIN, R.D. OPPA uranium extraction process. In: **Sulphuric/phosphoric acid plant operations. Technical Manual of Chemical Engineering Progress**. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1982.
- AVERITT, D.W.; GLIKSMAN, J.E. Free water in phosphogypsum. **Fert. Res.** v.24, p. 57-62, 1990.
- BARTI, P.E.; ALBUQUERQUE, P.C.W. Alternativas para a reciclagem do fosfogesso. In: **Anais do II Seminário sobre o uso do gesso na agricultura**. Ibrafos, Uberaba, p. 67-81, 1992.
- BASSAB, W.O.; MIAZAKI, E.S.; ANDRADE, D.F. **Introdução à análise de agrupamentos**. IME-USP, São Paulo, 1990.
- BECKER, P. Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology and economics of the wet process. **Fert. Sci. Technol.**, New York, 2.ed. v.6, p.752, 1989.
- BENNET, S.L.; SANDALLS, F.J. ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in the human environment. A literature review. AEA Technology, (MAFF/AEA-EE0074), 1991.

BERETKA, J.; MATHEW, P. J. Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Phys.* v. 48, p. 87-95, 1985.

BERNARDIS, R. Copebrás dobrará sua capacidade com novo projeto. **Química Industrial**, n. 64, São Paulo, 2000.

BORGES, R.M.M; DOMINGUES, V.B.R. Caracterização do fosfogesso brasileiro gerado no polo industrial de Cubatão. São Paulo, **Relatório CETESB**, junho/2001.

BORGES, R.M.M. **Caracterização tecnológica do fosfogesso gerado no pólo industrial de Cubatão**. Exame de qualificação, dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, agosto/2001.

BORN, H.; LENHARO, L.R.; KAHN, H. Mineralogical characterization of apatites from Brazilian phosphate deposits with reference to flotation behaviour. **Mineral Resources and the Environment**, v.105, pp. B117-B126, 1996.

BRITO, O. Fósferil e Arafétil investem em ampliações. **Brasil Mineral**, v.159, p. 20-22, 1998.

BURNETT, W.C; CHIN, P.; DEETAE, S.; PANIK, P. Release of radium and other decay-series isotopes from Florida phosphate rock. Final Report, **FIPR Pub n.05-0016-059**, 1988.

BURNETT, W.C.; HULL, C.D. Problems and possible remedies concerning NORM in by-product gypsum produced by the phosphate industry. **Health Physics Society Meeting**. Scottsdale, Arizona, 1996.

CARVALHO, L. J. C. B.; RODRIGUES, G. C.; SOUZA, D. M. G.; FREITAS Jr., E. Resposta do milho à aplicação de gesso e déficit hídrico em solo dos cerrados. **Anais do I Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura**. Brasília, p. 61-83, 1986.

CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. **Complexos Carbonatíticos do Brasil: Geologia**. São Paulo, CBMM - Departamento de Geologia, 1984.

CETESB-IPEN. Acordo de mútua cooperação entre CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental e a Comissão Nacional de Energia Nuclear, por sua unidade administrativa em São Paulo, CNEN/SP. **Acordo CETESB 0048/99 - CNEN-IPEN/SP 01036000351/99-15**, São Paulo, 1999.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria de Obras e do Meio Ambiente-SOMA. **Poluição das águas no estuário e baía de Santos**. Cetesb, v.1, v.2, São Paulo, 1978.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria Especial do Meio Ambiente-SEMA. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. Cetesb, São Paulo, 1987.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria Especial do Meio Ambiente-SEMA. **Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo, 1993**. Cetesb, São Paulo, 1994.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria Especial do Meio Ambiente-SEMA. **Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, 1999**. Cetesb, São Paulo, 2000.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria do Meio Ambiente -SMA. **Sistema estuarino de Santos e São Vicente**. Cetesb, São Paulo, 2001.

CNEN. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Licenciamento de instalações radiativas**. Norma experimental CNEN-NE-6.02. Brasília, 1984.

CNEN. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas**. Norma experimental CNEN-NE-6.05, Brasília, 1985.

CNEN. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Diretrizes básicas de radioproteção**. Norma experimental CNEN-NE-3.01. Brasília, 1988

CONAMA. **Padrões e critérios das águas a serem mantidos no território nacional. Resolução Conama Número 20/86, de 18/06/1986**. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 1986.

CPRM. **Catálogo geral de produtos e serviços. Geologia: Mapas metalogenéticos e de previsão de recursos minerais**. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Ministério de Minas e Energia. São Paulo, 1994.

CPRM. **Programa nacional de prospecção de insumos minerais para a agricultura, PIMA**. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Ministério de Minas e Energia. Brasília, 1997

CSCNEPA. **Levantamento de reconhecimento dos solos do estado de São Paulo**. Comissão de Solos do Centro Nacional de Ensino de Pesquisas agrônômicas, 1972.

CUTSHAL, N.H.; LARSEN, I.L.; OLSEN, C.R. Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self-absorption correction. **Nucl. Instrum. Methods**. v.206, p. 309-312, 1983.

DAMASCENO, E.C.; Lima, J.R.B. Aproveitamento de resíduos da indústria de mineração: o fosfogesso gerado pela solubilização de concentrados fosfáticos. In: **III Congresso Italo Brasileiro Di Ingigneria Mineraria**. Verona, Itália, 1994.

DANA, J. **Manual de Mineralogia, Volume I e II**. Ao Livro Técnico S/A Editora e EDUSP, Rio de Janeiro, 1969.

DEGETTO, S.; BERNSTEIN, A. G.; MONTORBIO, L. Characterisation of stockpiled radioactive phosphogypsum waste in the Venice lagoon and evaluation

of its environmental impact. **Fifth International Conference on Methods and Application of Radioanalytical Chemistry**. Kailua-Kona, 2000.

DNPM-2000a. **Informe Mineral 2000**. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2000.

DNPM-2000b. **Sumário Mineral 2000**. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia. Brasília, 2000.

DNPM-2001. **Informe Mineral 2001**. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2001.

DNPM-CVRD. **Principais Depósitos Mineraiis do Brasil**. Departamento Nacional da Produção Mineral, Companhia Vale do Rio Doce. Volume II. pp 429-468, Brasília, 1986.

DOERNER, H.A.; HOSKINS, E. Co-precipitation of radium and barium sulfates. **J. Am. Chem. Soc.** 47, p. 662-675, 1924.

DOMINGUES, V.B.R.; SOUZA, L.A.P.; BORGES, R.M.M. Mapeamento das pilhas de fosfogesso na região de Cubatão. "no prelo".

DOMTAR. **Canadian certified reference materials**. Domtar Inc. Research Centre, Senneville, 1991.

EICHHOLZ, G.G. Human exposure. In: COTHERN, C.R. e SMITH Jr., J.E. Environmental radon. **Environm. Sci. Res.** v. 35, p. 131-172, Plenum Press, New York, 1987.

EISENBUD, M. **Environmental radioactivity**. Academic Press, Orlando, 1987.

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

FAPESP. **A Baixada Santista – Aspectos Geográficos**. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, v.1, v.2, v.3, v.4, São Paulo, 1965.

FÖRSTNER, U.; AHLF, W.; CALMANO, W.; KERSTEN, M.; SCHOER, J. Assessment of metal mobility in sludges and solid wastes. In: BROEKAERT, J. A. C.; GÚCER, S.; ADAMS, F. **Metal speciation in the environment**. Springer-Verlag berlin Heidelberg, Berlim, 1990.

FREITAS, B. J. A disposição do fosfogesso e seus impactos ambientais. **Anais do II Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura**. Uberaba, p. 325-339, 1992

GODOY, J.M.O. Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in gypsum. **Ciência e Cultura**, v. 41, p.86-87, 1989.

GOMIDE FILHO, I. Avaliação econômica do uso do gesso agrícola. **Anais do II Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura**. Uberaba, p. 341-365, 1992.

GONÇALVES, C., FÁVARO, D.I.T., MELFI, A.J., OLIVEIRA, S.M.B., VASCONCELLOS, M.B.A., FORTI, M.C., FOSTIER, A.H., GUIMARÃES, J.R.D., BOULET, R. Aplicação da análise por ativação neutrônica à investigação de solos e sedimentos da Bacia do rio Vila Nova e vale do rio Amapari, Amapá, Brasil. **Geochim. Brasil.**, v. 13, n. 1, p. 27-39, 1999.

GUIDRY, J.J. Environmental impact of airborne radioactivity emissions from a phosphogypsum stack. In: **Proceedings of International Symposium on Phosphogypsum**. FIPR Pub. N. 01-060-083, v. 1, p. 74-86, Orlando, 1980.

GUIMARÃES, P. T. G. O gesso agrícola na neutralização do alumínio nas camadas subsuperficiais do solo: aplicações às culturas anuais e perenes. **Anais do I Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura**. Brasília, p. 145-167, 1986.

HAMILTON, E. I. Exposure to enhanced natural radiation and its regulatory implications. **Sci. Total Environ. Special Issue**, v. 45, 1985.

HEIJDE, H.B. van der; KLIJN, P.J.; PASSCHIER, W.F. Radiological impacts of the disposal of phosphogypsum. **Radiat. Protection Dosimetry**, v.24(174), p.419-423, 1988

HEIJDE, H.B. van der; KLIJN, P.J.; DUURSMA, K.; EISMA, D.; GROOT, A.J. de; HAGEL, P.; Kóster, H.W.; NOOYEN, J.L. Environmental aspects of phosphate fertilizer production in the Netherlands. **Sci. Total Environ.**, v.90, p.103-225, 1990

HORTON, T.R.; BLANCHARD, R.L.; WINDHAM, S.T. **A study of radon and airborne particulates at phosphogypsum stacks in central Florida**. U.S. Environmental Protection Agency Report No 520/5-88-021, 1988.

HULL, C.D.; BURNNET, W.C. Radiochemistry of Florida Phosphogypsum. **J. Environ. Radioactivity**, v.32, n.3, p.213-238, 1996.

HURST, F.J.; POSERY, F.A. Long-term potencial of uranium recovery from H_3PO_4 . In: **Sulphuric/phosphoric acid plant operations. Technical manual of chemical engineering progress**. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1982.

HUSSEIN, E.M. Radiactivity of phosphate ore, superphosphate, and phosphogypsum in ABU-ZAABAL phosphate plant, Egypt. **Health Phys**, v. 67(3), p.280-282, 1994.

IAEA. Measurement of radionuclides in food and the environment. A guidebook. International Atomic Energy Agency, **Technical Reports Series 295, STI/DOC/10/295**, Vienna, 1989.

IAEA. **Isotopes Table**. International Atomic Energy agency, Viena, 2000.

ICRP. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. **Recommendations of the International commission of the Radiological Protection**. Publication 26, Pergamon Press, Oxford. 1977. (ICRP-26).

ICRP. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Principles for limiting exposure of the public to natural sources of radiation. **ICRP Publication 39**, Pergamon Press, Oxford, 1984. (ICRP-39).

ICRP. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. 1990 recommendations of the International Commission on Radiological Protection. **ICRP Publication 60**, Pergamon Press, Oxford, 1991. (ICRP-60).

ICRP. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Protection against Radon-222 at home and work. **ICRP Publication 65**, Ann. ICRP 23 2, Pergamon Press, Oxford, 1993. (ICRP-65).

ICRP. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 2. **ICRP Publication 67**, Pergamon Press, Oxford, 1993.

IPT. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, v. II, São Paulo, 1981.

IPT. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, v.I, v II, São Paulo, 1997.

IUPAC. Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry. International Union of Pure and Applied Chemistry. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 82, p. 5523, 1960.

JACOB, P.; PARETZKE, H.G.; ROSENBAUM, H, ZANKL, M.. Organ doses from radionuclides on the ground. Part I. Simple time dependences. **Health Physics**, 54(6):617-633, 1988.

JACOB, P.; PARETZKE, H.G.; ROSENBAUM, H. Organ doses from radionuclides on the ground. Part II. Non-trivial time dependences. **Health Physics**, n. 55(1),

p.37-49, 1988.

JACOBI, W.; EISFELD, K. Dose to Tissues and Effective Dose Equivalente by Inhalation of Radon-222, Radon-220 and their Short-lived Daughters. **GSF-Report S-625**, 1980, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, 8042 Neuherberg.

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

KOULOHERIS, A.P. Chemical nature of phosphogypsum by various wet phosphoric acid processes. In: **Proceedings of International Symposium on Phosphogypsum**. FIPR Pub. N. 01-001-017, Lake Buena Vista, p. 9-33, 1980.

KRAEMER, T. F.; CURWICK, P. B. Radium isotopes in the lower Mississipi River. **J. Geophys. Res.**, v. 96, p. 2797-2806, 1990.

KRAMER, J.R.; ALLEN, H.E. **Metal speciation. Theory, analysis and application**. Lewis Publishers, Michigan, 1991.

- KRAUSKOPF, K.B. **Introduction to geochemistry**. McGraw-Hill, New York, 1980.
- KUSNETZ, H. Radon daughters in mine atmospheres - A field method for determining concentrations. **Health Physics**, março, 1956.
- LANDGRAF, E. Energy conservation by hemihidrate process. In: **Sulphuric/phosphoric acid plant operations. Technical manual of chemical engineering progress**. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1982.
- LARDINOYE, M.H., WETERINGS, K., van der BERG, W. B. Unexpected Ra-226 build-up in wet phosphoric-acid plants. **Health Phys.** V. 42, p. 503-524, 1982.
- LEBART, L.; MORINEAU, A.; WARWICK, K.M. **Multivariate descriptive statistical analysis. Correspondence analysis and related techniques for large matrices**. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- LIMA, J.R.B. Aproveitamento do fosfogesso gerado como subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados. In: **Anais do Seminário Reciclagem de Rejeitos da Indústria Minerometalúrgica**. Associação Brasileira de Metais, Ouro Preto, 1992.
- LINDSAY, W.L.; VLEK, P.L.G.; CHIEN, S.H. Phosphate minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. Soil Sci. Soc. Am., Wisconsin, p. 1089-1130, 1989.
- LURIE, J. **Handbook Of Analytical Chemistry**. MIR Publishers, Moscow, 1978.
- LUTHER, S. M.; DUDAS, M. J.; RUTHERFORD, P. M. Radioactivity and chemical characteristics of Alberta phosphogypsum. **Water, Air, Soil Pollut.** n. 69, p. 277-290, 1993.
- MACCARINI, M. Propriedades física, química e mecânica do fosfogesso da indústria carboquímica catarinense. In: **Simpósio sobre barragens de rejeitos e disposição de resíduos**. Rio de Janeiro, p. 147-157, 1991.
- MACHADO JUNIOR, C.N., MARIA, M.P., SAIKI, M., FIGUEIREDO, A.M.G. Determination of rare earth elements in the biological reference materials Pine Needles and Spruce Needles by neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v. 233, n.1-2, p. 59-61, 1998.
- MASON, R.L.; GUNST, R.F.; HESS, J.L. **Statistical design and analysis of experiments. With applications to engineering and science**. John Wiley & Sons, New York, 1989.
- MAZZILLI, B.; SAUEIA, C. Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção. **Ambiente Construído**, São Paulo, 1998.
- MAZZILLI, B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.; NISTI, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. **J. Environ. Radioactivity**, v. 49, p. 113-122, 2000.

MAZZILLI, B.; SAUEIA, C.; SANTOS, A.J.G. Implicações radiológicas do uso do fosfogesso como material de construção no Brasil. In: **Seminário Desenvolvimento sustentável e a reciclagem na construção civil: práticas recomendadas**, 3. São Paulo, 2000. Anais: IBRACON, São Pulo, p. 131-132, 2000.

MAY, A.; SWEENEY, J. W. Evaluation of radium and toxic element leaching characteristics of phosphogypsum stockpiles. In: KUNTZE R.A. **The chemistry and technology of gypsum**. ASTM Special Technical publication n. 861, p. 116-159, 1984.

-Mc CLELLAN, G.H.; LEHR, J.R. Crystal chemical investigation of natural apatites. **Am. Mineral**, v. 23, p. 1-19, 1969.

Mc FARLIN, R.F. **Current and anticipated research priorities for the utilization and management of phosphate process byproducts and wastes**. Florida institute of Phosphate Research, Flórida, 1996.

Mc LAREN R.C.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. 1: The fracionation of copper in soils. **J. Soil Sci.**, 24, 172-191, 1973.

METZGER, R.; MCKLVEEN, J.W.; JENKINS, R.; MCDOWELL, W.J. Specific activity of uranium and thorium in marketable rock phosphate as a function of particle size. **Health Phys.**, v. 39, p. 69-75, 1980.

MICHEL, J. *Sources*. In: COTHERN, C.R. & SMITH Jr., J.E. **Environmental radon**. **Environm. Sci. Res.** v. 35, p. 81-130, Plenum Press, New York, 1987.

MS. MINISTÉRIO DA SAÚDE Portaria N°36/MS/GM, de 19 de janeiro de 1990. **Diário Oficial da União**, v. 23/01/90, Brasília, 1990.

NBR-ABNT. 10004-87 - Resíduos sólidos, classificação. Associação Brasileira de Norma Técnica, Rio de Janeiro, 1987.

NBR-ABNT. Amostragem de minério nuclear. Associação Brasileira de Norma Técnica, Rio de Janeiro, 1990.

PAES, V.P. **Caracterização radioquímica dos isótopos de urânio e tório no fosfogesso**. São Paulo, 2001. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo.

PESSENDA, L.C.R.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; FERNANDES, E.A.N.; FERRAZ, E.S.B. Determinação de Ra-226 e Th-232 em amostras de fosfatos naturais, gessos industriais e solos superficiais, por espectrometria gama. In: **Congresso Geral de Energia Nuclear**, 2. Rio de Janeiro, 1988. Anais. Rio de Janeiro: ABEN, 1988, v. 3, p. 403-412.

PO LRA 0904. Determinação radioquímica de ^{210}Pb pela medida beta total. **Procedimento Operacional do Laboratório de Radiometria Ambiental – Manual da Qualidade**, IPEN, São Paulo, 2002

PO LRA 0905. Determinação radioquímica de ^{226}Ra e ^{228}Ra pela contagem alfa e beta total. **Procedimento Operacional do Laboratório de Radiometria Ambiental, Manual da Qualidade**, IPEN, São Paulo, 2002

PORSTENDÖRFER J. Properties and behaviour of radon and thoron and their decay products in the air. In: **Fifth International Symposium on the Natural Radiation Environment**, Salzburg, Austria, 1991.

RAMOS, M.A.P. Gesso, reforço na base. **Globo Rural**, n. 84, p.45-47. 1992.

ROSA, R. **Exposição potencial à radiação natural, no interior de residências, devido ao uso do fosfogesso na indústria da construção civil**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

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

SAAD, S. Radiological characterization of the industry of phosphate in Brazil with emphasis on the Itataia project. In: **Book of extended synopses of International Symposium on the uranium production cycle and the environment**. IAEA-SM-362/4P, Vienna, 2000.

SANTOS, A.J.G.; MAZZILLI, B.P.; FAVARO, D.I.T. Characterization of stockpiled phosphogypsum waste in Santos Basin, Brazil. In: **International congress on the radioecology-ecotoxicology of continental and estuarine environments**. 3-7 Setembro, Aix-en-Provence, 2001, França.

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, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SCHROEDER, J.; GORECKI, H. The dihydrate method of processing ore phosphate in the production of NPK fertilizer with utilization of phosphogypsum. In: **Proceedings of International Symposium on Phosphogypsum**. FIPR Pub. N. 01-001-017, Lake Buena Vista, p. 45-53, 1980.

SENES. An analysis of the major environmental and health concerns of phosphogypsum tailings in Canadá and methods for their reduction. Senes Consultants Limited, Ontario Min Environm., Alberta, 1987.

SHREVE, R.N.; BRINK Jr, J.A. **Indústrias de processos químicos**. Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1977.

SILVA, L.H.C. **Aspectos econômico-ambientais do uso do fosfogesso na agricultura**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, março 1997.

SILVA, L.H.C.; ROSA, R.; GODOY, M.L.; TADDEI, M.H.; AMARAL, E.C.S. A radioatividade no fosfogesso. In: **Proceedings of XI ENFIR/ IV ENAN**, 18-22 agosto, 1997, Poços de Caldas, MG, Brasil.

SILVA, N.C. **Radionuclídeos naturais e elementos tóxicos em pilhas de fosfogesso no Brasil: caracterização e lixiviação**. Tese de Doutorado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

SOHRABI, M. In: Proceedings of international conference on high levels of natural radiation. Ramsar, p. 3-7, 1993.

SOUZA, A.E. **Economia Mineral do Brasil - Rocha Fosfática**. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, p. 190-191, 1995.

SOUZA, A.E. Fertilizantes fosfatados naturais. **Sumário Mineral 1996**. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, v.16, p.52-53, 1996.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford University Press, Oxford, 1989.

SURBER, J.H.; LEIBFRIED, R.W. Extraction of uranium from phosphoric acid. In: **Sulphuric/phosphoric acid plant operations. Technical Manual of Chemical Engineering Progress**. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1982.

TESSIER, A; CAMPBELL, P.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Anal. Chem.**, v.51, n.7. p.844-851, 1979.

UNSCEAR 77. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation; 1977. **Sources and effects of radiation**. United Nations, New York, 1977.

UNSCEAR 82. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation; 1982. **Ionizing Radiation: sources and biological effects**. United Nations, New York, 1982.

UNSCEAR 88. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiations**. Report to the General Assembly, with Annexes, United Nations, New York, 1988.

UNSCEAR 93. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiations**., Report to the General Assembly, with Annexes. New York, 1993.

USEPA 90. United States Environmental Protection Agency. **Federal Register**. v. 55, n.69, p. 13480-13481, Washington, 1990.

USEPA 92. United States Environmental Protection Agency. **Potential Uses of Phosphogypsum and Associated Risks**. PB92-19054, 1992.

VDOVENKO, V.M.; DUBASOV, Y.V. **Analytical chemistry of radium**. New York, Wiley Publishers, 1975.

WINDHAM, S. T.; HORTON, T. R. Assessment of radon exhalation from phosphate gypsum. In: **Proceedings of International Symposium on Phosphogypsum**. FIPR Pub. N. 01-001-017, Lake Buena Vista, p. 493-504, 1980.