

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

FATOR DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS
TERRAS RARAS EM SOLOS TROPICAIS TRATADOS
COM FOSFOGESSO

Kerley Alberto Pereira de Oliveira

Belo Horizonte

2012

**FATOR DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS
TERRAS RARAS EM SOLOS TROPICAIS TRATADOS
COM FOSFOGESSO**

Kerley Alberto Pereira de Oliveira

Kerley Alberto Pereira de Oliveira

**FATOR DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS
TERRAS RARAS EM SOLOS TROPICAIS TRATADOS
COM FOSFOGESSO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Avaliação e gerenciamento de impactos e riscos ambientais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo von Sperling

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vanusa Maria Feliciano Jacomino

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@dena.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Fator de Transferência de Elementos Terras Raras em Solos Tropicais
Tratados com Fosfogesso

KERLEY ALBERTO PEREIRA DE OLIVEIRA

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:


Prof. EDUARDO VON SPERLING


Prof. VANUSA MARIA FELICIANO JACOMINO


Prof. MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO


Prof. JAIME WILSON VARGAS DE MELLO


Prof. MARIA ÂNGELA DE BARRÓS CORREIA MENEZES


Prof. RUBENS MARTINS MOREIRA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Mônica Maria Diniz Leão
Coordenadora

Belo Horizonte, 23 de março de 2012.

Versão Final aprovada por



Prof. Eduardo von Sperling
Orientador

Dedico este trabalho a todas as mentes e corações apaixonados e inquietos em fazer o bem. Toda essa energia contida, que somos incapazes de explicar e definir é o mais próximo que se pode chegar da definição de DEUS, e é para ELE ..., sempre tão presente em minha jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, José Alberto de Oliveira e Catarina Pereira, pela graça da vida.

À minha Rose por ser minha companheira e parceira.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo von Sperling, que acreditou em meu projeto, agradeço a confiança depositada, o sempre pronto atendimento e estímulo otimista.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Vanusa Maria Feliciano Jacomino, agradeço pelos caminhos e oportunidades que me foram oferecidos.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a Maria Ângela de Barros Correia Menezes, agradeço especialmente a amizade, paciência e principalmente por terem sempre acreditado em meus ideais.

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG, que através do seu programa de pós-graduação, permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN, pela parceria na realização deste trabalho, agradeço principalmente ao pessoal do Reator TRIGA.

Aos parceiros, Prof. Dr. Jaime Wilson Vargas de Mello e MSc. David Faria da Silva pelo zelo dispensado no cultivo dos vegetais usados no experimento, bem como o solo coletado.

Às secretárias Rosália (CDTN) e Iara (DESA), pela atenção e apóio logístico.

Às bibliotecárias Virgínia, Nívea e Lenira (CDTN), pela cooperação e dedicação.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo fornecimento da bolsa e à FAPEMIG pelos financiamentos concedidos.

“Seu trabalho vai preencher uma grande parte da sua vida, e a única maneira de ficar realmente satisfeito é fazer o que você acredita ser um ótimo trabalho. E a única maneira de fazer um excelente trabalho é amar o que você faz. . . . Lembrar que estarei morto em breve é a ferramenta mais importante que já encontrei para me ajudar a tomar grandes decisões. Porque quase tudo – expectativas externas, orgulho, medo de falhar – cai diante da morte, deixando apenas o que é importante. Não há razão para não seguir o seu coração...stay hungry...stay foolish”.

(Steve Jobs, 1955-2011)

RESUMO

O uso do fosfogesso (resíduo da indústria de ácido fosfórico) na agricultura é um exemplo de tecnologia sustentável que pode minimizar os impactos de sua geração e promover a preservação das reservas naturais de gesso para as futuras gerações. A taxa de geração do fosfogesso é de aproximadamente 4,8 toneladas para cada tonelada de ácido fosfórico produzido. A produção mundial anual pode ser estimada em 170 milhões de toneladas e a agricultura usa, aproximadamente, 15% deste total. No Brasil são gerados em torno de 12 milhões de toneladas de fosfogesso por ano e parte desse material vem sendo usado a várias décadas na agricultura do cerrado. Vale ressaltar, no entanto, que as avaliações meramente agronômicas podem deixar a desejar do ponto de vista ambiental, visto que o fosfogesso contém vários elementos tóxicos (radionuclídeos, metais, terras raras (ETR), etc.) que podem ser transferidos para o solo, plantas e águas subterrâneas. Neste trabalho calculou-se o fator de transferência (FT) de elementos terras raras (ETR) de solos tratados com fosfogesso para alface, milho e soja em solos típicos do cerrado tratados com 4 doses diferentes de fosfogesso. A determinação dos ETR em todas as amostras foi feita pelo método k_0 de análise por ativação neutrônica. O resultado encontrado (Σ ETR da ordem de 4.000 mg.kg^{-1}) sugere que o fosfogesso analisado é rico em elementos terras raras quando comparado a valores médios de background em amostras ambientais. A concentração total de terras raras (Σ ETR) no solo arenoso foi da ordem de 26 mg.kg^{-1} e de 280 mg.kg^{-1} no solo argiloso, valores estes bem abaixo dos encontrados nas amostras de fosfogesso. O FT dos ETR para as amostras de milho ficaram abaixo do limite de detecção, para as amostras de soja houve transferência de La no solo argiloso (0,0003 – 0,0009). Amostras de alface apresentaram FT de La entre 0,002 – 0,007 para solo argiloso e entre 0,05 – 1,44 para solo arenoso. Observou-se que existe uma tendência em haver valores mais altos de fator de transferência nas amostras de solo arenoso em comparação com solo argiloso. Concluiu-se que não houve diferenças significativas na concentração de ETR nas amostras de solo e vegetais decorrente das diferentes doses de fosfogesso, ou seja, o que realmente importou na transferência de terras raras do solo para as plantas foi o tipo de solo. A dose estimada de ingestão de ETR decorrente da ingestão das hortaliças analisadas neste trabalho foi de $6,04 \text{ mg.ano}^{-1}$.

ABSTRACT

Approximately 170 million tons of phosphogypsum (PG) are produced annually worldwide and agricultural activities use approximately 15% of this production. This material has been used in agriculture, mainly in Brazilian low vegetation ecosystems (*cerrado* region). However, this material may contain several toxic elements such as radionuclides and Rare Earth Elements (REE) which can be transferred to soil, plants, and water sources. The objective of this work was to determine the REE transfer factor (TF) of the PG amended soil to lettuce, corn, and soybean. Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) was employed as the method to determine REE contents in PG, soil, and crop samples. The total REE concentration in PG was 4.000 mg.kg^{-1} . The total REE concentration in soil samples were 26 mg.kg^{-1} in sandy soil and 280 mg.kg^{-1} in clayey soil. These results showed that PG is a REE concentration waste. Transfer factors for REE to corn, from two types of amended soils, were below detection limits. The REE transfer factor from clayey soil to soybean was $0.0003 - 0.0006$ of La. TF of La from clayey soil to lettuce was $0.002 - 0.007$ and $0.05 - 1.44$ from sandy soil. Different doses of PG used in soil samples did not influence REE transfer factors. The really important factor in REE Transfer Factor was the type of soil. The REE intake dose was $6,04 \text{ mg.ano}^{-1}$.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XII
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVO GERAL.....	19
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 O SISTEMA SOLO-PLANTA.....	20
3.2 FATOR DE TRANSFERÊNCIA.....	24
3.3 O RESÍDUO FOSFOGESSO.....	27
3.3.1 <i>Caracterização e classificação do fosfogesso</i>	31
3.3.2 <i>Aplicações do fosfogesso</i>	35
3.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS	37
3.4.1 <i>Introdução</i>	37
3.4.2 <i>Elementos terras raras no sistema solo-planta</i>	41
3.4.3 <i>Elementos terras raras no fosfogesso</i>	45
3.5 O MÉTODO K_0 DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA	47
3.5.1 <i>Introdução</i>	47
3.5.2 <i>Princípio fundamental</i>	48
3.5.3 <i>O método k_0</i>	50
3.5.4 <i>Espectrometria gama</i>	51
3.5.5 <i>Programas computacionais</i>	52
3.5.6 <i>Vantagens</i>	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 PROCEDIMENTOS DE COLETA E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.....	55
4.1.1 <i>Fosfogesso</i>	55
4.1.2 <i>Solo</i>	57
4.2 EXPERIMENTOS EM CASA DE VEGETAÇÃO	59
4.2.1 <i>Preparo e tratamento das amostras vegetais</i>	63
4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	64
4.3.1 <i>Instrumentação e preparação das amostras para utilização do método k_0 de análise por ativação neutrônica</i>	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO QUANTO À FERTILIDADE	66
5.2 CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE FOSFOGESSO	69
5.3 CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO.....	72
5.4 CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO TRATADO COM FOSFOGESSO.....	75
5.5 CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE ALFACE, MILHO E SOJA	79
5.6 FATOR DE TRANSFERÊNCIA	86
5.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	90
5.7.1 <i>Controle de qualidade</i>	90
5.7.2 <i>Análise estatística dos resultados</i>	92
5.8 ESTIMATIVA DA DOSE	95
6 CONCLUSÃO	96
7 RECOMENDAÇÕES	97
REFERÊNCIAS	98

APÊNDICE - Demonstrações dos testes não paramétricos de Kruskal-Wallis	113
---	------------

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: VISTA GERAL DAS PILHAS DE ESTOCAGEM DE FOSFOGESSO.	15
FIGURA 3.1: VISTA DA ALIMENTAÇÃO E FORMAÇÃO DAS PILHAS DE FOSFOGESSO	29
FIGURA 3.2: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DA ROCHA FOSFATADA POR VIA TÉRMICA E ÚMIDA	30
FIGURA 3.3: ESQUEMA DE REPRESENTAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE EVENTOS PARA REAÇÕES (N, Γ) DURANTE A IRRADIAÇÃO DOS NÚCLEOS PRESENTES EM UMA AMOSTRA	49
FIGURA 3.4: REATOR TRIGA MARK I DO CDTN.	54
FIGURA 4.1: VISTA GERAL DO LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS DE FOSFOGESSO.	55
FIGURA 4.2: COLETA DE AMOSTRAS NAS PILHAS DE FOSFOGESSO.....	56
FIGURA 4.3: AMOSTRAS DE FOSFOGESSO SECAS SENDO PENEIRADAS E SEPARADAS PARA ANÁLISE.....	57
FIGURA 4.4: LOCAL DE COLETAGEM DAS AMOSTRAS DE SOLO NA EMBRAPA, SETE LAGOAS – MG.....	58
FIGURA 4.5: COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO NA EMBRAPA, SETE LAGOAS – MG.	59
FIGURA 4.6: EXPERIMENTOS COM ALFACE, MILHO E SOJA CULTIVADOS COM O RESÍDUO FOSFOGESSO EM CASA DE VEGETAÇÃO DA UFV.	61
FIGURA 4.7: EXPERIMENTO COM ALFACE CULTIVADAS COM O RESÍDUO FOSFOGESSO.....	61
FIGURA 4.8: EXPERIMENTO COM MILHO CULTIVADOS COM O RESÍDUO FOSFOGESSO	62
FIGURA 4.9: EXPERIMENTO COM SOJA CULTIVADAS COM O RESÍDUO FOSFOGESSO.....	63
FIGURA 5.1: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE FOSFOGESSO....	70
FIGURA 5.2: CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS (MG.KG ⁻¹) NAS AMOSTRAS DE SOLO E FOSFOGESSO.....	74
FIGURA 5.3: CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO	75
FIGURA 5.4: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO ARENOSO TRATADAS COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	78
FIGURA 5.5: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO ARGILOSO TRATADAS COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO	78
FIGURA 5.6: CONCENTRAÇÃO DE LA (MG.KG ⁻¹) EM ALFACE CULTIVADO EM SOLO ARGILOSO TRATADO COM FOSFOGESSO	85
FIGURA 5.7: CONCENTRAÇÃO DE LA (MG.KG ⁻¹) EM ALFACE CULTIVADA EM SOLO ARENOSO TRATADO COM FOSFOGESSO	86
FIGURA 5.8: BOX PLOT DO FATOR DE TRANSFERÊNCIA DE LANTÂNIO (LA) DO SOLO ARGILOSO TRATADO COM FOSFOGESSO PARA ALFACE	88
FIGURA 5.9: BOX PLOT DO FATOR DE TRANSFERÊNCIA DE LANTÂNIO (LA) DO SOLO ARENOSO TRATADO COM FOSFOGESSO PARA ALFACE	89
FIGURA 5.10: BOX PLOT DO FATOR DE TRANSFERÊNCIA DE LANTÂNIO (LA) DO SOLO ARGILOSO TRATADO COM FOSFOGESSO PARA SOJA	89

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS DE CLIMA TROPICAL E TEMPERADO	27
TABELA 3.2: CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO FOSFOGESSO	31
TABELA 3.3: CARACTERIZAÇÃO DO FOSFOGESSO - ELEMENTOS PRINCIPAIS (%).....	32
TABELA 3.4: CARACTERIZAÇÃO DO FOSFOGESSO – ELEMENTOS TRAÇOS (MG.KG ⁻¹)	33
TABELA 3.5: COMPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE DO FOSFOGESSO GERADO PELAS INDÚSTRIAS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO DO BRASIL E DE OUTROS PAÍSES	34
TABELA 3.6: ELEMENTOS TERRAS RARAS.	38
TABELA 3.7: CONCENTRAÇÃO MÉDIA (μG.G-1) DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE DIFERENTES ORIGENS	43
TABELA 3.8: TERRAS RARAS (μG.G ⁻¹) EM DIFERENTES ESPÉCIES DE PLANTAS DE DIFERENTES ORIGENS.....	44
TABELA 3.9: – FATOR DE TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM VÁRIAS CULTURAS. 45	
TABELA 3.10: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS FOSFATADAS DE DIFERENTES ORIGENS.....	46
TABELA 3.11: CONCENTRAÇÃO MÉDIA (MG.KG ⁻¹) DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM AMOSTRAS DE FOSFOGESSO DE DIFERENTES ORIGENS.....	47
TABELA 5.1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SOLO (0-20 CM) ANTES DA IMPLANTAÇÃO DO EXPERIMENTO	67
TABELA 5.2: NÍVEIS PADRÕES DE ALGUNS PARÂMETROS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DA FERTILIDADE DO SOLO	68
TABELA 5.3: CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE FOSFOGESSO (N=30)	69
TABELA 5.4: INCREMENTO DE TERRAS RARAS EM SOLOS TRATADOS COM INSUMOS AGRÍCOLAS.....	71
TABELA 5.5: CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO	73
TABELA 5.6: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO ARENOSO TRATADAS COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	76
TABELA 5.7: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO ARGILOSO TRATADAS COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	77
TABELA 5.8: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE ALFACE EM SOLO ARGILOSO TRATADO COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	79
TABELA 5.9: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE ALFACE EM SOLO ARENOSO TRATADO COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	80
TABELA 5.10: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE MILHO EM SOLO ARGILOSO TRATADO COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	81
TABELA 5.11: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE MILHO EM SOLO ARENOSO TRATADO COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	82

TABELA 5.12: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOJA EM SOLO ARGILOSO TRATADO COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	83
TABELA 5.13: CONCENTRAÇÃO (MG.KG ⁻¹) DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOJA EM SOLO ARENOSO TRATADO COM AS DIFERENTES DOSES DE FOSFOGESSO.....	84
TABELA 5.14: FATOR DE TRANSFERÊNCIA (FT) DE LANTÂNIO (La) DO SOLO TRATADO COM FOSFOGESSO PARA OS VEGETAIS.....	87
TABELA 5.15: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES EXPERIMENTAIS E OS CERTIFICADOS PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA IAEA/SOIL-7 DE TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE SOLO	91
TABELA 5.16: RESULTADOS DO TESTE KRUSKAL-WALLIS PARA AS AMOSTRAS DE SOLO	93
TABELA 5.17: RESULTADOS DO TESTE KRUSKAL-WALLIS PARA AS AMOSTRAS DE VEGETAIS	94
TABELA 5.18: RESULTADOS DO TESTE KRUSKAL-WALLIS PARA OS VALORES DE FATOR DE TRANSFERÊNCIA	94

1 INTRODUÇÃO

Entre os vários materiais usados na agricultura para correção de solo existe o fosfogesso que é um resíduo da indústria de ácido fosfórico, matéria prima para a produção de fertilizantes fosfatados, detergentes, rações animais, aditivos em alimentos, pesticidas e outros produtos químicos. O fosfogesso surge da lixiviação ácida da rocha fosfatada com ácido sulfúrico concentrado e água. Como produto dessa reação tem-se o ácido fosfórico e o resíduo, sulfato de cálcio dihidratado (fosfogesso), cujas características químicas e físicas são semelhantes ao gesso natural. Embora o fosfogesso seja composto principalmente por sulfato de cálcio dihidratado, ele pode apresentar níveis elevados de impurezas provenientes da rocha fosfática matriz. Estas rochas transferem para o fosfogesso, durante a fabricação do ácido fosfórico, parte das impurezas insolúveis (ou solubilizadas no meio ácido), como metais, terras raras, fluoretos e radionuclídeos (FERNANDES *et al*, 2004).

A taxa de geração de fosfogesso é de aproximadamente 4,8 toneladas para cada tonelada de ácido fosfórico produzido. A produção mundial anual pode ser estimada em 150 milhões de toneladas. Desse total, cerca de 12 milhões de toneladas são provenientes do Brasil, onde a maior parte gerada encontra-se disponibilizada nos estados de Minas Gerais e São Paulo, mais especificamente, nas regiões onde estão localizados os municípios de Uberaba e Cubatão (OLIVEIRA, 2008). Após a geração, a forma mais comum de descarte do fosfogesso é a sua disposição em pilhas em áreas próximas às fábricas (FIG. 1.1). Entretanto, essa prática representa risco ao ambiente circunvizinho, principalmente, no que tange à contaminação do solo e das fontes de água localizadas nas proximidades destas instalações. Os possíveis impactos ambientais associados à disposição do fosfogesso em pilhas são: a lixiviação e o escoamento superficial de elementos tóxicos como radionuclídeos, terras raras, metais e fluoretos, que podem resultar na contaminação dos meios hídricos, a exposição dos trabalhadores à irradiação gama direta da pilha e a inalação do gás ^{222}Rn , bem como a exposição do público em geral em decorrência da inalação de aerossóis atmosféricos originados pelo processo de erosão eólica das pilhas (FERNANDES *et al*, 2004; SANTOS *et al*, 2006).



Fonte: Google Earth, 2012.

Figura 1.1: Vista geral das pilhas de estocagem de fosfogesso.

O imenso volume de fosfogesso gerado anualmente pelas indústrias de produção de ácido fosfórico existentes no mundo vem merecendo a atenção de órgãos de proteção radiológica e das agências de proteção ambiental. Portanto, a pesquisa visando a avaliação de possíveis usos do fosfogesso torna-se cada vez mais importante, tanto do ponto de vista econômico, como tecnológico e ambiental, uma vez que ele é um resíduo abundante, de baixo custo e cujo aproveitamento evitaria o comprometimento ambiental das áreas onde este produto é armazenado. Além disso, o seu uso contribuiria para a preservação de reservas de gesso natural, garantindo assim, um dos princípios básicos do desenvolvimento sustentável, ou seja, a preservação de recursos naturais para as gerações futuras.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o fosfogesso vem sendo utilizado há várias décadas como insumo agrícola, principalmente, na região do

cerrado, considerada como a grande fronteira agrícola do Brasil, onde a sua utilização é extremamente importante para garantia do aumento de produtividade das plantações (SOUSA, 1995). Nesse caso, o fosfogesso ou o “gesso agrícola” é largamente aplicado como fonte de cálcio e enxofre, como condicionador de subsuperfície e para correção de solos saturados com sódio, potássio ou alumínio (BRASIL, 2005a).

A solubilidade do fosfogesso é de aproximadamente $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ (CANUT, 2006) e a solubilidade da calcita é de aproximadamente 100 mg.L^{-1} (MENDONÇA *et al.* 2008). Por ser mais solúvel que a maioria dos corretivos de solo, o fosfogesso é usado na melhoria do ambiente radicular em profundidade. Esse produto, quando aplicado ao solo, é dissolvido e movimenta-se para região abaixo da camada arável, favorecendo o aprofundamento das raízes e permitindo às plantas superar veranicos e usar com maior eficiência os nutrientes aplicados ao solo. Vale ressaltar, no entanto, que as avaliações meramente agrônômicas podem deixar a desejar do ponto de vista ambiental, pois durante a digestão da rocha fosfatada, para a produção de ácido fosfórico, ocorre uma redistribuição dos elementos tóxicos (radionuclídeos, metais, terras raras, etc) presentes na rocha que podem se concentrar no fosfogesso.

Oliveira (2008) analisou amostras de fosfogesso pelo método k_0 de análise por ativação neutrônica (MENEZES e JACIMOVIC, 2006). Por ser um método multielementar, além dos radionuclídeos de interesse do seu trabalho, foram observadas concentrações relevantes de elementos terras raras ($\Sigma\text{ETR} \approx 3.600 \text{ mg.kg}^{-1}$). Tal fato despertou a atenção para a possibilidade de o fosfogesso ser um resíduo concentrado em terras raras, podendo haver acumulação de tais elementos no meio ambiente. Esse fato levou ao desenvolvimento de projeto de pesquisa em parceria com o Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG e o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

Dada a existência de elementos terras raras no fosfogesso usado na agricultura, torna-se necessário entender a mobilidade desses elementos no meio ambiente como, por exemplo, a transferência no sistema solo-planta e, com isso, avaliar se o uso do fosfogesso no solo pode vir a contribuir para um aumento da exposição humana a tais elementos via cadeia alimentar. Vale mencionar que o fosfogesso brasileiro surge do processamento químico de rochas de origem ígnea e grande parte das referências sobre o tema são de estudos desenvolvidos em países de clima temperado e com o uso de fosfogesso de processamento químico de rochas de

origem sedimentar, o que pode contribuir para o aumento das incertezas e, conseqüentemente dos riscos a que os indivíduos e/ou populações residentes em regiões de clima tropical estão expostos. O número de dados disponível referente ao cultivo em regiões tropicais é ainda muito pequeno e, portanto, a obtenção de uma base de dados consistente de parâmetros de transferência determinados em regiões tropicais é de extrema relevância.

O uso do fosfogesso na agricultura é regulado em alguns países. Na Espanha, uma diretiva (824/2005) regula o seu uso como condicionador de solos. Na Agência Americana, US Environmental Protection Agency (EPA), há uma diretiva que permite o uso do fosfogesso na agricultura (64 FR 5574) desde que a atividade específica do ^{226}Ra presente no fosfogesso esteja abaixo de 370 Bq.kg^{-1} . Uma regulação Européia estabelece limites de concentração para alguns metais (Hg, Cd e Pb) em alimentos (EC 1881/2006; EC 2005/87) (ENAMORADO *et al.*, 2009). No Brasil, o uso do fosfogesso é regulado por uma Resolução da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN N° 113, de 24 de agosto de 2011); a qual estabelece o nível de isenção de controle regulatório para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira desde que o valor médio de 1.000 Bq.kg^{-1} para concentração de atividade de ^{226}Ra ou de ^{228}Ra não seja ultrapassado. Em 2006, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento emitiu a Instrução Normativa n° 27, de 5 de junho de 2006, que estabelece limites máximos para alguns contaminantes (As, Cd, Pb, Cr, Hg, Ni e Se) em corretivos agrícolas. Importante citar que o fosfogesso brasileiro apresenta concentrações relevantes de elementos terras raras e ainda não existem documentos regulatórios que tratem desses elementos especificamente.

Existem muitos trabalhos científicos referentes a transferência de poluentes para plantas (AMARAL *et al.*, 2005; ANGUISSOLA *et al.*, 1992; IUR, 1989; IUR, 1994; CARINI *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2005; FRISSEL *et al.*, 2002; GORBUNOV *et al.*, 1992; GREEN *et al.*, 2005; HASAN *et al.*, 2011; KÖHLER *et al.*, 2000; NIESIOBE *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2008; OUFNI *et al.*, 2011; PAPASTEFANOU *et al.*, 2006; SHANTHI *et al.*, 2011; TSUKADA *et al.*, 1998; TWINING *et al.*, 2004; UCHIDA *et al.*, 2007; WASSERMAN *et al.*, 2008), contudo, estudos específicos sobre os efeitos de elementos terras raras provenientes do uso de fosfogesso proveniente de rochas de origem ígnea na agricultura de países de clima tropical são extremamente raros. Para tentar reduzir essa deficiência, o principal objetivo deste trabalho é apresentar os resultados de um experimento em casa de vegetação onde se

cultivou alface, milho e soja em solos típicos da região do cerrado brasileiro que foram tratados com diferentes doses de fosfogesso a fim de calcular o fator de transferência de elementos terras raras no sistema solo-planta. Esses resultados permitem uma melhor análise quanto à viabilidade de uso do fosfogesso como condicionador de solos tipicamente tropicais, auxiliando também as autoridades na regulamentação de seu uso na agricultura do Brasil.

2 OBJETIVO GERAL

Calcular o fator de transferência (solo-planta) de elementos terras raras em dois tipos de solos do cerrado tratados com diferentes doses de fosfogesso para o cultivo de alface, milho e soja.

2.1 *Objetivos específicos*

- Efetuar a caracterização das amostras de fosfogesso e solo usados no experimento;
- Determinar a concentração de elementos terras raras nas amostras de fosfogesso, solo, alface, milho e soja;
- Calcular o fator de transferência solo-planta dos elementos terras raras detectados;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *O sistema solo-planta*

O solo consiste na camada mais externa da superfície terrestre. Sua origem é a rocha que, por ação de processos físicos, químicos e biológicos de desintegração, decomposição e recombinação, se transformou, no decorrer das eras geológicas, em material poroso de características peculiares. Durante a formação do solo ocorrem muitas fragmentações e reações químicas entre os minerais que estavam contidos na rocha inicial, que são os minerais primários. Esses minerais quando solubilizados, reagem entre si, dando origem aos minerais secundários. Com o tempo, ocorre a formação de camadas no solo com características diferentes como cor, teor de argila e areia, estrutura e quantidades de matéria orgânica e nutrientes. A formação de uma camada de solo de 30 cm leva de 1.000 a 10.000 anos para se formar (REICHARD & TIMM, 2004).

A maioria dos fenômenos que envolvem o sistema solo-planta é de natureza superficial e depende, portanto, da extensão da superfície. Em uma amostra sólida de solo existem, basicamente, 3 tipos de superfícies, que são classificadas de acordo com suas dimensões. São elas: areia, silte e argila, em ordem decrescente de dimensão (REICHARD & TIMM, 2004). A areia consiste na porção do solo que possui dimensões entre 60 μm e 2 mm. O silte são minerais com dimensões entre 2 e 60 μm , e as argilas são menores que 2 μm de diâmetro. Os principais processos físico-químicos existentes no sistema solo-planta são controlados pela fração argila do solo (EISENBUD, 1997).

A unidade estrutural básica das argilas são tetraedros de oxigênio com um átomo de silício no meio e octaedros de oxigênio com um átomo central de alumínio. Cada unidade básica é unida à outra pelos vértices de oxigênio formando camadas de tetraedros de sílica e octaedros de alumina. Essas camadas são chamadas de micelas e idealmente são eletricamente neutras (BAIRD, 1999). Durante a formação da argila ocorrem substituições de átomos tetravalentes de Si por átomos trivalente de Al nos tetraedros de sílica e substituições de átomos trivalentes de Al por átomos bivalentes de Mg ou Fe nos octaedros de alumina. Como resultado dessas substituições, a argila fica com sua superfície eletricamente carregada, principalmente com

carga negativa. Como não há alteração na forma do cristal, o processo é chamado de substituição isomorfa ou isomórfica (SANTOS, 1975).

Com o intuito de permanecer eletricamente neutra, a argila adsorve íons à sua superfície que podem ser substituídos por outros que são disponíveis às plantas. Ocorre um processo de troca iônica entre a fase sólida e líquida do solo, sempre que íons são retirados ou adicionados à solução do solo. Esse processo de adsorção, de certa forma, protege os nutrientes que são liberados pelo meio ambiente (mineralização das rochas, chuva, adubação) da lixiviação. Dessa forma, a fase sólida do solo funciona como um reservatório de nutrientes que são liberados de acordo com as necessidades da planta (LARCHER, 2000).

Outra fração coloidal do solo de grande importância é a matéria orgânica que se forma a partir de restos de animais e vegetais em decomposição. Ela possui elevado poder de adsorção de íons devido, principalmente, à dissociação de H^+ de grupos ácidos e fenólicos:



Os radicais negativos $R\text{-COO}^-$ e $R\text{-O}^-$ são capazes de reter íons positivos em forma trocável. Deve-se considerar, ainda, que a matéria orgânica age como um reservatório de nutrientes para as plantas, fornecendo-os à medida que se decompõe. A capacidade de um solo em reter íons à sua superfície é um importante indicativo de fertilidade e também tem efeito sobre a mobilidade e transferência de elementos do solo para as plantas (MELLO, 1989). Portilho (2005), em estudo feito sobre o papel de compostos orgânicos no solo, concluiu que a adição de matéria orgânica no solo ajuda a diminuir o fator de transferência de radionuclídeos do solo para as plantas.

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) de um solo corresponde à quantidade total de cátions retidos à superfície desse solo em estado permutável.

$$CTC = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + H^+ + Al^{3+} + Na^+ + NH_4^+ + \dots$$

A soma dos teores de cátions permutáveis, exceto H^+ e Al^{3+} , que são elementos causadores de acidez do solo, denomina-se **soma de bases trocáveis (S)** de um solo.

$$S = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ + NH_4^+ + \dots$$

A soma das bases trocáveis expressa em porcentagem da CTC é denominada **porcentagem de saturação em bases (V)**, que é:

$$V = (100 S) / CTC$$

Os valores de S, CTC e V são ligados à fertilidade do solo. Por exemplo, um solo com S baixo é pobre em nutrientes vegetais como Ca, Mg, K e outros. Um baixo valor de CTC indica um solo com baixa capacidade de reter cátions em forma trocável, nesse caso, a adubação e calagem devem ser feitas em pequenas parcelas, para evitar a perda de cátions por lixiviação. Um baixo índice de V indica que há pequenas quantidades de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ saturando as cargas negativas dos colóides e que a maioria delas está sendo neutralizada por H^+ e Al^{3+} . O solo, nesse caso, provavelmente será ácido, podendo até conter Al em nível tóxico às plantas (MELLO, 1989).

Diferentes cátions são adsorvidos com diferentes graus de tenacidade e preferência. A força com que o íon é adsorvido depende da concentração iônica, da carga, do raio iônico e do grau de hidratação. Em geral, o cátion de menor raio iônico, maior valência e que estiver mais próximo é adsorvido. Entre íons de mesma valência, aquele que apresentar uma menor camada de hidratação são mais fortemente adsorvidos em relação a íons mais hidratados, visto que o íon mais hidratado fica mais afastado da superfície adsorvedora e com isso é mais fracamente atraído pela força elétrica, a qual é proporcional ao inverso do quadrado da distância (HILLEL, 1998). Podem haver sítios carregados positivamente na superfície das argilas podendo, portanto, ocorrer a ligação com ânions (LARCHER, 2000).

Outra importante característica do sistema solo-planta é o pH do solo, o qual depende da concentração de íons hidrogênio na solução do solo (acidez ativa) e da concentração de íons H^+ adsorvidos em substâncias de troca (acidez potencial). A concentração hidrogeniônica no ambiente da planta é um dos mais importantes fatores que determinam sua nutrição e

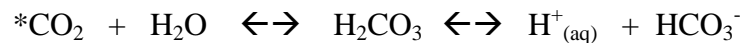
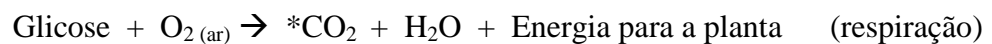
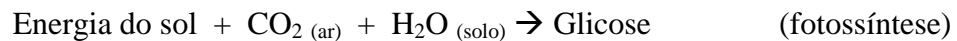
distribuição. É comprovado que as raízes das plantas não se desenvolvem adequadamente em solos muito ácidos, com altos teores de alumínio ou baixa concentração de cálcio (SENAI, 2005). As plantas suportam pH entre 3 e 9, desde que disponham de nutrientes assimiláveis. As raízes ficam muito danificadas quando o pH é menor que 3, tornando-se incapazes de absorver Ca e K; quando o pH é maior que 9, a absorção, por exemplo, de fosfato se torna severamente reduzida. Com o queda do pH a valores muito baixos, pode ocorrer a decomposição de minerais de argila, ocasionando o aparecimento de alumínio trocável, aumentando a acidez potencial do solo (LARCHER, 2000).

A acidez do solo constitui um dos problemas mais importantes para a agricultura de vastas regiões tropicais e subtropicais. No Brasil, áreas enormes, e muitas delas de importância agrícola elevada, são representadas por terrenos ácidos. As terras sob vegetação de cerrado no Brasil ocupam uma área de aproximadamente 2 milhões de km², ou seja, cerca de um quarto da superfície do País. E são, em geral, terras ácidas. Isso é mais que suficiente para realçar o problema da acidez do solo no Brasil. E esse problema, contudo, não é particular do nosso País (OLIVEIRA, 2008).

A acidificação do solo pode ocorrer de muitas formas, entre elas, o empobrecimento de bases trocáveis devido à lixiviação, presença de ácidos orgânicos liberados pelas raízes das plantas e microorganismos, hidrólise de Al ou dissociação do ácido carbônico acumulado como produto da respiração e da fermentação (LARCHER, 2000). A correção da acidez do solo para fins agrícolas é denominada calagem. Trata-se de uma importante prática científica e visa corrigir as deficiências do solo quanto a aspectos físicos, químicos e biológicos, ocasionados por acidez elevada por meio da incorporação de certos compostos de Ca ou Mg. À medida que os íons H⁺ da acidez ativa vão sendo removidos da solução do solo, cátions da acidez potencial vão passando para a solução. Concomitantemente, os íons Ca²⁺ vão ocupando os lugares deixados pelos H⁺ da acidez potencial; a saturação em bases aumenta e, assim, a acidez atual ou ativa decresce e o pH se eleva (MELLO, 1989).

A planta absorve os nutrientes (íons) por meio das raízes na solução do solo. À medida que a planta vai absorvendo os nutrientes que precisa da solução do solo, este vai ficando pobre em nutrientes. A fonte recarregadora de nutrientes da solução do solo é a fase sólida do solo (argilas) que mantém os nutrientes adsorvidos em sua superfície. A liberação de nutrientes da

fase sólida para a fase líquida ocorre por meio de trocas químicas. É necessário preencher o lugar do íon que saiu da fase sólida com outro íon que não serve para a planta. Esse íon, geralmente, é o H^+ ou o HCO_3^- , que são liberados (excretados) como produtos da dissociação do ácido carbônico formado a partir do CO_2 da atividade respiratória. A raiz promove as trocas iônicas na superfície das argilas e das partículas húmicas, conseguindo, dessa forma, os nutrientes sob a forma iônica. O esquema abaixo ilustra como ocorre todo o processo descrito (LARCHER, 2000).



Sob deficiência de substâncias minerais, a planta, numa tentativa de defesa, incrementa, por meio de suas raízes, a excreção de H^+ , chegando a alterar o pH da solução do solo. As células vegetais não podem excluir totalmente os sais que não são necessários ou são tóxicos, mesmo se forem capazes de causar injúrias. As biomembranas celulares não são totalmente permeáveis ou mesmo totalmente impermeáveis aos íons. Portanto, quando há uma pronunciada diferença de concentração iônica entre dois compartimentos, ocorre passagem de íons através das biomembranas, seja qual for o tipo iônico. Onde há alta concentração no meio externo, por exemplo, nos solos salinos, ocorre um excesso de íons no interior das células (por exemplo, Na^+ e Cl^-). Como as plantas absorvem, preferencialmente, os nutrientes disponíveis no solo, mas não são capazes de excluir totalmente nenhum dos nutrientes durante a absorção, a composição das cinzas dos vegetais reflete as características geoquímicas do solo (LARCHER, 2000).

3.2 Fator de Transferência

Tradicionalmente a literatura (AMARAL *et al.*, 2005; CARINI *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2005; FRISSEL *et al.*, 2002; GREEN *et al.*, 2005; HASAN *et al.*, 2011; IUR, 1994; NIESIOBE *et al.*, 2012; OUFNI *et al.*, 2011; SHANTHI *et al.*, 2011; TWINING *et al.*, 2004; WASSERMAN *et al.*, 2008) apresenta um parâmetro que é usado em modelos para prever a

concentração de contaminantes em culturas agrícolas. Seguindo as recomendações da União Internacional de Radioecologistas (IUR, 1989), esse parâmetro é denominado fator de transferência, representado como FT (Equação 3.1.) e definido como a razão entre a concentração de matéria seca do elemento no tecido vegetal estudado e a concentração do mesmo elemento no solo, na zona das raízes.

$$FT = \frac{C_p}{C_s} \quad (3.1)$$

na qual:

FT = Fator de Transferência (adimensional ou em porcentagem)

C_p = concentração do elemento de interesse na planta (base seca) (mg.kg^{-1})

C_s = concentração do elemento de interesse no solo (base seca) (mg.kg^{-1})

A absorção de elementos do solo pelas plantas depende, sobretudo de propriedades inter-relacionadas do solo que incluem textura, conteúdo de argila, capacidade de troca catiônica, pH e conteúdo de matéria orgânica. Além dessas propriedades, outras variáveis importantes que afetam a absorção são as propriedades químicas e físicas do solo e do elemento em estudo, a espécie de planta analisada, estágio de crescimento em que se encontra, temperatura do solo e do ar externo, precipitação e exposição à luz solar (HASAN *et al.*, 2011).

De um modo geral, o processo de absorção radicular de íons da solução do solo, ocorre em duas fases: uma fase passiva e uma fase ativa. A fase passiva ocorre na zona radicular, a favor de um gradiente de potencial hídrico. A fase ativa ocorre nas paredes da membrana celular e necessita ser mediada por um carreador seletivo (de modo similar às reações bioquímicas com enzimas catalisadoras), para que o íon penetre no interior da célula (ROCHEDO e WASSERMAN, 2003). Portanto, a abundância de nutrientes na solução do solo, pode afetar a absorção radicular de metais que sejam análogos químicos de nutrientes devido à competição (WASSERMAN *et al.*, 2002; PORTILHO, 2005; SHANTHI *et al.*, 2011).

O entendimento dos mecanismos e processos que influenciam a transferência e a biodisponibilidade de contaminantes no meio ambiente é um importante tema de pesquisa no campo da radioecologia. Estudos sobre o acidente de Chernobyl contribuíram para o

entendimento do comportamento de radionuclídeos artificiais em solos de clima temperado, provendo informações consistentes para a gestão de áreas agricultáveis contaminadas. Contudo, estudos radiológicos (TWINING *et al.*, 2004; WASSERMAN *et al.*, 1996, 2001, 2002) feitos em áreas tropicais têm mostrado que alguns ecossistemas apresentam condições que potencializam uma alta na taxa de absorção de radionuclídeos pelas plantas. Em alguns casos, a acidez do solo, a abundância de óxidos de ferro e alumínio bem como o baixo nível de fertilidade são mencionados como causas prováveis de aumento do fator de transferência. Neste contexto, os solos Brasileiros são particularmente interessantes para esse tipo de estudo, a partir do momento que 60% dos solos cultiváveis do Brasil possuem essas características (WASSERMAN *et al.*, 2008).

Em regiões de clima tropical, a absorção de contaminantes do solo pelas plantas ocorrem de maneira diferente das que ocorrem em regiões de clima temperado. Em um ambiente tipicamente tropical, quase toda a matéria orgânica se decompõem rapidamente levando a um baixo acúmulo na superfície do solo. Conseqüentemente há uma rápida reciclagem de nutrientes e contaminantes na vegetação. Em zonas de clima temperado, a decomposição de detritos orgânicos é geralmente mais lenta e a acumulação de matéria orgânica do solo é maior do que a taxa de decomposição, resultando em um solo superficial mais orgânico. Nos trópicos, devido ao alto intemperismo mineral, argilas com baixa CTC, como a caulinita são mais comuns do que em regiões de clima temperado. Trabalhos sobre fator de transferência de solos de clima tropical são escassos e isso enfatiza a necessidade de mais estudos sobre as classificações de solo e plantas tropicais (ANGUISSOLA e SILVA, 1992; IUR, 1994; WASSERMAN e BELÉM, 1996; ROCHEDO e WASSERMAN, 2000; WASSERMAN *et al.*, 2001; 2002).

Embora estudos individuais apresentem correlações significativas entre as concentrações disponíveis de metais em solo e suas concentrações nas plantas, muitas vezes incluindo propriedades do solo como conteúdo de matéria orgânica e pH, na regressão, é difícil prever a disponibilidade de metais para uma área usando relações obtidas de outra área (NIESIOBE *et al.*, 2012).

Os solos tropicais são mais profundos e mais quentes que os solos de clima temperado, possuem mais alumínio, a decomposição da matéria orgânica é mais rápida e as plantas

absorvem mais água. A vegetação que cresce nesses solos tem capacidade de absorver poluentes e muitas vezes produzir safras aparentemente normais, mas que podem apresentar riscos ao consumo humano e de outros animais (BRASIL, 2007). A TAB. 3.1 apresenta algumas características que diferenciam os solos de clima tropical dos de clima temperado.

Tabela 3.1: Principais características dos solos de clima tropical e temperado

TROPICAL	TEMPERADO
predomínio de caulinita	predomínio de montmorilonita
perfil mais profundo	perfil mais raso
baixa CTC	alta CTC
mais pobre em Si e mais rico em Al e Fe	mais rico em Si e mais pobre em Al e Fe
pouca fixação de K e NH ₄	apreciável capacidade de fixar K e NH ₄
mais ácido	menos ácido
decompõe rapidamente a matéria orgânica	decompõe lentamente a matéria orgânica
possui microvida muito ativa	possui microvida pouco ativa
sofre facilmente erosão por chuvas torrenciais	raramente ocorre erosão pelas chuvas fracas
sofre de superaquecimento, necessitando de proteção contra insolação direta	é muito frio, necessitando ser aquecido por isolação direta
baixa capacidade de retenção de água	alta capacidade de retenção de água

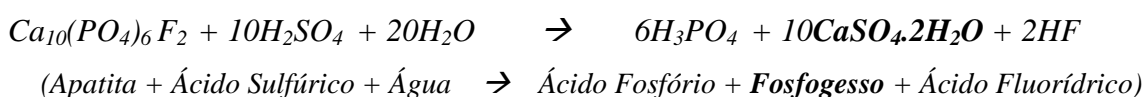
Fonte: CHAVES e OBA, 2004

3.3 O Resíduo Fosfogeno

O fosfato em quantidades que justifiquem sua lavra é concentrado nas rochas fosfatadas por processos sedimentares ou ígneos. Os minérios de fosfato originados de sedimentos marinhos estão localizados nos Estados Unidos, sudeste do México, Marrocos, noroeste do Saara e Oriente Médio. Já os minérios de fosfato originários de depósitos ígneos estão presentes na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil, entre outras áreas. Os Estados Unidos e o Marrocos possuem cerca de 73% das reservas mundiais de rochas fosfáticas (CANUT, 2006). O Brasil

ocupa hoje a oitava posição entre os países produtores de rocha fosfática. Oitenta por cento das reservas brasileiras são de origem ígnea, e as jazidas mais exploradas se encontram em Minas Gerais (Tapira e Araxá), Goiás (Catalão e Ouidor) e São Paulo (Jacupiranga). Existem outras jazidas, menos exploradas, identificadas em Santa Catarina, Paraná, Bahia, Maranhão e Pernambuco (OLIVEIRA, 2008). Fosfatos sedimentares tendem a possuir alta concentração de urânio quando comparados a minérios magmáticos como a apatita que tende a apresentar alta concentração de tório (ADAM *et al.*, 2012)

O fosfogesso se forma a partir da lixiviação ácida da rocha fosfatada com ácido sulfúrico concentrado e água. Como produto dessa reação tem-se o ácido fosfórico e o resíduo, sulfato de cálcio dihidratado (fosfogesso), cujas características químicas e físicas são semelhantes ao gesso natural. A equação abaixo mostra a reação.



Após sua geração, o fosfogesso é bombeado, em forma de lama, para uma lagoa, onde ocorre a decantação da fase sólida e drenagem da fase líquida. O acúmulo progressivo leva à formação de pilhas que se elevam (FIG. 3.1).



Figura 3.1: Vista da alimentação e formação das pilhas de fosfogesso

Na FIG. 3.2 é apresentado um fluxograma do processo de geração do ácido fosfórico e do fosfogesso.

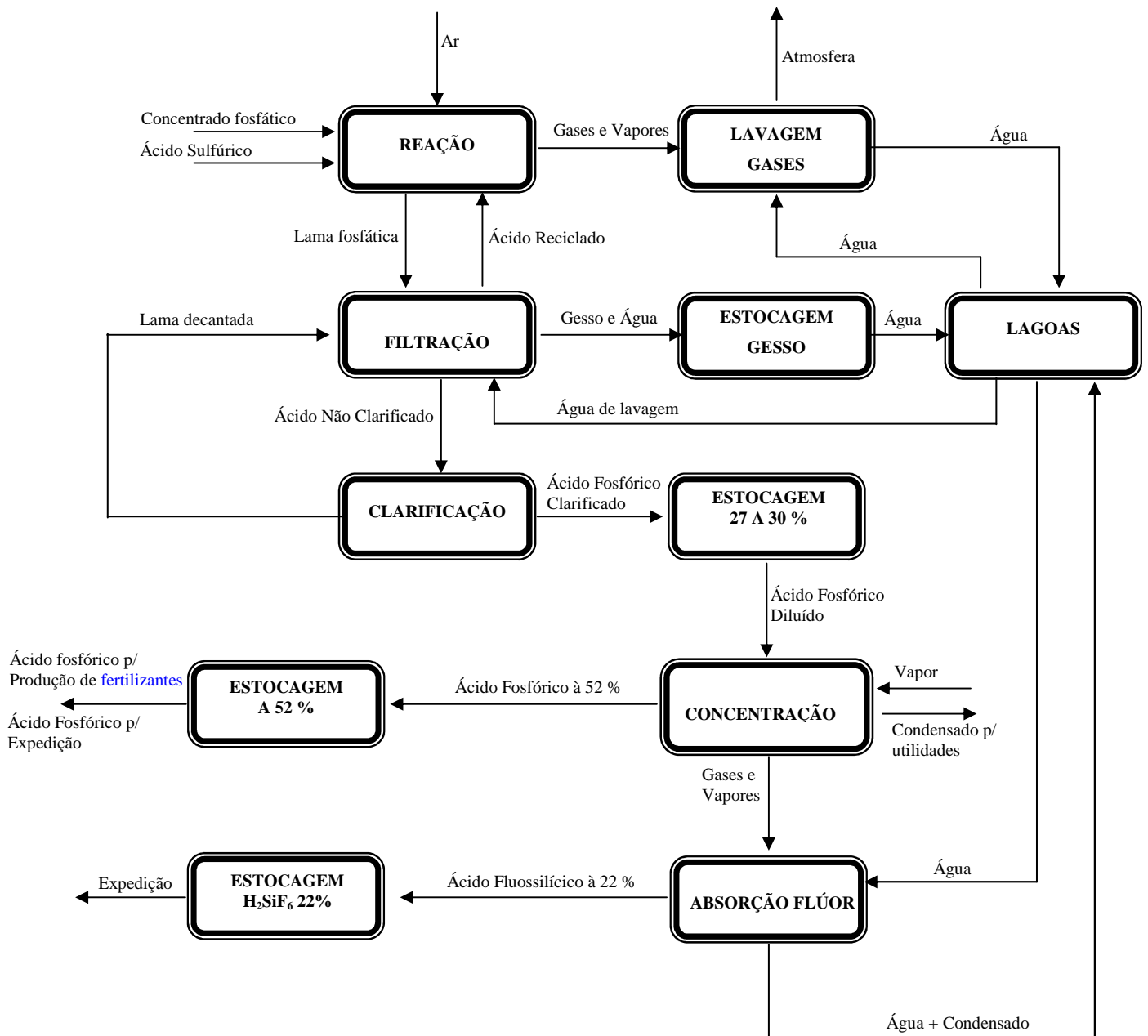


Figura 3.2: Fluxograma do processo da rocha fosfatada por via térmica e úmida

Cortesia: Fosfertil

3.3.1 Caracterização e classificação do fosfogesso

O fosfogesso é semelhante a um pó fino, considerado ácido ($\text{pH} < 3$) (TAYIBI *et al.*, 2009). Sua umidade livre é de aproximadamente 15%. A TAB. 3.2 mostra as principais fases mineralógicas de uma amostra de fosfogesso tipicamente brasileiro. Pode-se verificar que o mesmo é composto basicamente por sulfato de cálcio dihidratado com porções de anidrita e bassanita. Sua distribuição granulométrica consiste, principalmente de partículas com diâmetro entre 53 e 74 μm (OLIVEIRA, 2008).

Tabela 3.2: Caracterização mineralógica do fosfogesso

Origem	Predominante	Importância relevante	Menos importância	Elementos traços
	> 40%	< 30%	< 10%	< 3%
Brasil	Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Anidrita (CaSO_4) Bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)	-	Muskovita [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$]

Fonte: (OLIVEIRA, 2008)

As TAB 3.3 e 3.4 apresentam os principais elementos (em %) e a concentração de elementos traços encontrados em amostras de fosfogesso de diferentes origens (TAYIBI *et al.*, 2009).

Tabela 3.3: Caracterização do fosfogesso - elementos principais (%)

Origem do fosfogesso	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F ⁻	Referência
Argélia	31,2	0,9	0,1	0,03	0,06	40,9	1,3	0,9	1,2	Kacimi et al., 2006
Egito	32,1	8,8	0,3	0,4	0,09	37,6	-	1,8	0,8	Taher, 2007
Índia	31,1	0,3	0,5	-	1,3	43,2	0,3	0,5	0,9	Manjit and Mridul, 2005
Turquia	32	3,4	0,9	0,3	-	44,7	0,1	0,5	0,8	Degirmenci et al., 2007
China	30,1	1,9	2,1	-	0,8	42,6	-	-	-	Weiguo et al., 2007
Marrocos	30,5	9,5	2,8	0,9	0,3	42,9	-	0,5	0,2	Sebbahi et al., 1997
Tunísia	31,5	-	0,1	0,1	0,4	46	0,3	1,2	1,2	Choura, 2007
EUA	28	10,5	0,2	0,2	-	56,5	-	2,2	-	Taha and Seals, 1992
Brasil	27	1,3	0,4	0,4	-	38,7	-	0,7	0,6	Vitti et al, 1985
Brasil	35,2	1	0,04	0,8	-	41,4	-	1	-	Oliveira, 2008

Tabela 3.4: Caracterização do fosfogesso – elementos traços (mg.kg⁻¹)

Elemento	Flórida (EUA)	Idaho (EUA)	África do Sul	Tunísia	Brasil*
Ag	< 1	1 – 11	-	-	-
As	40	< 2	-	-	< 0,6
Au (µg kg ⁻¹)	-	3 – 15	-	-	-
B	3	< 30	-	-	-
Ba	7	20 – 140	140	-	-
Be	1	1 – 2	-	-	-
Br	-	1 – 2	-	-	-
Cd	7	9 – 28	-	40	< 0,1
Cl	-	< 300	-	0,025	-
Co	2	< 1	-	8	-
Cr	-	< 70	-	20	< 17
Cu	8	10 – 42	103	6 – 11,5	-
Hg (µg kg ⁻¹)	-	-	< 50	14000	< 25
Mn	15	< 10	-	6	-
Mo	16	< 2	-	5	-
Ni	2	3 – 15	13	15	15,7
Pb	-	3 – 7	-	5	< 20
Rb	-	< 20	-	-	-
Sb	100	0,3 – 0,8	-	-	-
Se	-	4 – 64	-	-	< 1,5
Sr	10	610 – 670	-	1100	-
Th	-	< 1	-	2	27,3
U	-	6 – 13	-	-	6,5
V	19	10 – 40	-	-	-
Y	2	100 – 120	50	-	-
Zn	9	18 – 112	6	315	-
Zr	10	< 110	185	-	-

(*) (JACOMINO et al, 2009)

Oliveira (2008) apresenta um Relatório Técnico contendo resultados de testes para classificação do resíduo fosfogesso conforme recomendações feitas pela Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004 – Resíduos Sólidos – Classificação. Estes testes foram realizados no

sentido de se avaliar se o resíduo em estudo seria classificado como perigoso ou não, assegurando assim a sua possibilidade de reutilização. O fosfogesso analisado foi classificado como resíduo Classe II A (não perigoso e não inerte).

Pelo fato de o fosfogesso ser um resíduo que contém radionuclídeos em sua composição, a Agência Ambiental Americana (USEPA) o classifica como um TENOR (*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*). Por essa razão, a USEPA proíbe o uso do fosfogesso caso a atividade específica do ^{226}Ra exceda 370 Bq kg^{-1} (TAYIBI *et al.*, 2009). A TAB. 3.5 apresenta a atividade específica de amostras de fosfogesso de vários países.

Tabela 3.5: Comparação dos níveis de radioatividade do fosfogesso gerado pelas indústrias de produção de ácido fosfórico do Brasil e de outros países

Origem do fosfogesso	Radionuclídeo				Referência
	Atividade específica (Bq.kg^{-1})				
	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{228}Ra	
Espanha	140	620	-	-	Borrego et al., 2007
Espanha	125	563	-	-	Tenório et al., 2006
China	15	85	-	-	Burnett et al., 1996
Indonésia	43	473	-	-	Burnett et al., 1996
Índia	60	510	-	-	Burnett et al., 1996
Egito	-	100	-	-	Burnett et al., 1996
Flórida	130	1140	-	-	Rutherford et al., 1994
EUA	-	1147	58	-	EPA, 1992
Austrália	10	500	-	-	Rutherford et al., 1994
Suécia	390	15	-	-	Rutherford et al., 1994
Grécia	37	261-688	3	3	Papastefanou et al., 2006
Brasil	11-68	22-695	7-175	-	Mazzilli et al., 2000
Brasil	65-139	228-702	177-244	215-257	Silva et al., 2001
Brasil	2-61	24-700	19-138	29-273	Saueia et al., 2005
Brasil	32-69	307-1251	61-346	90-280	Santos et al., 2006
Brasil	60-100	226-278	98-124	197-255	Oliveira, 2008

3.3.2 Aplicações do fosfogesso

Os primeiros estudos relacionados a usos alternativos de fosfogesso datam da década de 1960 (WEYCHERT & MILEWSKI, 1968; ZWOLINSK, 1969; TABIKH, 1970) e tinham como principal interesse o uso do fosfogesso na indústria cimenteira. Ainda hoje existe grande interesse de uso do fosfogesso na construção civil (CANUT, 2006; AKIN e YESIM, 2004; WEIGUO *et al.*, 2007). Outros setores onde o fosfogesso vem sendo utilizado são a agricultura (OLIVEIRA, 2008; JACOMINO *et al.*, 2009; PAPASTEFANOU *et al.*, 2006; DEGIRMENCI *et al.*, 2007; REIJNDERS, 2007), pavimentação asfáltica (EU, 2002; REZENDE, 2003) e como revestimento em aterros sanitários (BATTISTONI *et al.*, 2006a; BATTISTONI *et al.*, 2006b). Apesar disso, há um excedente anual considerável de aproximadamente 80% (AQUINO, 2005; TAYIBI *et al.*, 2009).

Os primeiros trabalhos na literatura que abordam o uso do fosfogesso na agricultura datam de 1970. Neste ano, Gard (1970) registrou sua patente na França e seu trabalho tratava do uso do fosfogesso como corretivo de solos alcalinos.

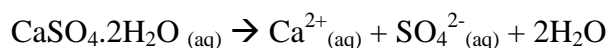
Pesquisas realizadas em diversos países (FIPR, 1989; EPA, 1992; FIPR, 2001; TENÓRIO, 2006; PAPASTEFANOU *et al.*, 2006) têm demonstrado o uso potencial do fosfogesso como fonte agrícola de cálcio e enxofre e também como condicionador de solos que contêm alumínio em nível considerado tóxico na subsuperfície. Isto ocorre também no Brasil (SOUSA *et al.*, 1995; SILVA, 1997; BRASIL, 2005a), em especial, na agricultura da região do cerrado, cujos solos apresentam características compatíveis com o uso do fosfogesso. Os solos dessa região são ácidos e pobres em cálcio e magnésio, elementos importantes para o desenvolvimento das raízes, além de apresentarem teores elevados de alumínio trocável e baixa disponibilidade de fósforo para as plantas.

A resposta ao fosfogesso como agente capaz de favorecer o ambiente radicular tem sido observada para a maioria das culturas anuais. Destacam-se as respostas das culturas de milho, trigo e soja. Essas respostas são atribuídas à melhor distribuição das raízes em profundidade no solo, o que propicia às plantas o aproveitamento de maior volume de água quando ocorre o veranico. Observa-se que, em média, ocorre um aumento de 50% na absorção dos nutrientes devido ao uso do fosfogesso na cultura do trigo (BRASIL, 2005a) e milho (BRASIL, 2005b).

Com a queda do pH a valores muito baixos pode ocorrer a decomposição de minerais de argila como a caulinita e a gibsita ocasionando o aparecimento de Al trocável (MALAVOLTA, 2006). Os mecanismos de ação fitotóxica do alumínio são visualizados pelo menor crescimento e engrossamento do sistema radicular, resultando em menor volume de solo explorado pelas raízes, prejudicando a absorção de água e nutrientes (SCHLINDWEIN *et al* 2003). O alumínio ocupa parte da acidez do solo, Al^{3+} é um cátion de caráter ácido, e em solução se hidrata e se hidrolisa, resultando na liberação de acidez:



O fosfogesso quando aplicado ao solo, após a sua dissolução, devido à sua rápida mobilidade no perfil, irá disponibilizar os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} em solução, enriquecendo de nutrientes as camadas subsuperficiais, conforme o esquema abaixo:



Os íons cálcio e sulfato irão participar de reações de troca catiônica e aniônica na superfície carregada dos colóides do solo. Dessa forma, os íons Ca^{2+} deslocam outros cátions do complexo de troca, como por exemplo o Al^{3+} . Ao mesmo tempo, os íons sulfato formam complexos neutros solúveis com o Al como $Al_2(SO_4)_3$. Esses complexos, por apresentarem grande mobilidade, descem pelo perfil do solo reduzindo a saturação por Al^{3+} em profundidade. Isto favorece o aprofundamento das raízes e permite às plantas superar verânicos e usar com mais eficiência os nutrientes aplicados ao solo (ALCORDO e RECHCIGL, 1993; MALAVOLTA, 2006).

A tomada de decisão sobre o uso do fosfogesso deve sempre ser feita com base no conhecimento de algumas características químicas e na textura do solo das camadas subsuperficiais (SHAINBERG *et al*, 1989). Haverá maior probabilidade de resposta ao fosfogesso quando a saturação por Al^{3+} for maior que 10 % em subsuperfície (EMBRAPA 2005). Vale destacar que esta é uma situação comum nos solos da região do cerrado.

3.4 Elementos terras raras

3.4.1 Introdução

Os terras raras correspondem aos elementos do lantânio (La₅₇) ao lutécio (Lu₇₁) os quais possuem propriedades específicas do grupo dos lantanídeos da Tabela Periódica. Dos estados de oxidação, o trivalente (+III) é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras. O estado de oxidação (+II) é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce⁴⁺, podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante (MARTINS e ISOLANE, 2005). Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, que é um decréscimo na taxa de diminuição do tamanho atômico com o aumento do número atômico. Os terras raras podem ser classificados em terras raras leves (La ao Eu) e terras raras pesados (Gd ao Lu) (ANAWAR et al., 2010). Na TAB. 3.6 são apresentados os 15 elementos que compõem os terras raras (VIEIRA e LINS, 1997).

As inúmeras aplicações dos terras raras são devidas às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. As propriedades químicas e físicas desses elementos são muito semelhantes, como conseqüência da sua configuração eletrônica. (RUSSEL, 2006). Possuem características peculiares cujas estrutura atômica só pôde ser explicada após a descoberta do conceito quântico de orbitais (MARTINS e ISOLANE, 2005).

O segmento industrial é o grande consumidor desses elementos. A distribuição percentual dos setores industriais que os consomem são: manufatura de catalisadores para refino de petróleo e derivados (36%), metalurgia (31%), vidro/cerâmica (30%) e outros (fósforos, magnetos, vidros especiais e cerâmicas finas - 3%) (MARTINS e ISOLANE, 2005).

Hoje os terras raras estão presentes nas mais diferentes áreas, como na produção de superligas, vidros especiais (lentes ópticas, fibras óticas, etc), pigmentos, cerâmicas, ímãs permanentes, lasers, lâmpadas fluorescentes, refrigeradores, catalizadores, espectroscopia,

ressonância magnética nuclear, levitação magnética, barras de controle de reatores nucleares, etc. (CHEPCANOFF, 2006).

Tabela 3.6: Elementos terras raras.

Elementos	Nome	Símbolo	Número atômico
	Lantânio	La	57
L	Cério	Ce	58
E	Praseodímio	Pr	59
V	Neodímio	Nd	60
E	Promécio	Pm	61
S	Samário	Sm	62
	Európio	Eu	63
	Gadolínio	Gd	64
P	Térbio	Tb	65
E	Disprósio	Dy	66
S	Hólmio	Ho	67
A	Érbio	Er	68
D	Túlio	Tm	69
O	Itérbio	Yb	70
S	Lutécio	Lu	71

Fonte: (VIEIRA e LINS, 1997).

O Brasil possui reservas de minérios contendo terras raras em quantidade e teor suficiente que justificam trabalhos de pesquisa adicionais para viabilizar seu aproveitamento econômico. As razões que entram o desenvolvimento da indústria de terras raras no país são, principalmente: insuficiência de tecnologia, redução dos preços no mercado internacional, falta de competitividade com outros países produtores e problemas ambientais (MARTINS e ISOLANE, 2005).

Observa-se, contudo, que a demanda de alguns elementos e seus compostos tem crescido nos últimos anos, sendo o cério um exemplo notável (é empregado na manufatura de catalisadores automotivos). A General Motors Co. construiu uma usina em Indiana (EUA), que vem operando desde 1985, para a fabricação de magnetos utilizados em motores de automóveis. Um mercado que continua crescendo é o de magnetos permanentes à base de samário e neodímio utilizados na fabricação de ímãs permanentes para uso em motores de pequeno porte, sensores de geração de microondas e de ressonância magnética nuclear. O európio, considerado dos elementos mais raros do seu grupo, apresenta um mercado em fase de crescimento, devido ao seu emprego em tubos de TV a cores e em telas de raios-X. A demanda de ítrio também deve crescer nos próximos anos para uso na fabricação de fósforos à base de ítrio. Desse modo, o surgimento de novas aplicações em altas tecnologias responde pela expectativa do crescimento da demanda no presente. Essa tendência está de fato sendo observada em diversos setores industriais. O Japão é o maior comprador de matéria-prima, devendo aumentar sua demanda, em função do crescimento de sua indústria eletrônica. Atualmente, existe um enorme interesse nos compostos de terras raras para fabricação de pilhas a combustível (MENDONÇA, 2005).

Os terras raras são encontrados agrupados a alguns minerais devido à semelhança de suas propriedades químicas. Os principais minerais que as contêm são a monazita (fosfatos de terras raras), bastnaesita (fluorcarbonato de terras raras) e xenotima (fosfato de terras raras). As maiores reservas de situam-se na China, Estados Unidos, Austrália, África do Sul, Índia, Tailândia, Malásia, Indonésia, Coreia do Sul e Brasil. No contexto mundial as reservas brasileiras são pequenas, representando menos de 1% do total porém, da monazita são derivados 52% das terras raras usadas no mundo e os principais produtores deste mineral são China, Índia, Austrália, Malásia e Brasil (CHEPCANOFF, 2006). A monazita contém além de terras raras, fosfato, urânio e tório associados (AMARAL *et al.*, 2010).

Em sistemas biológicos os elementos terras raras têm sido extensivamente estudados, devido às suas propriedades excepcionais, principalmente, as espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. Eles são usados também como agentes de contraste em RMN (Ressonância Magnética Nuclear), devido às suas propriedades magnéticas. Nos sistemas biológicos os íons lantanídeos, todavia, interagem com materiais

biológicos em caminhos específicos, substituindo os íons cálcio, bem como outros íons, tais como Zn(II), Mg(II), Fe(II) e Fe(III), fornecendo informações sobre esses materiais e os processos químicos ocorridos com biomoléculas que contém estes elementos (MARTINS e ISOLANE, 2005).

Estudos sobre a interação de lantanídeos com sistemas biológicos adquirem particular importância em vista da similaridade nos tamanhos dos íons Ca(II) e Ln(III), natureza de ligação na formação de sistemas biológicos, geometrias de coordenação e preferências por grupos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores na formação de complexos. Além disso, os raios dos íons lantanídeos são similares aos dos íons cálcio, observando-se que nos íons Ln(III) o raio varia entre 106 pm (La) e 85 pm (Lu), enquanto que o raio do íon cálcio é de 100 pm (considerando-se o número de coordenação 6). Ambos os íons, Ca(II) e Ln(III), são caracterizados por uma coordenação flexível e suas ligações são principalmente de natureza eletrostática. Diferenças significativas entre o cálcio e os lantanídeos são reveladas em suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. O íon cálcio é incolor, diamagnético e não apresenta luminescência, enquanto que certos elementos da série dos lantanídeos são coloridos e paramagnéticos. Além disso, as propriedades físicas e químicas dos lantanídeos fazem com que eles sejam úteis em estudos de sistemas bioquímicos e isto é uma consequência de suas estruturas eletrônicas. Também, a carga positiva extra dos íons lantanídeos, comparadas com a do íon Ca(II), na maioria dos casos, contribui para maior estabilidade dos complexos formados com proteínas. Em vista disso, os íons de terras raras inibem a maioria das enzimas cálcio dependentes (MARTINS e ISOLANE, 2005).

Dose metais são considerados essenciais para o homem: sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), selênio (Se) e molibdênio (Mo), entretanto, entre esses não estão incluídos os terras raras. Na literatura há referências ao risco de alguns deles e relatos sobre pesquisas realizadas, nas quais injetou-se em cobaias tendo-se observado algumas consequências, tais como degeneração do fígado. Porém, sob o ponto de vista químico, os terras raras que apresentam estado de oxidação relativamente alto e pouca tendência a se ionizar, são classificados como espécies “duras”. São ácidos duros que podem reagir com as bases duras que apresentam grupos doadores como o OH⁻, ROH, RO⁻, R₂O, CH₃COO⁻, CO₃²⁻, NO³⁻, presentes em diversos ligantes biológicos, como os aminoácidos (BARROS, 2006).

Estudos relatam que os terras raras não são absorvidos pela pele, mas podem, mesmo que lentamente, serem absorvidos pelo trato gastrointestinal e pelos pulmões. Devido à semelhança com o cálcio, tendem a se alojar no sistema ósseo onde sua meia-vida biológica chega a ser de vários anos. Dores de cabeça e náuseas já foram relatados como sintomas adquiridos devido à ingestão de terras raras. Quando inalado em grande quantidade pode causar irritação dos brônquios e bronquite. Vários casos de pneumoconiose ocupacionais já foram relatados devido à inalação crônica de vapores de óxido de terras raras a partir de lâmpadas de carbono. Em alguns destes casos, níveis anormais de terras raras foram encontrados nas unhas sugerindo grande absorção pelos pulmões (BASTARACHE, 1981).

A possibilidade de haver interação entre os terras raras e substâncias importantes do sistema biológico, indica o potencial tóxico desses elementos que podem alcançar o organismo humano através da cadeia alimentar. Conforme mencionado, os terras raras estão presentes nos minerais de monazita e apatita, matéria prima da indústria de fertilizantes fosfatados, geradora do resíduo fosfogesso. Aproximadamente 25% da composição química do PG é ocupada pelo cálcio (OLIVEIRA, 2008) e devido à semelhança química dos terras raras com o cálcio, concentrações relevantes desses elementos são observadas no fosfogesso. Estudos sobre a interação de terras raras com sistemas biológicos adquirem particular importância em vista da similaridade dos íons Ca^{2+} e Ln^{3+} (MARTINS e ISOLANE, 2004).

Diante dessa situação, torna-se extremamente necessário entender a mobilidade desses elementos no meio ambiente como, por exemplo, a transferência no sistema solo-planta e, com isso, avaliar se o uso do fosfogesso no solo pode vir a contribuir para um aumento da exposição humana a tais elementos via cadeia alimentar.

3.4.2 Elementos terras raras no sistema solo-planta

Os elementos terras raras apresentam comportamento no sistema solo-planta semelhante aos radionuclídeos naturais, grande semelhança é observada entre os terras raras pesados, urânio e o tório. Tal fato é justificado pela especial configuração eletrônica desses elementos e pelo seu estado de oxidação +3 (CONCEIÇÃO, 2009).

A transferência de elementos terras raras do solo para as plantas pode ser cumulativa. Maiores concentrações são encontradas principalmente nas raízes, seguidas das folhas, tronco, grãos e

frutos. Entre os mecanismos que podem influenciar nessa transferência tem-se a acidez do solo, o raio iônico, a CTC do solo, fluxo de água, conteúdo de matéria orgânica, entre outros. Sob certas condições, estudos realizados na China têm demonstrado que baixas concentrações de terras raras podem vir a favorecer o crescimento e a produtividade de algumas culturas, contudo, os mecanismos fisiológicos responsáveis ainda são desconhecidos. O certo é que, como qualquer metal em solução, grandes concentrações a níveis tóxicos podem causar reações negativas nas plantas e em quem as consumir (TYLER, 2004).

Os elementos terras raras ocorrem na natureza principalmente em rochas de origem ígnea e ligados a minerais como apatita e monazita. A concentração de terras raras no solo varia de acordo com o tipo de rocha que o originou, clima, quantidade de matéria orgânica, etc. A TAB. 3.7 mostra a concentração média de terras raras na crosta terrestre em comparação com locais específicos. Como pode ser observado, os terras raras leves são mais abundantes que os terras raras pesados.

O comportamento dos terras raras no solo depende fortemente das propriedades físico-químicas, do conteúdo de matéria orgânica e do pH do solo (TAO LIANG *et al.*, 2005). Experimentos mostram a ocorrência de aumento gradual da liberação de La, Ce e Gd com a redução do pH do solo (TYLER, 2004). A concentração de terras raras em plantas varia substancialmente. Com isso, torna-se difícil definir uma concentração típica, haja visto as inúmeras variáveis envolvidas no processo de absorção de elementos do solo pelas plantas. A TAB. 3.8 mostra alguns exemplos de concentração de terras raras em plantas.

Um estudo realizado na China (XU *et al.*, 2002) concluiu que pequenas concentrações de terras raras no solo podem ser benéficas às plantas. Já existem processos de fertilização na China onde se usa uma mistura de fertilizantes com terras raras há mais de 20 anos (PANG *et al.*, 2002). Porém, HU *et al.* (2002) observaram efeitos negativos em plantas com altas concentrações de terras raras.

Tabela 3.7: Concentração média ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de elementos terras raras em solos de diferentes origens

Elemento	Crosta terrestre	Amostras de solo do Japão*	Amostras de solo do Japão	Amostras de solo da China**	Amostras de solo da China	Amostras de solo da Suécia
La	35	15	18	34,7	44	5,5 – 33,2
Ce	66	33	40	74,8	86	11 – 68
Pr	9,1	38	4,5	-	-	1,3 – 7,5
Nd	40	15	18	33	36	9,3 – 53
Sm	7	3,4	3,7	5,63	8,4	0,9 – 4,6
Eu	2,1	0,8	1	1,11	-	0,2 – 0,9
Gd	6,1	3,4	3,7	-	-	1 – 4,8
Tb	1,2	0,5	0,6	0,77	-	0,2 – 0,6
Dy	4,5	3	3,3	-	-	0,9 – 3,7
Ho	1,3	0,6	0,7	-	-	0,2 – 0,7
Er	3,5	1,8	2,0	-	-	0,6 – 2,2
Tm	0,5	0,3	0,3	-	-	0,1 – 0,3
Yb	3,1	1,8	2,0	2,64	-	0,6 – 2,3
Lu	0,8	0,3	0,3	0,45	-	0,1 – 0,3

Fonte: (TYLER, 2004)

(*) (UCHIDA *et. al.*, 2007)

(**) (TAO LIANG *et. al.*, 2005)

Tabela 3.8: Terras raras ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em diferentes espécies de plantas de diferentes origens

Elemento	Plantas florestais (Alemanha)	Vegetais (Japão)*	Trigo (China)**	Gramínea (Suécia)	Repolho (Dinamarca)	Musgo (Suécia)
La	0,15 – 0,25	0,014	0,016	0,11	0,014 – 0,114	0,248 – 0,285
Ce	0,25 – 0,55	0,018	0,026	0,15	0,028 – 0,081	0,466 – 0,519
Pr	0,03 – 0,06	0,0025	0,002	0,017	0,0017 – 0,010	0,053 – 0,059
Nd	0,10 – 0,25	0,0097	0,007	0,091	0,0054 – 0,033	0,373 – 0,431
Sm	0,02 – 0,04	0,0022	0,001	0,011	0,0006 – 0,0054	0,035 – 0,037
Eu	0,005 – 0,015	0,00095	0,0003	0,026	LD – 0,02	0,0093 – 0,0106
Gd	0,03 – 0,06	0,0022	0,0001	0,010	0,0017 – 0,015	0,036 – 0,039
Tb	0,005 – 0,015	0,00042	0,0001	0,0011	0,0002 – 0,0010	0,0048 – 0,0052
Dy	0,025 – 0,005	0,0017	0,0007	0,0051	0,0007 – 0,0075	0,0235 – 0,0253
Ho	0,005 – 0,015	0,00042	0,0001	0,0010	0,00014 – 0,0015	0,0045 – 0,0049
Er	0,015 – 0,03	0,001	0,0003	0,0031	0,0003 – 0,0032	0,0127 – 0,0139
Tm	0,002 – 0,005	0,00022	0,00006	0,0029	0,00006 – 0,0004	0,0016 – 0,0019
Yb	0,015 – 0,03	0,00092	0,0004	0,0019	0,0002 – 0,0016	0,0107 – 0,0120
Lu	0,002 – 0,005	0,00021	0,00007	0,0003	0,0001 – 0,0005	0,0015 – 0,0017

Fonte: (TYLER, 2004)

(*) (UCHIDA *et. al.*, 2007)

(**) (TAO LIANG *et. al.*, 2005)

Nem sempre a concentração de terras raras nas plantas apresenta relação direta com a concentração dos mesmos elementos no solo (LI *et al.*, 1998). De modo geral, a concentração de terras raras em plantas é menor que a concentração encontrada no solo (MARKET e LI, 1991). Wyttenbach *et al.* (1998) mostrou que a concentração de terras raras em folhas de seis diferentes espécies de plantas não se relacionou com a concentração dos mesmos elementos no solo. A acidez do solo é um dos principais fatores que influenciam essa transferência. Outro ponto observado é que existe uma tendência direta de redução do fator de transferência

solo-planta com o aumento da massa atômica, ou decréscimo do raio iônico dos terras raras (TYLER, 2004).

A TAB. 3.9 mostra o fator de transferência de elementos terras raras para algumas plantas cultivadas em solos japoneses.

Tabela 3.9:– Fator de transferência solo-planta de elementos terras raras em várias culturas

Elemento	Repolho	Repolho chinês	Alface	Espinafre	Trigo	Soja	Cenoura	Tomate	Rabanete
La	0,001	0,004	0,0015	0,004	0,00026	0,039	0,035	0,0014	0,0072
Ce	0,0005	0,0014	0,0008	0,0036	0,00025	0,011	0,026	0,00032	0,0036
Pr	0,0004	0,0018	0,0008	0,0038	0,00025	0,011	0,028	0,00066	0,0048
Nd	0,0004	0,0016	0,0007	0,0039	0,0002	0,0092	0,027	0,00058	0,0046
Sm	0,0002	0,0012	0,0004	0,0035	0,0002	0,005	0,026	0,00044	0,004
Eu	-	0,0012	0,001	0,004	0,00029	0,0078	0,024	0,001	0,0052
Gd	0,0003	0,0011	0,0004	0,0037	0,00017	0,0064	0,025	0,00051	0,0043
Dy	0,0002	0,0007	0,0003	0,0036	0,00014	0,0024	0,023	0,00039	0,0039
Ho	-	0,0006	0,0004	0,0039	0,00026	0,0018	0,023	0,00061	0,0039
Er	0,0001	0,0007	0,0004	0,0041	0,0002	0,0014	0,022	0,00039	0,004

Fonte: (UCHIDA, 2007)

3.4.3 Elementos terras raras no fosfogesso

Basicamente existem dois tipos de rochas fosfatadas, as sedimentares (88% do total mundial, ocorrem no norte da África, Tunísia, Arábia Saudita, Estados Unidos entre outros) e as de origem ígnea, que ocorrem na Rússia, África do Sul e Brasil (SABIHA-JAVIED *et al.*, 2008). Fosfatos ígneos contém tório e terras raras associados, já os de origem sedimentar possuem mais urânio (BRAGANÇA *et al.*, 2003). A origem dos terras raras no fosfogesso provém da rocha matriz usada no processo. Conforme já mencionado, a rocha fosfatada de origem ígnea apresenta concentrações relevantes de terras raras, que durante o processo de fabricação do ácido fosfórico podem se concentrar no fosfogesso. A TAB. 3.10 mostra a concentração de terras raras em rochas fosfatadas de diferentes origens.

Tabela 3.10: Concentração (mg.kg^{-1}) de elementos terras raras em rochas fosfatadas de diferentes origens.

Elemento	Paquistão*	Brasil**	Brasil**	Brasil***	Brasil***
La	55,7	1.655	2.124	-	-
Ce	62	4.114	4.346	5.664	4.275
Nd	54,5	1.555	2.202	1.221	606
Sm	12,1	254	268	-	-
Eu	1,9	62	67	61	42
Tb	1,8	10	12	19,8	21,6
Dy	-	-	-	102	54
Ho	2,8	-	-	-	-
Yb	5,7	10	10	-	-
Lu	0,6	0,5	0,6	-	-

(*) (SABIHA-JAVIED *et. al.*, 2008)

(**) (SANTOS *et. al.*, 2006)

(***) (BRAGANÇA *et. al.*, 2003).

Os fosfatos de origem brasileira demonstraram certa similaridade, enquanto que o paquistânês diferenciou notavelmente, devido ao tipo de origem das rochas ígneas e sedimentares. Esses elementos podem ser usados como ferramentas de diferenciação no estudo da origem de tipos de rochas. (BRAGANÇA *et. al.*, 2003).

O uso de elementos terras raras em várias indústrias gradualmente vem sendo observado como um potencial problema ambiental. Além disso, a produção e uso de fertilizantes fosfatados pode causar a emissão de terras raras no solo e na atmosfera. A produção de fertilizantes via tratamento da apatita com ácido sulfúrico na Rússia contém 2,6 mg de terras raras por grama de produto final. Somado a isso, existe o resíduo fosfogesso, que vem sendo usado na agricultura de vários países e apresenta concentrações relevantes de terras raras (TYLER, 2004).

A TAB. 3.11 mostra a concentração média (mg.kg^{-1}) de terras raras no fosfogesso de diferentes origens

Tabela 3.11: Concentração média (mg.kg^{-1}) de elementos terras raras em amostras de fosfogesso de diferentes origens.

Elemento	Rússia *	Brasil **	Brasil **	Brasil ***	Brasil ***
La	1.050	1.239	1.300	1.178	1.017
Ce	1.600	2.490	2.574	2.480	956
Nd	360	1.291	1.285	944	765
Sm	76	156	149	139	123
Eu	30,4	41	36	33	26
Tb	5,1	7	7,3	6,4	7,3
Yb	3,9	4	4,3	7,2	10
Lu	0,3	0,21	0,4	0,16	0,4

(*) (GOURBUNOV *et. al.*, 1992)

(**) (SANTOS *et. al.*, 2006)

(***) (Le BOURLEGAT, 2010)

Existem poucos trabalhos na literatura sobre terras raras em fosfogesso. Contudo, as indústrias têm se concentrado em criar mecanismos para recuperar esses elementos do fosfogesso para usá-los em outras aplicações (LOKSHIN *et al.*, 2005; LOKSHIN *et al.*, 2002; LEBEDEV e LOKSHIN, 1999; VALKOV e VALKOV, 1996).

3.5 O Método k_0 de análise por ativação neutrônica

3.5.1 Introdução

In natura, os terras raras, freqüentemente, estão associados ao tório e urânio, que são elementos que possuem comportamento químico semelhante (SANTOS, 2006). A grande similaridade química entre os terras raras faz com que a separação dos mesmos por processos químicos se torne muito difícil. As técnicas instrumentais mais comuns utilizadas na determinação desses elementos são a ativação neutrônica, espectrometria de massa com diluição isotópica, espectrometria de fluorescência de raios X, espectrometria de plasma induzido (ICP-MS/OES), espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES). As duas

primeiras apresentam maior sensibilidade, exatidão e precisão (OLIVEIRA e BOAVENTURA, 1998) e devido à disponibilidade de equipamento, pessoal e quantidade de amostras, neste trabalho optou-se por utilizar o método k_0 de análise por ativação neutrônica.

A técnica instrumental de análise por ativação neutrônica (AAN), baseada nas propriedades nucleares dos elementos é um método que vem sendo usado com sucesso para determinação qualitativa e quantitativa desses elementos entre outros (ORVINI et al, 2000). Essa técnica determina a composição química elementar por meio da medida da radioatividade artificial induzida ao submeter uma amostra a um fluxo de nêutrons. A técnica é aplicada na determinação de elementos traço. As suas características mais marcantes são: a exatidão e precisão, capacidade de análise multielementar e sua natureza não destrutiva (analisa amostras sem tratamento químico prévio à análise). Essas propriedades classificam a AAN como uma técnica analítica muito versátil, e entre outras aplicações, ela é recomendável na certificação de materiais de referência (COSTA, 2007). A análise por ativação neutrônica deste trabalho foi realizada no reator nuclear de pesquisa TRIGA (*Training, Research, Isotope, General Atomic*s) MARK I IPR-RI do CDTN/CNEN. Este reator foi fabricado pela GULF GENERAL ATOMIC e opera atualmente a uma potência de 100 kW. É um reator de pesquisa que utiliza como combustível urânio enriquecido a 20% e é refrigerado por água leve. Tem estado em operação desde 1960 e tem sido utilizado principalmente para a análise por ativação neutrônica e para a produção de radioisótopos. Esse reator apresenta três dispositivos de irradiação: mesa giratória, terminal pneumático e tubo central. O fluxo térmico médio na mesa giratória é de $6,69 \times 10^{11}$ nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (MENEZES e JACÍMOVIĆ, 2006).

3.5.2 Princípio fundamental

O princípio básico da análise por ativação consiste em submeter uma amostra a um fluxo de nêutrons, com o intuito de produzir isótopos radioativos dos núcleos presentes na amostra original. Os radioisótopos originados da irradiação da amostra decaem emitindo radiação, que pode ser medida por meio de detectores e pode ser utilizada, por exemplo, na determinação da composição elementar da amostra inicial (IAEA, 1990). A reação nuclear que ocorre é do tipo (n, γ) na qual o nuclídeo captura um nêutron, emitindo radiação gama (Equação 3.2). A probabilidade de ocorrência dessa reação nuclear depende das características do nuclídeo alvo como a secção de choque a determinada energia de nêutrons, abundância isotópica, além da meia-vida do radionuclídeo formado.



na qual:

${}^A_Z X$ = nuclídeo alvo;

n = nêutron térmico;

γ = radiação gama;

${}^{*A+1}_Z X$ = radionuclídeo formado.

A seqüência de eventos que ocorre a partir da irradiação dos núcleos da amostra é ilustrada na FIG. 3.4 a seguir:

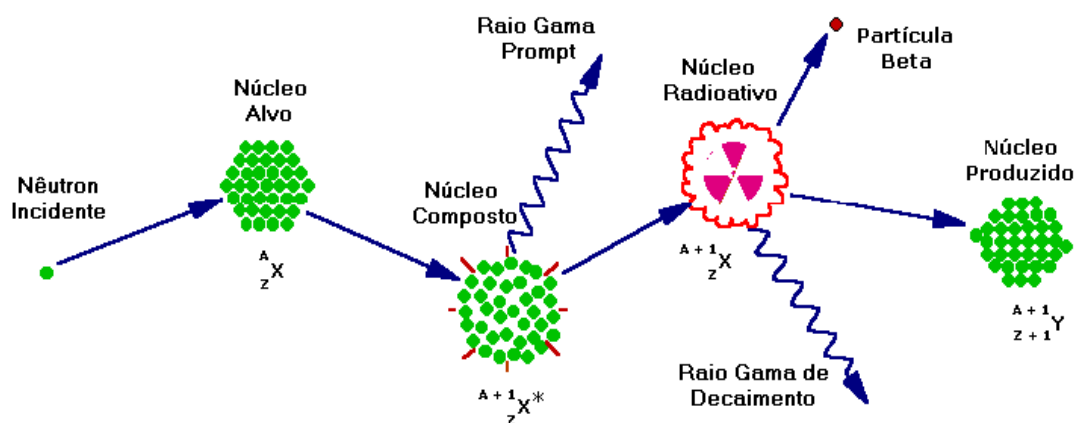


Figura 3.3: Esquema de representação da seqüência de eventos para reações (n, γ) durante a irradiação dos núcleos presentes em uma amostra

Fonte: GLASCOCK, 1996; IAEA, 1990

Na análise por ativação neutrônica, a energia específica da radiação gama é usada para determinar os elementos presentes na amostra, enquanto a quantificação é feita pela medida da quantidade de emissões gama que são detectadas em um intervalo de tempo (contagens por segundo).

3.5.3 O método k_0

No CDTN, o método k_0 (DE CORTE, 1986; MENEZES e JACÍMOVIĆ, 2006) de AAN vem sendo aplicado determinando vários elementos (Ag, Al, Au, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Hf, Hg, Ho, I, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Yb, Zn e Zr) em uma larga faixa de concentração em várias matrizes como plantas, sedimentos, solos, resíduos, biomateriais, tecido animal, água, efluentes, material particulado, plástico, etc. Neste método, as concentrações elementares são calculadas utilizando-se constantes como o k_0 , já determinado para cada radionuclídeo, parâmetros do reator e equações específicas onde em paralelo à amostra é irradiado apenas um comparador/padrão para cálculo da atividade específica. A Equação 3.3 é a equação fundamental do método onde k_0 é uma constante natural dos isótopos em estudo, podendo ser calculada a partir de seus componentes. Nesta metodologia, há uma combinação da simplicidade experimental dos métodos absolutos com a exatidão dos métodos comparativos. A Equação 3.4 é aplicada para se calcular a massa do elemento presente na amostra, considerando os índices a , referindo-se à amostra, e p ao padrão (DE CORTE, 1986)

Na equação 3.3, define-se a constante k_0

$$k_0 = \frac{M_p \theta_a P_{\gamma,a} \sigma_{0,a}}{M_a \theta_p P_{\gamma,p} \sigma_{0,p}} \quad (3.3)$$

na qual:

M = peso atômico do elemento;

θ = abundância isotópica do elemento;

P_γ = abundância absoluta medida e

σ_0 = seção de choque a nêutrons térmicos.

Na equação 3.4, calcula-se a massa do elemento em análise

$$m_a = \frac{m_p C_{n,a} \varepsilon_p F_p S_p C_a D_a H_a}{k_0 C_{n,p} \varepsilon_a F_a S_a C_p D_p H_p} \quad (3.4)$$

na qual:

m = massa do elemento analisado;

C_n = área líquida sob o pico gama do radionuclídeo de interesse;

ε = eficiência do detector para o gama considerado;

$F = [f + Q_0(\alpha)]$, onde f é a razão entre os fluxos de nêutrons térmico e o epitérmico, o qual é definido a partir de uma determinada energia e $Q_0(\alpha)$ é a razão entre o $I_0(\alpha)$, integral de ressonância, e σ_0 , secção de choque a nêutrons térmicos;

S = fator de saturação de irradiação em função do tempo de irradiação;

C = fator de correção de decaimento do radionuclídeo durante a contagem;

D = fator de correção de decaimento do radionuclídeo entre o final de irradiação e o início da contagem;

H = tempo morto do detector durante a contagem.

3.5.4 Espectrometria gama

Como visto em seções anteriores, a AAN se baseia na produção de radioisótopos mediante a submissão da amostra a um fluxo de nêutrons e posterior medida de emissão gama. A detecção da radiação gama emitida após a ativação da amostra, denominada de espectrometria gama, é o método mais adequado para a determinação da composição elementar da matriz. A transferência da energia gama para os elétrons do material absorvedor do detector é a base para obtenção de um sinal satisfatório. Na AAN, a caracterização é possível pois o radioisótopo pai produzido via reação (n, γ) não apresenta diferenciação quanto ao número atômico, e assim guarda a identidade química do núcleo alvo original. As emissões gama de decaimento do radioisótopo produzido são detectadas por meio da interação com o material que constitui o detector. Materiais semicondutores são os principais tipos de detectores utilizados na AAN. Detectores do tipo HPGe (High Pure Germanium) são os mais indicados para a detecção gama, pois apresentam eficiência de detecção e resolução (COSTA, 2007).

No detector, a radiação gama interage com o material produzindo pares elétrons-buraco na superfície do material. Uma fonte de alta tensão é usada para coletar a carga elétrica

produzida, sendo a energia da radiação gama proporcional ao sinal elétrico gerado. O pequeno pulso produzido é amplificado por um pré-amplificador. Cada detector é conectado, a um pré-amplificador, a um conversor analógico-digital, um módulo de contagem livre de perdas, um analisador multi-canal (com capacidade para armazenamento de informação) e a um computador. A energia do raio gama emitido é característica para cada radioisótopo, que aliada à meia-vida, possibilita a identificação e quantificação dos elementos. Essas características nucleares são listadas em tabelas que são encontradas em publicações como (IAEA 1974). É importante ressaltar que a área sob o pico gama do radionuclídeo é proporcional à concentração do elemento alvo na amostra (BOUÇAS, 2009; De SOETE, 1972).

3.5.5 Programas computacionais

Os programas computacionais utilizados para a aquisição e análise dos espectros estão descritos a seguir: (BOUÇAS, 2009).

Genietm 2000 Basic Spectroscopy Software

É um programa desenvolvido por “CANBERRA” (CANBERRA, 2008) para adquirir, amostrar, analisar e armazenar os espectros das amostras radioativas em computadores. A arquitetura do programa permite adquirir espectros múltiplos e independentes para vários detectores de maneira simultânea devido à sua capacidade de conexão mediante rede Ethernet com o Analisador Multi-Canal do detector e uma interface gráfica fácil de empregar. Nenhum procedimento de aquisição se interrompe devido à ativação de outro ou devido à sobrecarga de processamento de dados por parte do computador.

HyperLab[®] 2005.2b

É um programa desenvolvido por “HyperLabs Software” (HYPERLABS, 2008) para o desenvolvimento e avaliação dos fotopicos encontrados nos espectros de raios gama. Utiliza uma base de dados para armazenar e manejar eficientemente qualquer informação referente aos espectros. A arquitetura do programa permite, mediante uma interface gráfica fácil, utilizar a determinação das áreas (com suas incertezas) de fotopicos normais e/ou distorcidos,

com grande precisão mediante algoritmos otimizados (SIMONITS et. al., 2003). E ainda permite o armazenamento (e exportação) dos dados assim obtidos.

KAYZERO/SOLCOI[®] v.2.13a.

É um programa desenvolvido por “DSM Research” (DSM RESEARCH, 2008) para o cálculo da eficiência geométrica da amostra para diferentes distâncias detector-amostra. Possui correções por fenômenos de coincidência e o cálculo de concentrações elementares (e suas incertezas associadas) mediante o método de padronização k_0 . Para isso dispõe de várias livrarias com toda a informação nuclear necessária (fatores k_0 , correções por decaimentos ramificados etc.) para 144 radioisótopos de interesse analítico.

3.5.6 Vantagens

A técnica de análise por ativação pode ser aplicada a diversas matrizes, além de uma grande variedade de aplicações industriais. A extensa aplicabilidade da técnica é devido a, entre outros fatores (De SOETE, 1972):

- (a) capacidade de análise multielementar, pois durante a análise há a identificação e quantificação de diversos elementos simultaneamente. Cerca de 70% dos elementos químicos naturais tem propriedades nucleares adequadas (meia vida, secção de choque e energia gama) para serem determinados por ativação neutrônica;
- (b) seletividade e especificidade. Isso é devido ao fato de possibilitar combinações de tempo de irradiação, de espera e de contagem, além de seleção de diferentes energias gama para contagem e a identificação da meia vida do radioisótopo produzido, garantindo baixa ocorrência de interferências e maior certeza na análise qualitativa e quantitativa;
- (c) não há interferências da forma química em que o elemento se apresenta, uma vez que a ativação é uma reação que ocorre no núcleo do átomo, assim independe do estado químico do elemento considerado;
- (d) após a irradiação a contaminação é praticamente nula, pois os componentes da amostra estão nuclearmente marcados, não havendo possibilidade de contaminação posterior.

As vantagens citadas anteriormente fazem da AAN uma técnica muito potente e versátil na determinação dos constituintes de uma matriz.



Figura 3.4: Reator TRIGA MARK I do CDTN.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Procedimentos de coleta e tratamento das amostras

4.1.1 Fosfogesso

As amostras de fosfogesso foram coletadas em uma empresa de produção de ácido fosfórico localizada em Uberaba, MG. A rocha fosfatada utilizada no processo de produção de ácido fosfórico era proveniente do estado de Minas Gerais, mais especificamente, do município de Tapira, localizado a aproximadamente 400 km de Belo Horizonte. A amostragem foi realizada segundo recomendações da EPA (1988), ou seja, foram coletadas 30 amostras em intervalos regularmente espaçados na superfície do local de uma pilha operacional ou ativa (pilha em que o fosfogesso vem sendo retirado regularmente para aplicação direta na agricultura), perfazendo uma área aproximada de 300 m². O local da coleta foi georreferenciado (19° 59' 08,5" sul / 47° 52' 39,6" oeste) indicado na FIG. 4.1.



Figura 4.1: Vista geral do local de coleta das amostras de fosfogesso.

Fonte: Google Earth

Após a coleta em cada um dos pontos de interesse, as amostras foram embaladas em sacos plásticos, os quais foram devidamente identificados e enviados para o laboratório. Na FIG. 4.2 é mostrada uma foto da pilha ativa utilizada para a coleta das amostras.

No laboratório, seguindo as recomendações da EPA (1988), todas as amostras de fosfogesso foram secas em estufa a 60 °C pelo período de 48 horas ou até atingirem peso constante e, em seguida, foram peneiradas em malha de 0,250 mm (60 Mesh) (FIG. 4.3). Após esse tratamento, as amostras foram estocadas em dessecador à temperatura ambiente até o momento da análise.



Figura 4.2: Coleta de amostras nas pilhas de fosfogesso.



Figura 4.3: Amostras de fosfogesso secas sendo peneiradas e separadas para análise.

4.1.2 Solo

Foram coletadas amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo de textura argilosa da cidade de Sete Lagoas - MG, e Latossolo Amarelo de textura média da cidade de Três Marias - MG, ambas regiões do cerrado do estado de Minas Gerais. Nos locais selecionados nunca foram aplicados adubos químicos ou orgânicos. Em cada local foram coletadas aproximadamente 2 (duas) toneladas de solo em uma profundidade média de 20 cm, a qual corresponde à camada arável (FIG.4.4). As amostras foram enviadas para a Universidade Federal de Viçosa (UFV), onde foram espalhadas ao ar livre para serem secas naturalmente. A seguir, suas propriedades químicas do ponto de vista de interesse agrônômico, tais como, pH em água, capacidade de troca catiônica (CTC), teores de P, K, Ca e Mg disponíveis, teores totais de Al e conteúdo de matéria orgânica foram determinadas segundo metodologias descritas pela EMBRAPA (BRASIL, 1997).



Figura 4.4: Local de coleta de amostras de solo na EMBRAPA, Sete Lagoas – MG.





Figura 4.5: Coleta das amostras de solo na EMBRAPA, Sete Lagoas – MG.

4.2 Experimentos em Casa de Vegetação

Os experimentos foram realizados em casa de vegetação não climatizada na área experimental pertencente ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa-MG. As culturas escolhidas para realização do experimento foram: alface, milho e soja. A seleção da alface (*Lactuca sativa*) se deveu ao fato dela possuir ciclo curto, se destacar entre as folhosas pelo volume de oferta no mercado, comercialização e valor nutritivo, além de ser uma cultura exigente em nutrientes. A soja e o milho foram selecionadas por serem culturas típicas da região do cerrado. A soja é um grão rico em proteínas, cultivado como alimento tanto para humanos quanto para animais, pertencendo à família *Fabaceae* (leguminosa), assim como o feijão, a lentilha e a ervilha. O milho é uma planta da família *Gramineae* e da espécie

Zea mays. Comumente, o termo se refere à sua semente, um cereal de altas qualidades nutritivas. É extensivamente utilizado como alimento humano ou ração animal.

No presente estudo, as sementes foram colocadas para germinar em bandeja de células de isopor com substrato comercial com formato cúbico, tendo 0,02 m de aresta. A seguir, as mudas foram transferidas para vasos de 9 dm³ cada um, dispostos aleatoriamente no interior da casa de vegetação. De forma a facilitar a drenagem da água percolada foram utilizados 0,5 dm³ de brita zero, 0,5 dm³ de brita um e 0,5 dm³ de areia lavada no fundo dos vasos. Em seguida foram feitas as misturas das amostras de solo com as doses recomendadas de fosfógeno (1 NG), o dobro (2 NG) e a metade (0,5 NG) da recomendação, a fim de se verificar o efeito dessa prática na biodisponibilidade dos elementos de interesse nos dois tipos de solos estudados (arenoso e argiloso). Os solos corrigidos e tratados com fosfógeno foram então dispostos em vasos, na proporção de 7 dm³ por vaso.

Além de adubação complementar com P, 300 mg.dm⁻³, foram aplicados em cobertura: 100 mg.dm⁻³ de N; 150 mg.dm⁻³ de K; 0,81 mg.dm⁻³ de B; 1,33 mg.dm⁻³ de Cu; 1,56 mg.dm⁻³ de Fe; 3,66 mg.dm⁻³ de Mn; 0,15 mg.dm⁻³ de Mo e 4,00 mg.dm⁻³ de Zn (ALVAREZ, 1974), divididos em quatro aplicações. A primeira adubação de cobertura foi realizada no ato do plantio e as demais depois de decorridos 15, 30 e 45 dias.

A definição da necessidade de gessagem (dose de fosfógeno aplicada ao solo) depende diretamente do teor de argila do solo, ou seja, quanto maior for o teor de argila do solo, maior deverá ser a dosagem de fosfógeno (BRASIL, 2005a). Para este trabalho, a dose de fosfógeno (massa recomendada) equivalente a 1 NG (necessidade de gessagem) foi de 0,5 g.dm⁻³ para o solo argiloso e 0,2 g.dm⁻³ para o solo arenoso, conforme critério recomendado pela EMBRAPA (BRASIL, 2005a). Para efeito de comparação, cada experimento foi realizado também com solos sem a adição de fosfógeno. Para maior confiabilidade nos resultados, cada tratamento foi feito em triplicata. Foram cultivadas 3 mudas de cada espécie vegetal por vaso.

A drenagem da água percolada foi feita através de mangueiras conectadas na parte inferior de cada vaso, que foram direcionadas para reservatórios apropriados. A irrigação foi mantida diariamente. As soluções de água percolada foram coletadas em frascos de polietileno a cada

15 (quinze) dias. Nas FIG. 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 são mostradas fotos dos experimentos feitos com os vegetais cultivados com o resíduo fosfogesso em casa de vegetação.



Figura 4.6: Experimentos com alface, milho e soja cultivados com o resíduo fosfogesso em casa de vegetação da UFV.



Figura 4.7: Experimento com alface cultivadas com o resíduo fosfogesso



Figura 4.8: Experimento com milho cultivados com o resíduo fosfogeno .



Figura 4.9: Experimento com soja cultivadas com o resíduo fosfógeno

4.2.1 Preparo e tratamento das amostras vegetais

Para todas as culturas consideradas, só foi realizada a análise da parte comestível das plantas. No caso das alfaces, após a colheita, elas foram lavadas com água de abastecimento público para se retirar as sujidades mais grosseiras e, em seguida, foram lavadas com água destilada, pesadas para determinação da massa úmida e secas em estufas de circulação forçada de ar. Posteriormente, foram liofilizadas em um liofilizador de marca LABCONCO a -40°C e $133\mu\text{BAR}$ por aproximadamente 48 horas, pesadas para a determinação da massa seca e transferidas para um triturador para serem maceradas. Para as amostras de soja e milho, inicialmente, foram retirado os grãos (parte comestível da planta), as quais foram secas em estufa a 60°C durante 72 horas ou até peso constante. A seguir, as amostras foram trituradas e moídas em um moinho tipo Wiley.

Uma vez realizado todo o processo descrito acima, as amostras foram pesadas e acondicionadas em potes de polietileno e encaminhadas para análise.

4.3 Metodologia Analítica

4.3.1 Instrumentação e preparação das amostras para utilização do método k_0 de análise por ativação neutrônica

Na determinação da concentração de elementos terras raras pela técnica de análise por ativação neutrônica (método k_0), 30 amostras de fosfogesso, 04 amostras de solo virgem (duas de solo arenoso e duas de solo argiloso), 02 amostras de solo de referência IAEA/SOIL-7 (IAEA, 1984), 24 amostras de solo tratado com fosfogesso, 24 amostras de alface, 24 amostras de milho e 24 amostras de soja foram irradiadas na mesa giratória do reator nuclear TRIGA do CDTN/CNEN.

A definição do número de amostras analisadas de fosfogesso seguiu a recomendação da EPA (1988). Trabalhou-se com dois tipos de solo, onde analisou-se em duplicata para comparação com as amostras de referência. Três tipos de vegetais, com dois tipos de solo e quatro diferentes doses de fosfogesso geram 24 amostras; sendo analisado tudo em triplicata geram 72 amostras.

Foram inicialmente pesadas alíquotas de aproximadamente 200 mg de cada amostra, as quais foram transferidas para tubos de irradiação de polietileno. Esses *tubos* possuem alta resistência térmica à radiação; baixo conteúdo de elementos que possam ser ativados ou que possam absorver nêutrons em quantidades substanciais; e são fáceis de manipular durante o empacotamento das amostras.

As amostras (ou tubos de irradiação) foram colocadas então em outro tipo de recipiente de polietileno, os chamados “*coelhos*” para sua irradiação, os quais têm uma capacidade máxima de 7 tubos de irradiação e 3 monitores IRMM-530R.

No método k_0 -AAN são utilizados monitores de fluxos de nêutrons para a obtenção dos Fatores de Comparação utilizados para a análise elementar das amostras. Os monitores consistem em liga de Al-Au (1,0%), 0,1 mm de espessura e 0,6 cm de diâmetro, certificada pelo “Institute for Reference Materials and Measurements” (IRMM-530R). A escolha do ouro como monitor de fluxo de nêutrons se deve a sua alta secção de choque para nêutrons (98,65

$\pm 0,09$ barns) (MUGHABGHAB, 2008; HOLDEN, 1981), sua abundância isotópica (100%) (SIMONITS, 2003; DeWISPELEARE, 1979) seu tempo de meia vida (2,69 dias) o que não apresenta inconvenientes de medição.

As amostras foram irradiadas na mesa giratória do reator, canal 7, CR-7, sob um fluxo médio de nêutrons térmicos de $6,35 \cdot 10^{11}$ nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ por um intervalo de tempo de 8 horas, estando o reator TRIGA a 100 kW. Junto às amostras, foi irradiado material de referência IAEA/SOIL-7 (IAEA, 1984).

Após cada irradiação, foi esperado um tempo adequado para que decaíssem os radionuclídeos de meias-vidas mais curtas que pudessem interferir na espectrometria gama, que foi executada em detector HPGe (CANBERRA), com eficiência nominal de 15%, associado ao programa de aquisição de espectros GENIE-PC - CANBERRA, um analisador multicanal CANBERRA e eletrônica apropriada. As amostras de alface, milho e soja foram analisadas em um detector com eficiência nominal de 50%.

Geralmente, amostras de fosfógeno e solo são muito ativas, por isso um detector de 15% de eficiência é mais adequado para evitar interferências. Matrizes biológicas como vegetais sofrem menos interferência e possuem menor concentração, permitindo o uso de detectores mais eficientes.

Os espectros obtidos foram analisados através do programa HYPERLAB-PC (HYPERLAB-PC V5.0, 2002). De posse dos espectros analisados, o programa KAYZERO/SOLCOI[®] v.2.13^a foi alimentado com os dados das amostras (p. ex. massa de irradiação, tempo de irradiação, tempo morto, detector etc.). Importante citar que todos os resultados de saída do programa incluem 3,5% de incerteza sistemática e os resultados são expressos em mg.kg^{-1} (em base de peso seco).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 *Caracterização do solo quanto à fertilidade*

Os resultados das análises para avaliação dos parâmetros que descrevem a fertilidade dos solos, antes da instalação dos experimentos, são mostrados na TAB. 5.1. Com a finalidade apenas de comparação, são apresentados alguns valores analíticos estabelecidos como padrão para a produção das culturas em geral, os quais se encontram agrupados na TAB. 5.2. A análise destes dados revelou que os dois solos amostrados são ácidos e possuem baixo nível de fertilidade. Isto pode ser comprovado pela baixa concentração de nutrientes disponíveis (Ca, Mg, K e P), bem como pelo baixo valor de CTC efetiva. O baixo índice de saturação por bases (V) indica que apenas pequenas quantidades de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} estão presentes adsorvidos às cargas negativas dos colóides. Conseqüentemente, a maior parte do complexo de troca encontra-se ocupado por íons H^{+} e Al^{3+} , os quais constituem a acidez potencial dos solos indicando, portanto, que a saturação por Al é relativamente alta.

O solo argiloso apresentou condição de fertilidade ligeiramente melhor, com teores mais elevados de Ca e matéria orgânica. Ambos os solos apresentaram índices de saturação de Al elevados (>20%) e baixo teor de matéria orgânica (<5%).

Conforme mencionado, os solos do cerrado são bastante ácidos, com pH que pode variar de menos de 4 a pouco mais de 5. Essa forte acidez é devida em boa parte aos altos níveis de Al^{3+} , o que os tornam aluminotóxicos para a maioria das plantas agrícolas. Baixa capacidade de troca catiônica associada à baixa soma de bases e alta saturação por Al^{3+} são características de solos ácidos com baixa fertilidade que requerem correção.

Tabela 5.1: Caracterização física e química das amostras de solo (0-20 cm) antes da implantação do experimento

Tipo de Solo	Parâmetros																	
	pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	CTC _{ef}	SB	V	m	MO	Equivalente de Umidade	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	
		(mg.dm ⁻³)	(cmol _c .dm ⁻³)								(%)		(g.kg ⁻¹)	kg.kg ⁻¹	(%)			
Solo Argiloso	5,2	1,5	0,015	0,9	0,06	0,5	8,3	1,5	1,0	10,5	33,1	40	0,303	6	3	8	83	
Solo Arenoso	5,3	0,4	0,041	0,1	0,02	0,1	3,2	0,3	0,2	5,0	37	12	0,071	16	63	5	16	

pH em água relação 1:25; P, K: Extrator Mehlich 1; Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺: Extrator KCl 1 N; H + Al: Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol.L⁻¹, pH = 7,0; SB: Soma de Bases; CTC: Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; V: Índice de Saturação de Bases; m: Índice de Saturação de Alumínio e MO: Matéria Orgânica.

Tabela 5.2: Níveis padrões de alguns parâmetros utilizados na avaliação da fertilidade do solo

Parâmetros	Valores			
	7 (neutro)	5,6 - 6,9 (fracamente ácido)	5,0 – 5,9 (mediamente ácido)	< 5,0 (fortemente ácido)
Acidez (pH em H ₂ O)				
Teor de P extraído com Mehlich (mg.dm ⁻³)	0,0 – 5,0 (muito baixo)	5,1 – 8,0 (baixo)	8,1 – 12 (médio)	12,1 a 18 (alto)
Teor de K trocável com Mehlich 1 (cmol _c dm ⁻³)		< 0,06 (baixo)	0,06 – 0,13 (médio)	> 0,13 (alto)
Teor de Ca trocável em KCl N (cmol _c .dm ⁻³)		< 2,0 (baixo)	2,0 -5,0 (médio)	5,0 (alto)
Teor de Mg trocável em KCl N (cmol _c dm ⁻³)		<0,4 (baixo)	0,4 – 1,2 (médio)	1,2 (alto)
Teor de Al trocável (cmol _c dm ⁻³)		0,0 – 0,3 (baixa toxidez)	0,4 – 1,0 (média oxidez)	1,0 (alta toxidez)
Acidez Total (H ⁺ + Al ³⁺) (cmol _c dm ⁻³)		0,0 – 0,3 (baixa toxidez)	0,4 – 1,0 (média oxidez)	1,0 (alta toxidez)
CTC efetiva a pH 7 (cmol _c dm ⁻³)	< 7,2 (baixa)	7,2 – 9,0 (média)	9,1 – 13,5 Adequada	13,5 (alta)
Índice de Saturação por Base (%) (V)	< 20 (baixo)	20 – 39 (médio)	40 – 60 (alto)	60 (muito alto)
Índice de Saturação de Al (%) (m)		0 – 20 (baixo)	21 – 40 (médio)	40 (alto)
Conteúdo de Matéria Orgânica (g.kg ⁻¹) (MO)	<24 (baixo)	24 a 30 (médio)	31 a 45 (alto)	45 (muito alto)

Adaptado de Lopes e Cox (1977).

5.2 Concentração de elementos terras raras nas amostras de fosfogesso

A TAB. 5.3 apresenta os resultados de concentração de cada um dos terras raras analisados nas amostras de fosfogesso.

Tabela 5.3: Concentração de terras raras nas amostras de fosfogesso (n=30)

Elemento	Concentração (mg.kg ⁻¹)
La	973 ± 187
Ce	1.730 ± 312
Pr	233 ± 16
Nd	791 ± 229
Pm	< 5
Sm	85 ± 21
Eu	29 ± 6
Gd	94 ± 6
Tb	8 ± 2
Dy	< 8
Ho	< 4
Er	< 50
Tm	< 2
Yb	5 ± 2
Lu	< 60

O fosfogesso analisado no presente estudo apresentou valores de concentração de terras raras próximos aos encontrados na literatura (vide TAB 3.11). A FIG. 5.1 facilita a comparação entre os elementos.

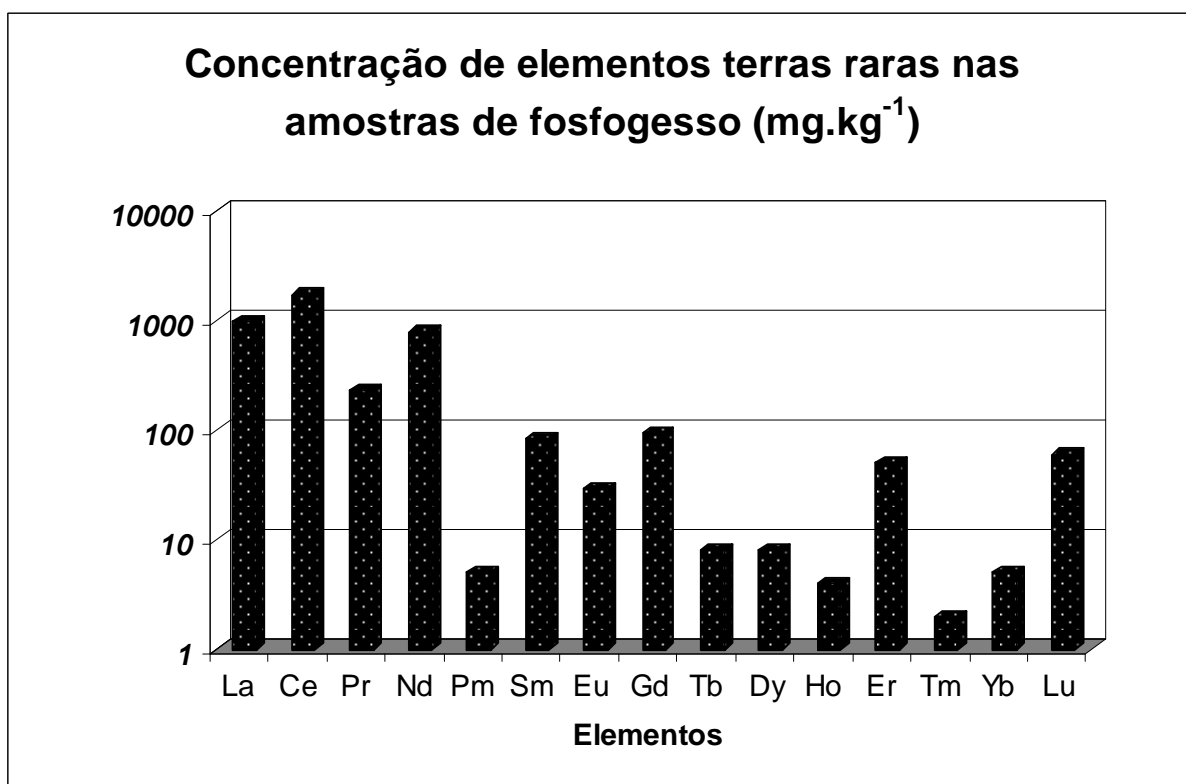


Figura 5.1: Concentração (mg.kg⁻¹) de elementos terras raras nas amostras de fosfogesso

A concentração total de terras raras no fosfogesso foi da ordem de 4.000 mg.kg⁻¹. A razão entre os terras raras leves e os terras raras pesados foi da ordem de 36. Os terras raras leves representaram 97% da soma total de terras raras encontrados no fosfogesso.

Turra *et al.*, (2011) encontraram valores totais de concentração de terras raras em amostras de alguns insumos agrícolas como nitrato de cálcio (da ordem de 6 mg.kg⁻¹); sulfato de magnésio (da ordem de 4 mg.kg⁻¹); nitrato de magnésio (da ordem de 3 mg.kg⁻¹); fosfato monoamônico (MAP) (da ordem de 10 mg.kg⁻¹); em superfosfato simples (da ordem de 3.000 mg.kg⁻¹) e também em fertilizantes NPK (variando de 1.000 mg.kg⁻¹ a 2.000 mg.kg⁻¹) e termofosfatos (da ordem de 3.251 mg.kg⁻¹).

Considerando que a dose média recomendada de aplicação de termofosfato em solos varia entre 300 a 1.500 kg.ha⁻¹ (MITSUI FERTILIZERS, 2006), a quantidade total de terras raras ($\Sigma ETR_{\text{totais}}$) aplicada pode variar entre 1 a 5 kg.ha⁻¹.

A concentração média de terras raras em fertilizante NPK com fósforo em sua fórmula é de 1.450 mg.kg⁻¹ (TURRA *et al.*, 2011). Para uma dose recomendada entre 100 a 400 kg.ha⁻¹, o incremento de terras raras no solo (ETR_{totais}) seria de 0,14 a 0,58 kg.ha⁻¹ para cada aplicação.

Considerando que a dose recomendada para aplicação de fosfogesso em solos arenosos é de aproximadamente 990 kg.ha⁻¹ e em solos argilosos é de 4.400 kg.ha⁻¹ a cada quatro anos (SOUZA *et al.*, 1992), a quantidade total de terras raras aplicada seria de 3,6 kg.ha⁻¹ e 17,6 kg.ha⁻¹ para solos arenosos e argilosos, respectivamente.

A TAB. 5.4 facilita a comparação entre o incremento de terras raras em solos tratados com alguns insumos agrícolas e com fosfogesso.

Tabela 5.4: Incremento de terras raras em solos tratados com insumos agrícolas

Insumo	Dose (kg.ha ⁻¹)	ETR_{totais} (kg.ha ⁻¹)
Termofosfato	300 – 1.500	1 - 5
NPK	100 - 400	0,14 – 0,58
Fosfogesso	990 - 4.400	3,6 – 17,6

Nota-se que a dosagem de terras raras no solo devido ao uso de fosfogesso é um fator a ser considerado quanto comparado a outros insumos agrícolas. Importante observar que, apesar de o fosfogesso apresentar um maior incremento de terras raras, a taxa de aplicação do mesmo é menor que os outros insumos agrícolas. Em média, se aplica fosfogesso no solo a cada 4 anos, enquanto que os outros insumos são aplicados anualmente (SOUZA *et al.*, 1992; TURRA *et al.*, 2011).

Considerando que o consumo de fertilizantes NPK no Brasil varia em torno de 8,9 milhões de toneladas por ano (ANDA, 2006), um incremento significativo de terras raras já vem sendo imputado aos solos via fertilizantes, independente do uso ou não do fosfogesso.

Levando-se em conta que a probabilidade de contaminação do lençol freático em decorrência da lixiviação dos terras raras, bem como que a mobilidade dos terras raras no solo serem relativamente baixas (HU *et al.*, 2006; KABATA PENDIAS & MUKHERIEE, 2007), a

aplicação contínua de fosfogesso, bem como de fertilizantes poderia levar à acumulação de terras raras em solos utilizados para agricultura, em especial, aqueles do cerrado. Portanto, neste caso, a possível ocorrência de efeitos deletérios às plantas e ao meio ambiente deve ser considerada.

Embora não exista legislação vigente que regulamente os limites máximos de elementos terras raras presentes em amostras de fosfogesso ou fertilizantes, estes resultados podem estabelecer um banco de dados para caracterização e/ou futura análise por autoridades competentes.

Interessante frisar que a concentração de terras raras em amostras de fosfogesso sugere que esses elementos, juntamente com radionuclídeos das séries naturais, podem ser utilizados como uma assinatura de fosfogesso (SANTOS et. al., 2006; SAUEIA, 2005).

5.3 Concentração de elementos terras raras nas amostras de solo

As tabelas a seguir apresentam os resultados obtidos para ETR nas diversas matrizes estudadas. É importante ressaltar que os limites de detecção apresentados são referentes à amostra e não à técnica e são calculados pelo programa KAYZERO/SOLCOI. Assim, em função da presença e das concentrações dos elementos na amostra, esses limites variam para um mesmo elemento em diferentes amostras. O percentual de 3,5% de erro sistemático já está adicionado aos resultados. A TAB. 5.5 apresenta os resultados de concentração de cada um dos terras raras analisados nas amostras de solo.

Tabela 5.5: Concentração de terras raras nas amostras de solo

Elemento	Concentração (mg.kg ⁻¹)	
	Solo arenoso	Solo argiloso
La	3,0 ± 0,3	62 ± 3
Ce	21 ± 1	148 ± 7
Pr	< 4	13 ± 3
Nd	< 9	41 ± 6
Pm	< 5	< 5
Sm	0,39 ± 0,02	6,7 ± 0,5
Eu	< 0,04	2,0 ± 0,8
Gd	< 4	< 8
Tb	0,20 ± 0,04	1,2 ± 0,3
Dy	< 3	< 3
Ho	< 0,2	< 0,4
Er	< 5	< 3
Tm	< 0,3	< 0,6
Yb	1,5 ± 0,1	4,3 ± 0,5
Lu	< 50	< 160

Os resultados de concentração de terras raras nas amostras de solo ficaram bem próximos aos dados da literatura para solos brasileiros (MENEZES *et al.*, 2006) e seguiram a mesma proporção de concentração média de terras raras da crosta terrestre (TYLER, 2004).

A concentração total de terras raras no solo arenoso foi da ordem de 26 mg.kg⁻¹ (154 vezes menor que no fosfogesso) e de 280 mg.kg⁻¹ (14 vezes menor que no fosfogesso) no solo

argiloso. Esses resultados sugerem que pode haver uma forte tendência em ocorrer acumulação de tais elementos no meio ambiente quando do uso do fosfogesso no solo.

A razão entre os terras raras leves e os terras raras pesados foi de 16 no solo arenoso e 63 no solo argiloso. Os terras raras leves representaram 94% no solo arenoso e 98% no solo argiloso, formando a maior parte da soma total de terras raras. A predominância dos terras raras leves era esperada visto esses elementos serem mais abundantes no solo que os terras raras pesados (TYLER, 2004).

O terra rara cério fez parte de 86% e 54% do total dos terras raras leves do solo arenoso e do solo argiloso, respectivamente, e 81% e 53% do total de terras raras do solo arenoso e argiloso respectivamente. Os resultados indicam que o cério é o elemento terra rara mais abundante nas amostras de solo.

A FIG. 5.2 ilustra uma comparação entre as concentrações de terras raras nas amostras de fosfogesso e solo.

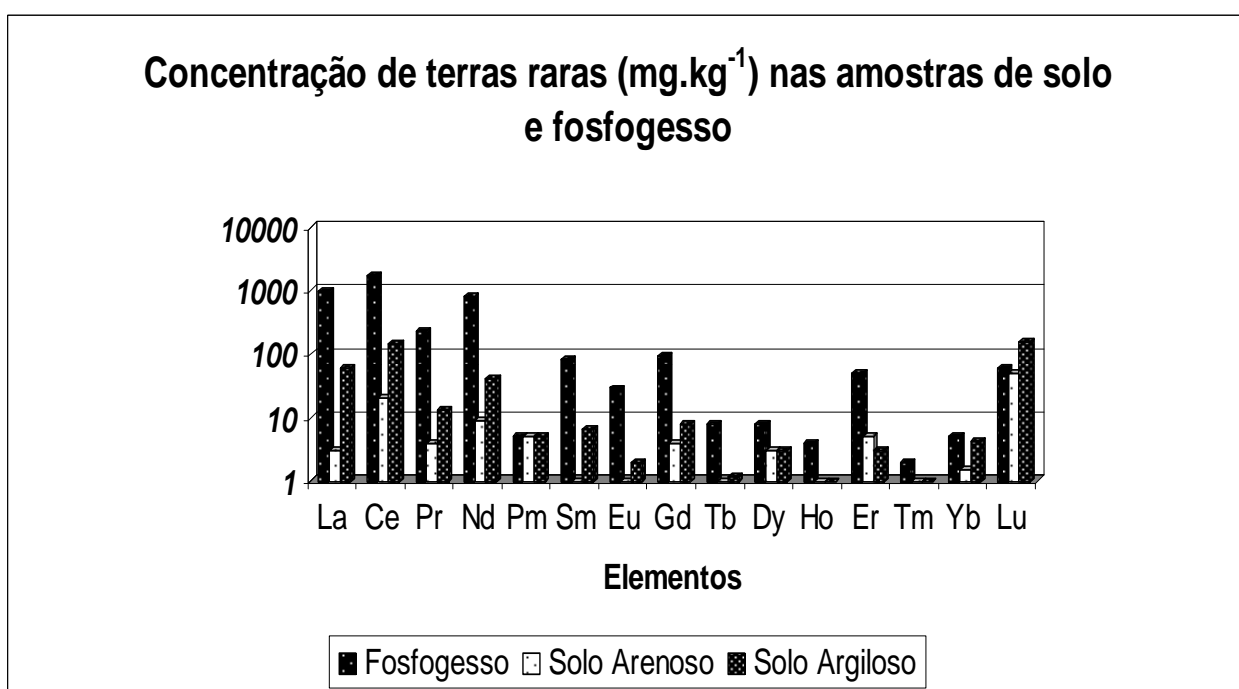


Figura 5.2: Concentração de terras raras (mg.kg^{-1}) nas amostras de solo e fosfogesso

A concentração de ETR no solo é fortemente afetada pelas suas propriedades levando a uma grande variabilidade de concentração. Como já esperado, em todos os casos, o solo argiloso concentrou mais elementos que o solo arenoso. Vale lembrar que os argilo-minerais se caracterizam por apresentarem uma expressiva área específica, decorrente, sobretudo, de suas

dimensões diminutas (da ordem de micrômetros a nanômetros) e de sua forma alongada. Quanto maior a área superficial, maior será a tendência de retenção de nutrientes e outras substâncias químicas do solo. Importante ressaltar também a maior concentração de cargas negativas em tais argilo-minerais que corroboram para a retenção de cátions. Somam-se a isso outras características diferenciadas do solo argiloso que tende a apresentar alta concentração de matéria orgânica e alta capacidade de troca catiônica em comparação ao solo arenoso. Tais propriedades implicam ao solo argiloso maior capacidade de retenção de elementos. Essa comparação é muito bem ilustrada na FIG. 5.3.

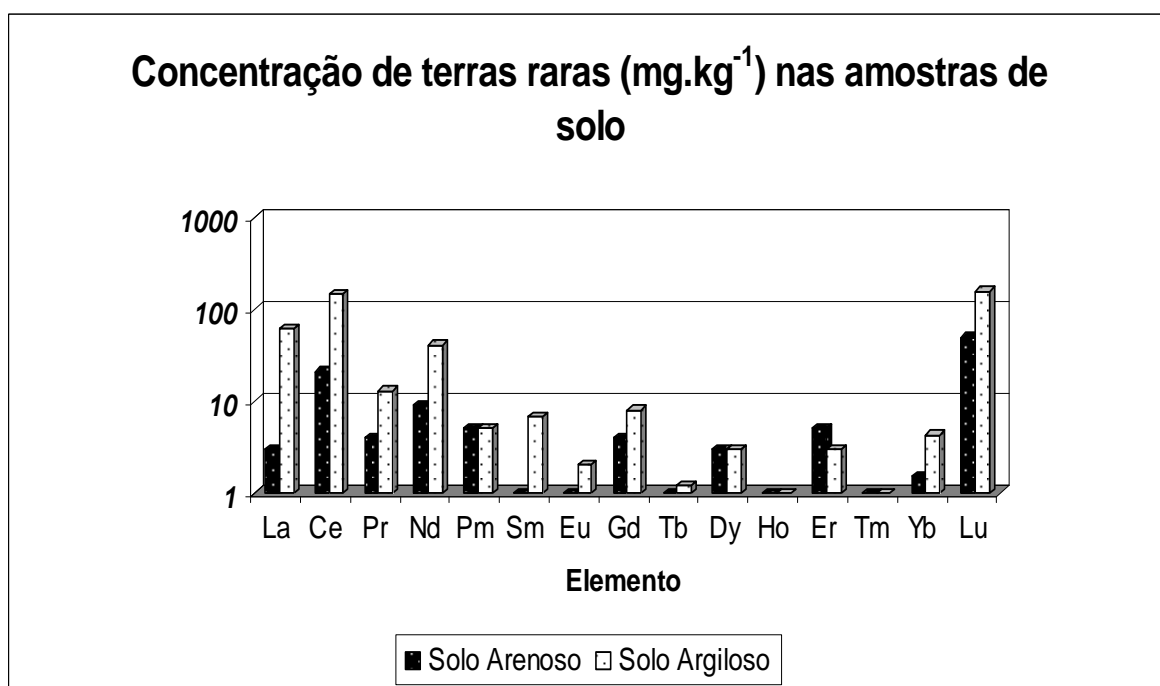


Figura 5.3: Concentração de terras raras nas amostras de solo

5.4 Concentração de terras raras nas amostras de solo tratado com fosfogesso

Nas TAB. 5.6 e 5.7 são mostrados os resultados de concentração de cada um dos terras raras analisados nas misturas das amostras de solo adubadas com as massas recomendadas de fosfogesso (1 NG), o dobro (2 NG), a metade (0,5 NG) e da amostra de solo sem a adição de fosfogesso (0 NG, solo não tratado).

Tabela 5.6: Concentração ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de terras raras nas amostras de solo arenoso tratadas com as diferentes doses de fosfogesso

Solo Arenoso				
Elemento	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
La	$3,0 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$
Ce	$18,0 \pm 0,3$	18 ± 4	17 ± 5	19 ± 4
Pr	< 4	< 4	< 4	< 4
Nd	< 6	< 6	< 7	< 3
Pm	< 5	< 5	< 5	< 5
Sm	$0,33 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,04$
Eu	< 0,02	< 0,04	< 0,1	< 0,1
Gd	< 4	< 4	< 4	< 4
Tb	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Dy	< 3	< 3	< 3	< 3
Ho	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
Er	< 5	< 5	< 5	< 5
Tm	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Yb	$1,3 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$
Lu	< 50	< 50	< 50	< 50

Tabela 5.7: Concentração ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de terras raras nas amostras de solo argiloso tratadas com as diferentes doses de fosfogesso

Solo Argiloso				
Elemento	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
La	57 ± 4	59 ± 4	63 ± 4	59 ± 4
Ce	135 ± 14	141 ± 15	149 ± 21	139 ± 15
Pr	< 4	< 4	< 4	< 4
Nd	44 ± 6	40 ± 6	55 ± 17	40 ± 6
Pm	< 5	< 5	< 5	< 5
Sm	6 ± 1	6 ± 1	$6,4 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,4$
Eu	$1,9 \pm 0,4$	2 ± 1	$1,7 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,4$
Gd	< 4	< 4	< 4	< 4
Tb	$1,0 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,4$
Dy	< 3	< 3	< 3	< 3
Ho	$1,4 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,3$
Er	< 5	< 5	< 5	< 5
Tm	$< 0,3$	$< 0,3$	$< 0,3$	$< 0,3$
Yb	$3,4 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,3$
Lu	< 50	< 50	< 50	< 50

Os dados sugerem que a adição de fosfogesso às amostras de solo não trouxe diferenças significativas em relação à concentração de terras raras antes e depois da adição de fosfogesso. Isso pode ser observado na comparação da dose 0 NG (amostra de controle) com as demais doses. Oliveira (2008) observou o mesmo comportamento em experimento com radionuclídeos. As FIG 5.4 e 5.5 ilustram essas observações.

Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de solo arenoso tratadas com as diferentes doses de fosfogesso

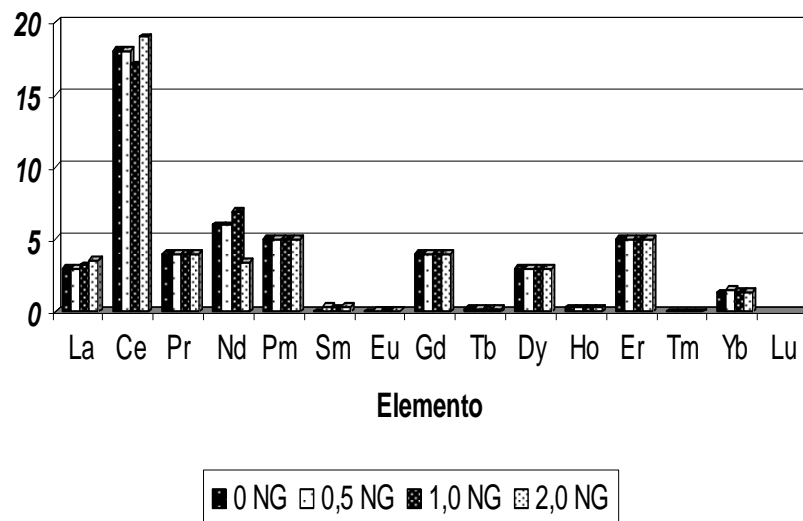


Figura 5.4: Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de solo arenoso tratadas com as diferentes doses de fosfogesso

Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de solo argiloso tratadas com as diferentes doses de fosfogesso

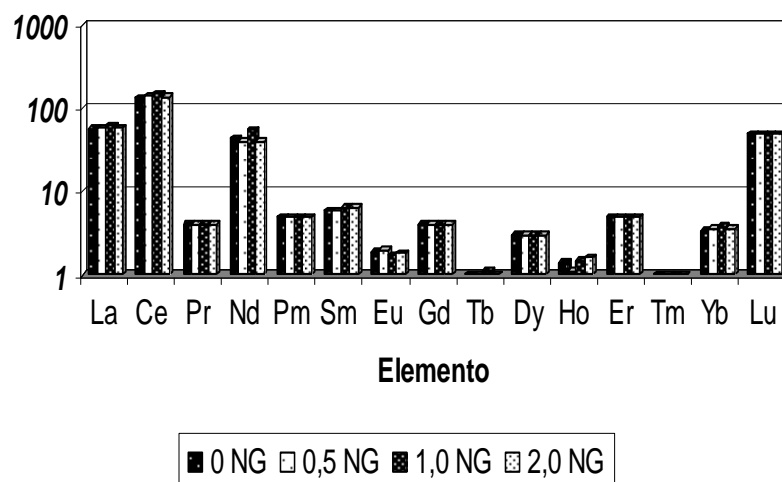


Figura 5.5: Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de solo argiloso tratadas com as diferentes doses de fosfogesso

5.5 Concentração de terras raras nas amostras de alface, milho e soja

As TAB 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam as concentrações de terras raras nos vegetais usados neste estudo (alface, milho e soja) cultivados nos dois tipos de solo (argiloso e arenoso) tratados com as quatro diferentes doses de fosfogesso (0; 0,5; 1,0 e 2,0 NG).

Tabela 5.8: Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de alface em solo argiloso tratado com as diferentes doses de fosfogesso

Solo Argiloso				
Elemento	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
La	0,2 – 0,3	0,26 – 0,32	0,16 – 0,24	0,3 – 0,4
Ce	< 2	< 2	< 4	< 3
Pr	< 5	< 5	< 5	< 5
Nd	< 5	< 5	< 6	< 7
Pm	< 5	< 5	< 5	< 5
Sm	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,03
Eu	< 0,05	< 0,04	< 0,1	< 0,1
Gd	< 5	< 5	< 5	< 5
Tb	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,1
Dy	< 5	< 5	< 5	< 5
Ho	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Er	< 5	< 5	< 5	< 5
Tm	< 1	< 1	< 1	< 1
Yb	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,4
Lu	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2

Tabela 5.9: Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de alface em solo arenoso tratado com as diferentes doses de fosfogesso

Solo Arenoso				
Elemento	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
La	0,16 – 0,22	1,9 – 2,5	2,8 – 4,6	2,2 – 3,2
Ce	< 3	< 3	< 5	< 4
Pr	< 6	< 6	< 6	< 6
Nd	< 4	< 14	< 15	< 11
Pm	< 7	< 7	< 7	< 7
Sm	< 0,02	< 0,4	< 0,4	< 0,2
Eu	< 0,07	< 0,04	< 0,06	< 0,05
Gd	< 7	< 5	< 8	< 7
Tb	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Dy	< 5	< 5	< 5	< 5
Ho	< 0,2	< 16	< 18	< 9
Er	< 10	< 10	< 10	< 10
Tm	< 1	< 0,4	< 1	< 0,5
Yb	< 0,4	< 1	< 1	< 1
Lu	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

Tabela 5.10: Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de milho em solo argiloso tratado com as diferentes doses de fosfogesso

Solo Argiloso				
Elemento	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
La	< 0,04	< 0,03	< 0,05	< 0,03
Ce	< 2	< 1,5	< 1,8	< 1,2
Pr	< 1	< 1	< 1	< 1
Nd	< 3	< 3	< 3	< 2
Pm	< 7	< 7	< 7	< 7
Sm	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Eu	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,02
Gd	< 3	< 3	< 3	< 3
Tb	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Dy	< 5	< 5	< 5	< 5
Ho	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Er	< 2	< 2	< 3	< 7
Tm	< 0,5	< 0,5	< 0,6	< 0,4
Yb	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Lu	< 0,03	< 0,03	< 0,04	< 0,03

Tabela 5.11: Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de milho em solo arenoso tratado com as diferentes doses de fosfogesso

Solo Arenoso				
Elemento	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
La	< 0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ce	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pr	< 1	< 1	< 1	< 1
Nd	< 2	< 2	< 2	< 2
Pm	< 7	< 7	< 7	< 7
Sm	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Eu	< 0,02	0,03 – 0,05	0,04 – 0,06	< 0,01
Gd	< 2	< 2	< 2	< 2
Tb	< 0,05	< 0,01	< 0,02	< 0,01
Dy	< 5	< 5	< 5	< 5
Ho	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Er	< 6	< 8	< 9	< 9
Tm	< 0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Yb	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,05
Lu	< 0,02	< 0,03	< 0,03	< 0,02

Tabela 5.12: Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de soja em solo argiloso tratado com as diferentes doses de fosfogesso

Solo Argiloso				
Elemento	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
La	0,04 – 0,06	< 0,03	0,02 – 0,04	< 0,02
Ce	< 1	< 1	< 1	< 1
Pr	< 2	< 2	< 2	< 2
Nd	< 2	< 2,5	< 2,6	< 2,2
Pm	< 7	< 7	< 7	< 7
Sm	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Eu	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,01
Gd	< 3	< 3	< 3	< 2
Tb	< 0,03	< 0,03	< 0,02	< 0,02
Dy	< 5	< 5	< 5	< 5
Ho	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Er	< 54	< 64	< 90	< 45
Tm	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Yb	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Lu	< 0,02	< 0,04	< 0,04	< 0,04

Tabela 5.13: Concentração (mg.kg^{-1}) de terras raras nas amostras de soja em solo arenoso tratado com as diferentes doses de fosfogesso

Solo Arenoso				
Elemento	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
La	0,04 – 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,03
Ce	< 0,5	< 0,5	< 0,1	< 0,1
Pr	< 2	< 3	< 5	< 11
Nd	< 2	< 3	< 3	< 3
Pm	< 7	< 7	< 7	< 7
Sm	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Eu	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,01
Gd	< 2	< 2	< 3	< 2
Tb	< 0,02	< 0,02	< 0,03	< 0,02
Dy	< 5	< 5	< 5	< 5
Ho	< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 0,4
Er	< 52	< 56	< 56	< 56
Tm	< 0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Yb	< 0,1	< 0,1	< 0,04	< 0,04
Lu	< 0,03	< 0,1	< 0,02	< 0,02

Todos os resultados de concentração de terras raras nos vegetais ficaram abaixo do limite de detecção, exceto o lantânio (La) nas amostras de alface para ambos os solos e nas amostras de soja no solo argiloso para as doses de 0 NG e 1 NG; e também o európio (Eu) em duas doses (0,5 e 1 NG) no solo arenoso cultivado com milho.

Houve um considerável aumento na concentração de La nas amostras de alface cultivadas em solo arenoso em comparação ao solo argiloso, apesar da concentração de terras raras no solo arenoso ter sido bem inferior que as do solo argiloso. Tal fato pode ser explicado quando se leva em conta que o solo arenoso possui baixa capacidade de retenção de cátions quando comparado ao solo argiloso, além de menor concentração de matéria orgânica.

As alfaces cultivadas em solo argiloso apresentaram menor concentração de La com 1 NG de dose de fosfogesso quando comparada com as doses de 0 e 0,5 NG. Contudo, houve um considerável aumento quando do uso de 2 NG de dose. Essa oscilação nos resultados pode sugerir que as diferentes doses de fosfogesso aplicadas aos solos não estejam alterando o resultado final. A FIG. 5.6 ilustra essa comparação.

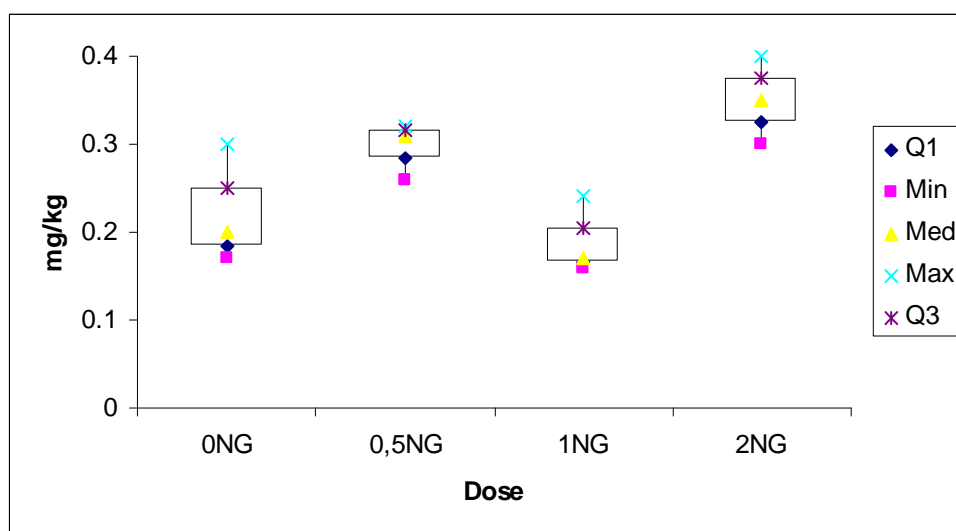


Figura 5.6: Concentração de La (mg.kg^{-1}) em alface cultivado em solo argiloso tratado com fosfogesso

A FIG. 5.7 ilustra a concentração de La (mg.kg^{-1}) nas amostras de alface cultivadas em solo arenoso tratado com as diferentes doses de fosfogesso. De acordo com os resultados, observa-se que neste solo, houve um considerável aumento progressivo da concentração de La nas alfaces em função do aumento da dose de fosfogesso, exceção feita na dose 2 NG onde a concentração sofreu uma queda.

Foram observadas concentrações de La nas amostras de soja cultivadas em solo argiloso com 0 NG de dose ($0,04 - 0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$) e com 1 NG de dose de fosfogesso ($0,02 - 0,04 \text{ mg.kg}^{-1}$). Mais uma vez os dados sugerem que as diferentes doses de fosfogesso aplicadas aos solos não estejam alterando o resultado final.

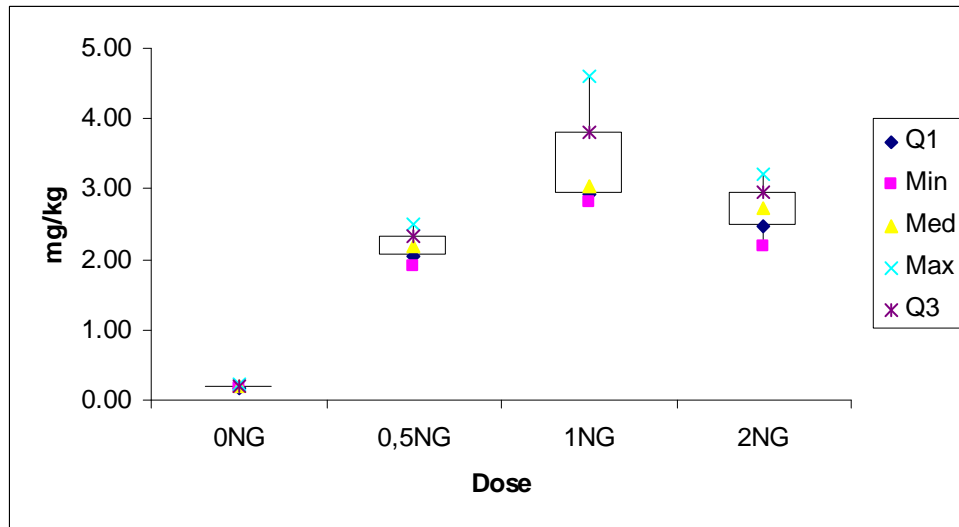


Figura 5.7: Concentração de La (mg.kg^{-1}) em alface cultivada em solo arenoso tratado com fosfogesso

Amostras de milho cultivadas em solo arenoso apresentaram resultados para concentração de Eu com as doses 0,5 NG ($0,03 - 0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) e 1 NG ($0,04 - 0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$). Neste caso houve aumento da concentração de Eu em função do aumento da dose. Como para as outras medidas os resultados ficaram abaixo do limite de detecção, inclusive para o outro tipo de solo, as comparações ficaram prejudicadas. A oscilação apresentada nos resultados sugere a necessidade de uma análise estatística afim de melhor definir seu significado.

5.6 Fator de transferência

Conforme mencionado, várias amostras de solo e vegetais apresentaram concentração de terras raras abaixo do limite de detecção. Com isso, o fator de transferência foi calculado apenas para as condições que apresentaram concentração de terras raras acima do limite de detecção, que são elas: La de ambos os solos para alface e La de solo argiloso para soja. A TAB. 5.14 apresenta os resultados de fator de transferência.

Tabela 5.14: Fator de transferência (FT) de lantânio (La) do solo tratado com fosfogesso para os vegetais

Dose	FT
Alface cultivada em solo argiloso	
0 NG	0,003 – 0,005
0,5 NG	0,004 – 0,005
1,0 NG	0,002 – 0,004
2,0 NG	0,005 – 0,007
Alface cultivada em solo arenoso	
0 NG	0,05 – 0,07
0,5 NG	0,6 – 0,8
1,0 NG	0,9 – 1,44
2,0 NG	0,6 – 0,9
Soja cultivada em solo argiloso	
0 NG	0,0007 – 0,0009
1,0 NG	0,0003 – 0,0006

Os resultados de fator de transferência estão de acordo com o esperado. Como exemplo pode-se citar alguns trabalhos similares. Uchida (2007) obteve valores de fator de transferência de lantânio (La) para alfaces cultivadas em solo japonês que variaram de 0,0015 a 0,00083. Tsukada e Nakamura (1998) também reportaram transferência de La para tomates (0,00023 a 0,0013) e Markert e Li (1991) calcularam fator de transferência de terras raras para diversas plantas de florestas do noroeste da Alemanha e encontraram de 0,04 a 0,09.

Observa-se que existe uma tendência em haver valores mais altos de fator de transferência nas amostras de solo arenoso, valores esses que chegam a ser 100 vezes maior em comparação com solos argilosos. Isto era esperado em função dos resultados de concentração de terras raras nos vegetais e é também justificado pela característica diferenciada entre esses dois tipos de solo. Como mencionado, os solos arenosos possuem baixa concentração de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica. Essas características impedem ao solo arenoso que consiga reter os elementos tanto quanto o solo argiloso, fazendo assim com que os elementos estejam mais disponíveis para as plantas. Importante citar também que essas são características comuns a solos de clima tropical, como aqueles encontrados no Brasil, diferentemente dos solos de clima temperado, que conseguem reter mais os elementos.

Oliveira (2008) observou o mesmo comportamento em experimento semelhante com radionuclídeos.

Observa-se uma tendência de aumento dos valores de FT de La em solo argiloso para alface em função do aumento da dose. Entretanto, na dose de 1 NG o FT cai a valores menores que 0 NG, se recuperando na dose 2 NG. Isso pode ser observado na FIG. 5.8.

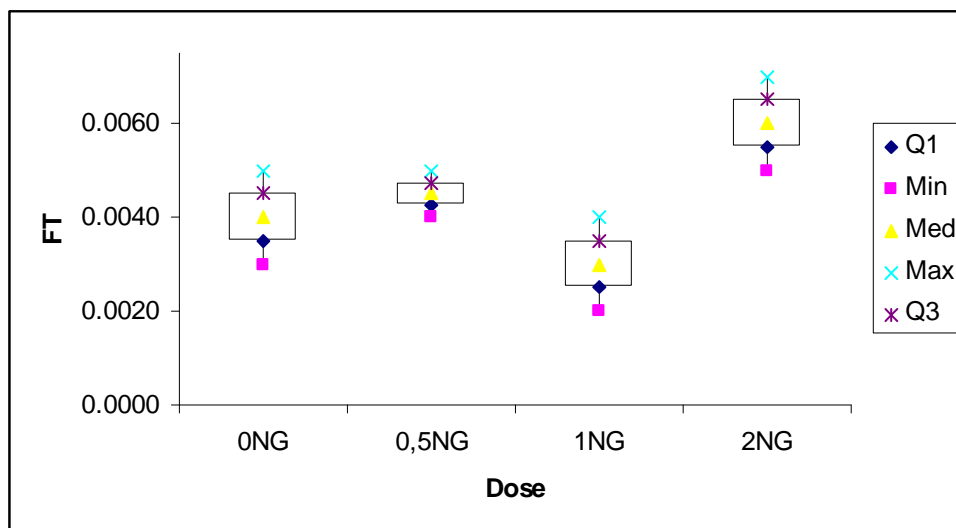


Figura 5.8: Box Plot do Fator de transferência de lantânio (La) do solo argiloso tratado com fosfogesso para alface

Os resultados de FT de La no solo arenoso para a alface variaram em uma ordem de grandeza quando do uso do fosfogesso. Contudo a dose que mais contribuiu para o aumento do FT foi a 1,0 NG. 0,5 e 2,0 NG ficaram praticamente empatados. Os dados sugerem uma tendência de aumento de FT em função da dose de fosfogesso, contudo, quando da dose de 2 NG, ocorre uma queda do valor de FT. A FIG 5.9 mostra a comparação.

Os valores de FT de La do solo argiloso para amostras de soja diminuíram com o aumento da dose. Observa-se que o FT para 1 NG chega a ser em torno de 50% menor que o 0 NG. A FIG. 5.10 ilustra essa comparação. Importante citar também que os valores de FT para soja ficaram bem abaixo dos resultados de FT para alface.

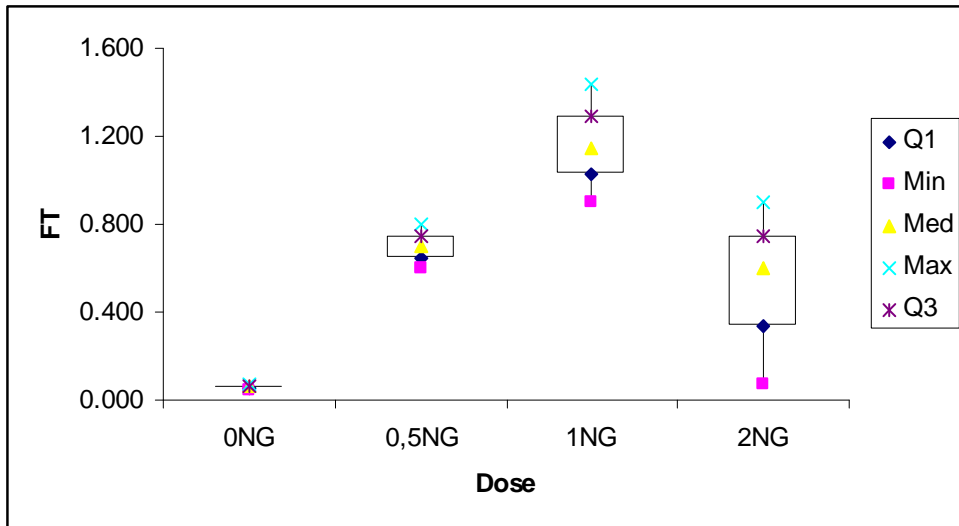


Figura 5.9: Box Plot do Fator de transferência de lantânio (La) do solo arenoso tratado com fosfogesso para alface

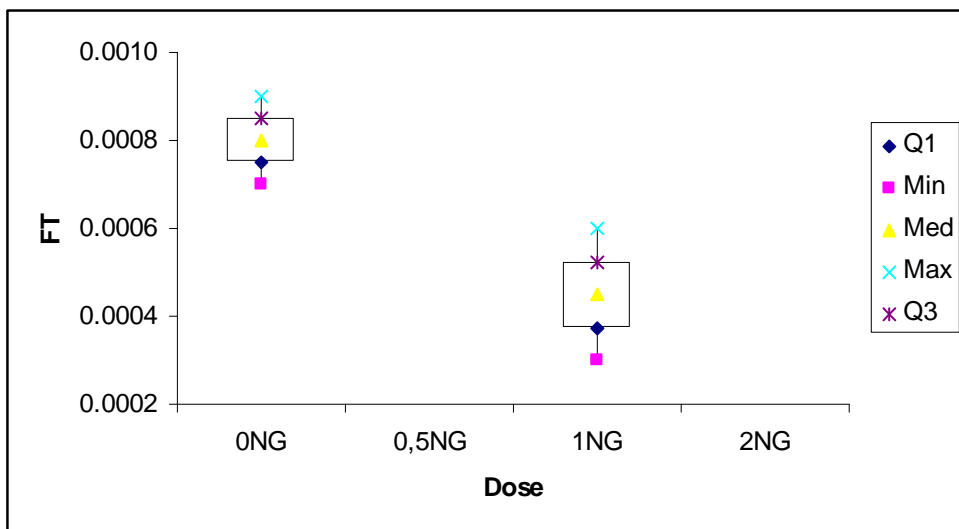


Figura 5.10: Box Plot do Fator de transferência de lantânio (La) do solo argiloso tratado com fosfogesso para soja

A oscilação apresentada nos resultados sugere a necessidade de uma análise estatística afim de melhor definir seu significado.

5.7 Análise estatística

Pierre Simon, marquês de Laplace, matemático francês do século XVIII disse uma vez: “A estatística nada mais é do que o bom senso expresso em números”. Contudo, segundo Émile Picard, “as coisas são números” e por isso, quando se tem resultados não tão óbvios, a estatística pode servir como uma lupa ou uma luneta.

5.7.1 Controle de qualidade

O controle de qualidade dos resultados analíticos foi feito a partir de análise de material de referência certificado pela Agência Internacional de Energia Atômica, IAEA/SOIL-7 (IAEA, 1984), analisado em duplicata. Para a avaliação estatística dos resultados, foram aplicados dois testes, os quais são os mais freqüentemente usados (SHAKHASHIRO *et al.*, 2006). O teste *z-score* indica que a incerteza das medidas não é considerada na avaliação do desempenho do método, enquanto que o *u-score* inclui as incertezas das medidas experimentais, assim como as dos valores certificados. Uma informação adicional em relação ao desempenho do método de análise aplicado neste estudo, o k_0 , foi fornecida pelo cálculo da Incerteza Expandida e expressa como “Relative Bias”, *RB*, uma estimativa da exatidão, em porcentagem. A *RB* informa se os resultados experimentais obtidos estão dentro do intervalo de confiança expandido de 95%.

Neste estudo, as seguintes equações foram usadas nos cálculos:

Incerteza Expandida Experimental:

$$u_{\text{expandida}} = \sqrt{s^2 / n + u_{\text{método}}^2} \quad (5.1)$$

na qual:

s = desvio padrão de n replicatas, e

$u_{\text{método}}$ = incerteza total do método k_0 estabelecido no CDTN/CNEN como 3,5%, com um fator de confiança $k=1$.

“Relative Bias”:

$$RB = \frac{\text{Valor}_{\text{Experimental}} - \text{Valor}_{\text{Certificado}}}{\text{Valor}_{\text{Certificado}}} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

Teste *z-score*:

$$z_{\text{score}} = \frac{\text{Valor}_{\text{Experimental}} - \text{Valor}_{\text{Certificado}}}{u_{\text{Certificado}}} \quad (5.3)$$

na qual:

$u_{Certificado}$ = Intervalo de Confiança de 95% do valor certificado.

O desempenho do método é considerado satisfatório, se $z_{score} \leq 2$, questionável, se $2 < z_{score} < 3$ e não satisfatório se $z_{score} \geq 3$.

Teste *u-score*:

$$u_{score} = \frac{|Valor_{Experimental} - Valor_{Certificado}|}{\sqrt{u_{Certificado}^2 + u_{Experimental}^2}} \quad (5.4)$$

na qual:

$$u_{Experimental} = 2 \cdot u_{expandido}$$

O desempenho do método é dado como satisfatório, se $u < 1,96$ ($p = 95\%$ ou $\pm 2\sigma$).

A TAB. 5.15 mostra os resultados experimentais obtidos para os ETR que possuem valores certificados de concentração, com intervalo de confiança de 95%, para o material de referência IAEA/SOIL-7. A comparação entre os valores experimentais e os certificados foi feita por meio dos testes “Relative Bias”, *z-score* e *u-score*.

Tabela 5.15: Comparação entre os valores experimentais e os certificados para o material de referência IAEA/SOIL-7 de terras raras nas amostras de solo

ETR	Valores	Valores	Intervalo	<i>RB</i>	<i>z-score</i>	<i>u-score</i>
	Certificados	Experimentais,	de			
	(mg kg ⁻¹)	n=2	Confiança	%		
		(mg kg ⁻¹)	(C.I.)			
Ce	61 ± 6	56 ± 2	-0,69	-8,20	0,77	0,73
Eu	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,1	-0,19	+10,0	0,50	0,46
Ho	1,0 ± 0,4	0,9 ± 0,1	-0,41	-10,0	0,25	0,24
La	28 ± 1	28 ± 1	-0,07	0,00	0,00	0,00
Nd	30 ± 6	33 ± 2	-0,16	+10,0	0,50	0,48
Sm	5,1 ± 0,3	4,5 ± 0,5	-0,09	-7,84	1,71	0,90
Tb	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,1	-0,50	0,00	0,00	0,00
Yb	2,4 ± 0,1	2,4 ± 0,1	-0,10	0,00	0,00	0,00

Os testes *z-score* e *u-score* mostram que os resultados experimentais estão dentro do intervalo de confiança de 95%. Quanto ao desvio relativo *RB*, este variou de -10,0%, correspondente ao resultado de concentração do elemento Ho, a +10,0, correspondente aos resultados dos elementos Eu e Nd, relativos aos valores negativos de C.I., o que significa que estão dentro da incerteza expandida (SHAKHASHIRO *et al.*, 2006).

5.7.2 Análise estatística dos resultados

A análise de pequenas amostras pode implicar na não aceitação da validade do teorema central do limite e na impossibilidade de construção de suposições sobre a forma de distribuição da variável analisada. Quando não é possível supor ou assumir características sobre parâmetros da população de onde a amostra foi extraída, como, por exemplo, a premissa de população normalmente distribuída, torna-se necessário entender e aplicar testes não paramétricos de hipóteses. Quando as amostras são pequenas e não é possível verificar a normalidade dos dados do universo, a aplicação da inferência estatística e dos testes de hipóteses fica condicionada ao uso de modelos não paramétricos – que não necessitam de populações normalmente distribuídas e não são afetados por valores extremos dos dados. A depender de cada situação analisada, poderá ser diferente o modelo não paramétrico empregado (BRUNI, 2008).

De forma a avaliar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre as diversas faixas de doses de fosfogesso, para cada um dos terras raras analisados nas amostras de solo tratado, alface, milho e soja bem como os valores de fator de transferência, foi realizado o teste não paramétrico Kruskal-Wallis. Esse teste avalia se conjuntos de dados representam a mesma população, por meio da comparação de suas medianas, calculando um nível de significância denominado “valor p”. Para o nível de confiança de 95%, existe diferença estatisticamente significativa, sempre que o “valor p” for igual ou inferior a 0,05 (KLEINBAUM *et al.*, 1998).

Foram analisadas as condições que apresentaram valores acima do limite de detecção. Os resultados obtidos são apresentados nas TAB. 5.16, 6.17 e 5.18.

Tabela 5.16: Resultados do teste Kruskal-Wallis para as amostras de solo

Solo arenoso com fosfogesso	Elementos terras raras				
	La	Ce	Sm	Ho	Yb
Valor p	0,269	0,1756	0,182	0,796	0,667
n	12	12	12	11	12

Solo argiloso com fosfogesso	Elementos terras raras							
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Ho	Yb
Valor p	0,065	0,024	0,559	0,226	0,144	0,377	0,161	0,309
n	12	12	11	12	11	12	11	11

n = número de amostras.

Tabela 5.17: Resultados do teste Kruskal-Wallis para as amostras de vegetais

	Solo argiloso com fosfogesso		Solo arenoso com fosfogesso	
	Elemento terra rara em amostras de alface	Elemento terra rara em amostras de soja	Elemento terra rara em amostras de alface	Elemento terra rara em amostras de milho
	La	La	La	Eu
Valor p	0,060	0,801	0,089	0,896
n	12	2	8	4

n = número de amostras.

Tabela 5.18: Resultados do teste Kruskal-Wallis para os valores de Fator de Transferência

	Solo argiloso com fosfogesso	Solo arenoso com fosfogesso	Solo argiloso com fosfogesso
	FT La em amostras de alface	FT La em amostras de alface	FT La em amostras de soja
Valor p	0,391	0,391	0,801
n	4	4	2

n = número de amostras.

Conforme pode ser verificado, o teste Kruskal-Wallis demonstrou que todos os resultados apresentaram um “valor p” superior a 0,05 indicando, portanto, que o conjunto de dados representa uma mesma população. Consequentemente, pode-se considerar que a adição de fosfogesso, para todas as doses utilizadas, não chegou a alterar a concentração dos terras raras e o fator de transferência em comparação com a amostra de referência (dose igual a 0 NG). Exceção feita somente para o elemento Ce no solo argiloso tratado com fosfogesso. Neste caso o resultado pode ser considerado desde que o nível de significância seja de 2,5% e não 5%.

5.8 Estimativa da dose

Para estimar a contribuição anual à dose de ingestão de terras raras decorrente da ingestão crônica das hortaliças analisadas neste trabalho, inicialmente, foi realizada uma pesquisa para conhecer a quantidade consumida por um indivíduo da população em questão. No Brasil, essa informação é fornecida pela POF (Pesquisa de Orçamentos Familiares) do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Neste trabalho foram utilizados dados do último censo de 2008/2009 (IBGE, 2011), o qual descreve que a aquisição alimentar domiciliar *per capita* anual (kg) de alface no Brasil é de aproximadamente $1,314 \text{ kg.ano}^{-1}$.

De forma conservativa, no presente estudo foi feita a estimativa da dose anual considerando apenas o maior valor de concentração de terra rara nas amostras de vegetais, que corresponde à concentração de La nas amostras de alface cultivadas em solo arenoso com 1 NG de dose de fosfogesso, ou seja $4,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ (vide TAB. 5.9).

Dose = concentração do elemento no vegetal x ingestão anual do vegetal

$$\text{Dose} = 4,6 \text{ mg.kg}^{-1} \times 1,3124 \text{ mg.ano}^{-1}$$

$$\text{Dose} = 6,04 \text{ mg.ano}^{-1}$$

A dose letal 50 ou LD_{50} é quantidade calculada e estatisticamente obtida de uma substância administrada por qualquer via, exceto a pulmonar e que, em condições bem determinadas, é capaz de causar a morte de 50% de um grupo de organismos de determinada espécie (BAIRD, 1999).

Estudos (HIRANO e SUZUKI, 1996) realizados em ratos chegou ao valor de $\text{LD}_{50}=150 \text{ mg}$ de La. O mesmo estudo também apresentou aumento na concentração de cálcio excretado via urina de coelhos que foram submetidos a uma dieta de ingestão de La de 40 mg de LaCl_3 por kg de peso corporal por dia. Foi observado também que a ingestão de água com íons de terras raras levou esses elementos a se fixarem nos ossos, dentes, pulmão, fígado e rins.

A concentração máxima permissível de uma mistura de terras raras no ar do local de trabalho foi calculada em $1,47 \text{ mg.m}^3$ de ar. Este valor foi obtido tendo-se levado em conta a meia-vida biológica desses elementos no corpo humano e dados de intoxicação aguda. Sob o ponto de vista puramente radiológico, o limite calculado é da ordem de 100 mg.m^3 de ar, mostrando que a toxidez química desses produtos é preponderante (GONÇALES, 1987).

Conforme já citado, os elementos terras raras não possuem função essencial no organismo humano, com isso, considera-se de forma conservativa que qualquer ingestão deva ser evitada.

6 CONCLUSÃO

O resultado encontrado (ΣETR da ordem de 4.000 mg.kg^{-1}) sugere que o fosfogesso analisado é rico em elementos terras raras quando comparado a valores médios de background em amostras ambientais. Essa alta concentração de terras raras no fosfogesso sugere que esses elementos, juntamente com os radionuclídeos das séries naturais, podem vir a contaminar animais, plantas, rios, lagos e conseqüentemente, seres humanos durante a ingestão de alimentos cultivados em solos tratados com fosfogesso.

A caracterização química dos solos analisados revelou que ambos possuem baixo nível de fertilidade. São solos ácidos com baixa concentração de nutrientes disponíveis e baixa CTC. Esses resultados mostram que ambos os solos necessitam de calagem, justificando assim o uso do fosfogesso em seu tratamento. A concentração total de terras raras (ΣETR) no solo arenoso foi da ordem de 26 mg.kg^{-1} e de 280 mg.kg^{-1} no solo argiloso, valores estes bem abaixo dos encontrados nas amostras de fosfogesso.

Amostras de solo arenoso e argiloso foram tratadas com quatro diferentes doses de fosfogesso. Os dados sugerem que o aumento da dose de fosfogesso em ambos os solos não trouxe diferenças significativas em relação à concentração de terras raras antes e depois da adição de fosfogesso.

Várias amostras de solo e vegetais apresentaram concentração de terras raras abaixo do limite de detecção, o que limitou a análise dos dados, visto que, o fator de transferência foi calculado apenas para as condições que apresentaram concentração de terras raras acima do limite de detecção, que foram elas: La de ambos os solos para alface e La de solo argiloso para soja.

Observou-se que existe uma tendência em haver valores mais altos de fator de transferência nas amostras de solo arenoso em comparação com solo argiloso.

Após análise estatística, concluiu-se que não houve diferenças significativas na concentração de terras raras nas amostras de solo e vegetais decorrente das diferentes doses de fosfogesso,

ou seja, o que realmente importou na transferência de terras raras do solo para as plantas foi o tipo de solo.

7 RECOMENDAÇÕES

No sentido de complementar este estudo, sugere-se que sejam realizados experimentos adicionais visando um melhor entendimento da influência da adubação de solos do Cerrado com o resíduo fosfogesso:

- administrar experimentos que permitam uma análise do solo após a colheita dos vegetais a fim de verificar o teor remanescente de terras raras nesse compartimento;
- realizar experimentos diretamente no campo com outros tipos de culturas típicas da região do Cerrado;
- aplicar os resultados obtidos em modelos de simulação do transporte de contaminantes no solo de forma a avaliar a mobilidade dos terras raras após vários anos de aplicação do resíduo em diferentes tipos de solos característicos da região do Cerrado;
- replicar o mesmo experimento deste estudo utilizando insumos agrícolas geralmente usados na agricultura do Cerrado afim de propiciar uma melhor análise de comparação;
- replicar o mesmo experimento deste estudo utilizando outras ferramentas de análise de concentração de terras raras; e
- realizar estudos de análise de risco à saúde humana levando em conta o cenário deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ADAM, A. M. A.; ELTAYEB, M. A. H. Multivariate statistical analysis of radioactive variables in two phosphate ores from Sudan. *Journal of Environmental Radioactivity*. 107. 23-43. 2012.
- AKIN, A. I.; YESIM, S. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 34 (4): 677–680, 2004
- ALCORDO, I.S.; REHCIGL, J. E. Phosphogypsum in agriculture: a review. *Adv. Agron.* 59:55-118, 1993.
- ALVAREZ, V. V. H. *Equilíbrio de formas disponíveis de fósforo e enxofre em dois latossolos de Minas Gerais. Viçosa*. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 137 p, 1974.
- AMARAL, R.S.; VASCONCELOS, W. E.; BORGES, E.; SILVEIRA, S. V.; MAZZILLI, B.P. Intake of uranium and radium-226 due food crops consumption in the phosphate region of Pernambuco – Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. 82: 383-393, 2005.
- AMARAL, J. C. B. S.; MORAIS, C. A. Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction. *Minerals Engineering* 23. 498–503. 2010.
- ANAWAR, H. M.; CANHA, N.; FREITAS, M. C. Soils of Sao Domingos mine: REE chemical characterization. *J Radioanal Nucl Chem*. 286:565–568. 2010.
- ANDA (Agência Nacional de Difusão dos Adubos) 2006 Disponível em: <http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00&ver=por>. Acesso em: 5 abr 2012.
- ANGUISSOLA, S.; SILVA, S. Foliar absorption and leaf fruit transfer of ¹³⁷Cs in fruit trees. *Journal of Environmental Radioactivity*. 16: 97-108, 1992.
- AQUINO, E.P. *A Produção de Ácido Fosfórico e a Geração de Fosfogesso*. In: DESAFIOS TECNOLÓGICOS PARA O REAPROVEITAMENTO DO FOSFOGESSO. Belo Horizonte. 2005. Anais eletrônicos ... Belo Horizonte: UFMG. Disponível em: <<http://www.fosfogesso.eng.ufmg.br>>. Acesso em: 05/04/2012

- BAIRD, C. *Química Ambiental*. Segunda edição, Bookman, Porto Alegre, 1999. 622 p.
- BARROS, Aldre Jorge Moraes;. *Estudo da formação de complexos pelo processo de bioissorção*. 2006. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2006.
- BASTARACHE, E. Rare earth. *Science*, Vol 213, Issue 4514, 1332-1338, 1981.
- BATTISTONI, P.; CARNIANI, E.; FATONE, F.; BALBONI, P.; TORNABUONI, P. Phosphogypsum leachate: treatment feasibility in a membrane plant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45 (19): 6504–6511, 2006b
- BATTISTONI, P.; CARNIANI, E.; FRATESI, V.; BALBONI, P.; TORNABUONI, P. Chemical–physical pretreatment of phosphogypsum leachate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45 (9): 3237-3242, 2006a
- BORREGO, E.; MAS, J. L.; MARTÍN, J. E.; BOLIVAR, J. P.; VACA, F.; AGUADO, J. L. Radioactivity levels in aerosol particles surrounding a large TENORM waste repository after application of preliminary restoration work. *Science of the Total Environment*. 377 (1): 27–35, 2007
- BOUÇAS, J. G. *Aplicação de Técnicas Nucleares nos estudos de avaliação da poluição do ar da região metropolitana de Belo Horizonte*. 2009. 314 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, Belo Horizonte, 2009.
- BRAGANÇA, M. J. C. S.; TAUHATA, L.; CLAIN, A. F.; MOREIRA, I. *Minerais fosfatados para serem utilizados como materiais de referência radioativos*. Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM). Setembro 01-05-2003. Recife, Pernambuco. Metrologia-2003.
- BRASIL EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. *Manual de métodos de análise do solo*. Rio de Janeiro, 1997.
- BRASIL EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Uso de Gesso Agrícola nos Solos do Cerrado*. Planaltina, DF: EMBRAPA CERRADOS. 19P. ISSN 1517-0187, 2005a.

BRASIL. CETESB 2007. *Propriedades do solo*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 05/04/2012.

BRASIL. SENAI. SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. Serviço Nacional de Respostas Técnicas. Resposta Técnica. Assunto: *Agricultura e Pecuária*. Palavras-chaves: Gesso agrícola; sulfato de cálcio dihidratado; tecnologia de granulação de gesso agrícola. 2005b. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>>. Acesso em: 05 abr. 2012.

BRUNI, A. L. *Estatística Aplicada à Gestão Empresarial*. 2. ed. São Paulo: Editora Atlas. 387 p. 2008.

BURNETT, W. C.; SCHULTZ, M. K.; CARTER, D.H. Radionuclide flow during the conversion of phosphogypsum to ammonium sulfate. *Journal of Environmental Radioactivity*. 32 (1–2): 33–51, 1996.

CANBERRA A *Practical guide to high count rate germanium gamma spectroscopy*. Disponível em < <http://www.canberra.com/pdf/Literature/nan0013.pdf> > Acesso em: 05 abr. 2012.

CANUT, M. *Estudo da viabilidade da substituição do gesso pelo rejeito fosfogesso em material de construção*. Belo Horizonte, 110 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) 2006.

CARINI, F.; ATKINSON, C. J.; COLLINS, C.; COUGHTREY, P. J.; EGED, K.; FULKER, M.; GREEN, N.; KINNERSLEY, R.; LINKOV, I.; MITCHELL, N. G.; MOURION, C.; OULD-DADA, Z.; QUINAULT, J. M.; ROBLES, B.; STEWART, A.; SWEECK, L.; VENTER, A. Modelling and experimental studies on the transfer of radionuclides to fruit. *Journal of Environmental Radioactivity*. 84: 271-284, 2005.

CHAVES, A. P.; OBA, C. A. I. Coletânea fertilizantes VI: *Críticas ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 25 p. (Série Estudos e Documentos, 63). Centro de Tecnologia Mineral.

CHEN, S. B.; ZHU, Y. G.; HU, Q. H. Soil to plant transfer of ^{238}U , ^{226}Ra and ^{232}Th on a uranium mining-impacted soil from southeastern China. *Journal of Environmental Radioactivity*. 82: 223-236, 2005.

CHEPCANOFF, V. *Desenvolvimento de uma metodologia para separação de samário e európio a partir de mistura de óxidos de terras raras por redução eletroquímica/precipitação*, Tese doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares São Paulo, SP, 2006.

CHOURA, M. Short and medium action program III-Tunisia: Environmental evaluation of the treatment of phosphate in the south coastal zone of Sfax. Municipality of Sfax, Internal report, Tunisia. 2007

CONCEIÇÃO, C. C. S. *Study of rare earth elements, uranium and thorium migration in rocks from espinharas uranium deposit, Paraíba – Brazil*. In: 2009 INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC 2009, 2009, Rio de Janeiro. *Proceedings: INAC*, 2009.

COSTA, L. A. *Análise por ativação neutrônica: estudo de interferências primárias nas determinações de alumínio, magnésio, manganês e sódio*. 2007. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, Belo Horizonte, 2007.

DE CORTE, F. *The k_0 - standardisation method: a move to the optimisation of neutron activation analysis*. 464 f. Thesis (Doctor) - Rijksuniversiteit Gent, Faculteit Van de Wetenschappen, Gent. 1986.

DE SOETE, D.; GISBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron activation analysis*. London: Wiley-Interscience, v. 34, 1972.

DE WISPELEARE, A. *et al. J. Radioanal.Chem.*, v. 52, p. 295, 1979.

DEGIRMENCI, N.; OKUCU, A.; TURABI, A. Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Building and Environment*. 42 (9): 3393–3398, 2007.

DSM RESEARCH. Kayzero/Solcoi, Disponível em: < <http://www.kayzero.com>. > Acesso em: 05 abr. 2012.

EISENBUD, M. (1987). *Environmental radioactivity: from natural, industrial and military sources*. 3a. edição. New York: Academic Press, Inc.

ENAMORADO, S.; ABRIL, J. M.; MAS, J. L.; PERIÁÑEZ, R.; POLVILLO, O.; DELGADO, A.; QUINTERO, J. M. Transfer of Cd, Pb, Ra and U from phosphogypsum amended soils to tomato plants. *Water Air Soil Pollut*. 203: 65–77, 2009.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY U.S. *Background Information Document: Statistical Procedures for Certifying Phosphogypsum for Entry Into Commerce, As Required by Section 61.207 of 40 CFR Part 61, Subpart R.* EPA 402-R-98-008, Washington, DC. 1988.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY U.S. *Potential Uses of Phosphogypsum and Associated Risks: Background Information Document.* EPA 520/1-91-029. 1992.

EU. EUROPE COMMISSION. Road construction based on phosphogypsum and fly ash. Disposal management system for utilization of industrial phosphogypsum and fly ash projecto N° LIFE98ENV/FIN/000566. 2002.

FERNANDES, H. M.; RIO, A. P. M.; FRANKLIN, M. R. Impactos Radiológicos da Indústria do Fosfato. *Série Estudos&Documentos CETEM/MCT* 56. 2004 Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/series.php>. Acesso em: 05 abr 2012.

FIPR FLORIDA INSTITUTE OF PHOSPHATE RESEARCH. *Predicting the Long-Term Radiological and Agronomic Impacts of High Rates of Phosphogypsum Applied to Soils under Bahiagrass Pasture. Part II.* Prepared by University of Florida. Publication n° 05-044-174. 2001.

FIPR. FLORIDA INSTITUTE OF PHOSPHATE RESEARCH . *Production of High-Value Cash Crop on Mixtures of Sand Tailings and Waste Phosphatic Clays.* Publication n° 03-075-080. 1989.

FRISSEL, M. J.; DEB, D.L.; FATHONY, M.; LIN, Y. M; MOLLAH, A. S.; NGO, N. T ; OTHMAN, I.; ROBISON, W. L.; SKARLOU-ALEXIOU, V.; TOPCUOGLU, S.; TWINING, J. R.; UCHIDA, S.; WASSERMAN, M. A. Generic values for soil-to-plant transfer factors of radiocesium. *Journal of Environmental Radioactivity.* 58: 113-128, 2002.

GARD-C. Soil Fertilization Corrector – Contng dry Phosphogypsum and Alkaline Earth Meral CMPD. Patent Number: FR2104697-A. 3 ago. 1970. Instituto Nacional de Propriedade Industrial, República da França, publicação n°. 2.104.697.

GLASCOCK, M. D. An overview of neutron activation analysis. Columbia: University of Missouri, 1996. Disponível em: <http://web.missouri.edu/~glascock/naa_over.htm>. Acesso em 27 dez. 2006.

- GONÇALEZ, O. L. Considerações sobre a toxidez química e radiológica das terras raras. *Rev. bras. saúde ocup.* 15(60). 1987.
- GORBUNOV, A. V.; FRONTASYEVA, M. V.; GUNDORINA, S. F.; ONISCHENKO, T. L.; MAKSIUTA, B. B.; CHEN SEN PAL. Effect of agricultural use of phosphogypsum on trace elements in soils and vegetation. *The Science of the Total Environmental*. 122: 337-346, 1992.
- GREEN, N.; HAMMOUND, D. J.; WILKINS, B. T. A Long-term Study of Transfer of Radionuclides from Soil to Fruit. *Health Protection Agency*. HPA-RPD-006. 2005.
- HANLON, E. A. Naturally occurring radionuclides in agricultural products: an overview. *Proceedings of The National Symposium on Naturally Occurring Radionuclides in Agricultural Products*, Orlando, Flórida, EUA. 1991.
- HIRANO, S. SUZUKI, K.T. Exposure, metabolism and toxicity of rare earths and related compounds. *Environ Health Perspect.* 104. 1:85-95. 1996.
- HASAN, M.K.; ISMAIL, M.; KHAN, K.; AKHTER, P. Measurement of Radionuclides and Gamma-Ray Dose Rate in Soil and Transfer of Radionuclides from Soil to Vegetation, Vegetable of Some Northern Area of Pakistan Using γ -Ray Spectrometry. *Water Air Soil Pollut.* 219:129–142, 2011
- HILLEL, D. *Environmental Soil Physics*. San Diego. 1. ed. USA Academic Press, 771 p. ISBN: 0-12-348525-8. 1998.
- HOLDEN, N. IUPAC, Reporte BNL-NCS-51388, p. 1-6,1981.
- HU, X.; DING, Z. H.; CHEN, Y. J. WANG, X. R.; DAI, L. M. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere.* 48: 621–629, 2002.
- HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37(9): 1381-1420, 2006.
- HYPERLAB-PC V5.0. *User's Manual, Institute of Isotopes*. Budapest Hungary. 2002.
- HYPERLABS SOFTWARE New concepts in gamma spectrometry. Disponível em: < <http://hlabsoft.com/index.php> > Acesso em: 23 out. 2008.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Certified reference material IAEA/SOIL 7. Vienna: IAEA, 1984, 2p (LAB/243).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Handbook on nuclear activation cross sections. Vienna: IAEA, 1974, 572p. (TECDOC-156).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory. Vienna: IAEA, 1990, p. 7-32 (TECDOC-564).

IUR. INTERNATIONAL UNION OF RADIOECOLOGISTS. Report of the Working Group Soil-to-Plant Transfer Factors, *International Union of Radioecologists*: Bilthoven, Netherlands. 1989.

IUR. INTERNATIONAL UNION OF RADIOECOLOGISTS. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments. Technical Reports Series No. 364. International Atomic Energy Agency, Vienna. 1994.

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

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. New York: Springer, 450 p. 2007.

KACIMI, L.; SIMON-MASSERON, A.; GHOMARI, A.; DERRICHE, Z. Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum. *Journal of Hazardous Materials*. 137 (1): 129–137, 2006.

KLEINBAUM, D.G, KUPPER, L.L, MULLER, K.E ; NIZAM, A. *Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods*. California: Duxbury Press. 1988.

KÖHLER, M.; GLEISBERG, B.; NIESE, S. Investigation of the soil-plant transfer of primordial radionuclides in tomatoes by low-level γ -ray spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* 53: 203–208, 2000.

LARCHER, W. *Ecofisiologia Vegetal*. 1. ed. São Carlos: RiMa, 531 p. ISBN 85-86553-03-8. 2000.

Le BOURLEGAT, F. M. *Disponibilidade de metais em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura*. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações). – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2010.

LEBEDEV, V. N.; LOKSHIN, E. H. P. *Method of isolation of rare-earth elements from phosphogypsum* Patent Number(s): RU2158317-C1 Assignee: AS RUSSIA KOLA RARE ELEMENTS & MINERALS. 1999.

LI, F. L.; SHAN, X. Q.; ZHANG, T. H.; ZHANG, S. Z. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environ. Pollut.* 102: 269–277, 1998.

LOKSHIN, E. H. P.; VERSHKOVA, Y. U. A.; KALINNIKOV, V. T.; *et al.* *Recovering rare-earth minerals from phosphogypsum* Patent Number(s): RU2225892-C1 Assignee: AS RUSSIA KOLA RARE ELEMENTS & MINERALS. 2002.

LOKSHIN, E. H. P.; KALINNIKOV, V. T.; IVLEV, K. G.; *et al.* *Method of recovering rare-earth elements from phosphogypsum* Patent Number(s): RU2293781-C1 Assignee: AS RUSSIA KOLA RARE ELEMENTS & MINERALS. 2005.

LOPES, A. S.; COX, F. R. A survey of the fertility status of surface soils under cerrado vegetation in Brazil. *Soil Science Society of America Journal.* 41: 742–747, 1977.

MALAVOLTA, E. *Manual de nutrição mineral de plantas*. São Paulo. Ceres. 638 p. 2006.

MANJIT, S.; MRIDUL, G. Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerised flooring composition. *Construction and Building Materials.* 19 (1): 25–29, 2005

MARKERT, B.; LI, Z.D. Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. *Sci. Total Environ.* 103: 27–35, 1991.

MARTINS, T. S.; ISOLANE, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova.* 28 (1): 111-117. 2005.

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

MELLO, F.A.F.. *Fertilidade do solo*. Editora Nobel. São Paulo. 1989

MENDONÇA, Luciano Aragão de. Estudo de viabilidade técnica de recuperação de metais a partir de zeólitas comerciais desativadas. 2005. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

MENDONÇA, L.; SANTIAGO, M.; FRISCHKORN, H.; SASAKI, J. M. Problemas de cálcio na água de abastecimento de Nova Olinda - CE. *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 13 (3): 298-305, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522008000300009&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 12 jan 2011.

MENEZES, M. Â. B. C.; JACIMOVIC, R. Optimised k_0 -instrumental neutron activation method using the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*. 564: 707-715, 2006.

MENEZES, M. A. B. C.; PALMIERI, H. E. L.; LEONEL, L. V.; NALINI, J. R. H. A.; JACIMOVIĆ, R. Iron Quadrangle, Brazil: Elemental concentration determined by k_0 -instrumental neutron activation analysis. Part I: Soil samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270 (1): 111–116, 2006.

MITSUI FERTILIZER COMPANY, 2006. Disponível em: http://www.fertilizantesmitsui.com.br/template.php?page=produtos/produtos_yoorin
Acessado em: 22 nov 2009

MUGHABGHAB, S. F. Neutron Cross Sections from Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections. Disponível em: <<http://ie.lbl.gov/ngdata/sig.htm>> Acesso em: 23 out. 2008.

NIESIOBE, K. Transfer of Copper, Lead and Zinc in Soil–Grass Ecosystem in Aspect of Soils Properties, in Poland. *Bull Environ Contam Toxicol.* 88:627–633, 2012.

OLIVEIRA, K. A. P. *Aplicação do Fosfogesso na Agricultura do Cerrado e suas Implicações Radiológicas*. 2008. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, Belo Horizonte, 2008.

- OLIVEIRA, R. C.; BOAVENTURA, G. R. Determinação dos elementos terras raras em amostras geológicas por ICP/AES utilizando minicolunas. *Revista Brasileira de Geociências*. 28(2): 169-172. 1998.
- ORVINI, E.; SPEZIALI, M.; SALVINI, A.; HERBORG, C. Rare earth elements determination in environmental matrices by INAA". *Microchemical Journal*. 67 (1): 97-104, 2000.
- OUFINI, L.; TAJ, S.; MANAUT, B.; EDDOUKS, M. Transfer of uranium and thorium from soil to different parts of medicinal plants using SSNTD. *J Radioanal Nucl Chem*. 287:403–410. 2011.
- PANG, X; LI, D. C.; PENG A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environ. Sci. Pollut*. 9: 143–148, 2002.
- PAPASTEFANOU, C.; STOULOS, S.; IOANNIDOU, A.; MANOLOPOULOU, M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. *Journal of Environmental Radioactivity*. 89: 188-198, 2006.
- PORTILHO, A. P. *A influência da adição de composto orgânico na mobilidade e biodisponibilidade do ¹³⁷Cs e do ⁶⁰Co em solos tropicais*. Dissertação de Mestrado. CNEN/IRD. Rio de Janeiro. 2005.
- REICHARDT, K. ; TIMM, L.C. *Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações*. 1. ed. Barueri, SP: Editora Manoele, 2004. 478 p. ISBN 85-204-1773-6. 2004.
- REIJNDERS, L. Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials, A review. *Building and Environment*. 42 (2): 1036–1042, 2007.
- REZENDE, L. R. *Estudo do comportamento de materiais alternativos utilizados em estruturas de pavimentos flexíveis*. 2003. 372 f. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.
- RIBEIRO, F. C. A. *Manejo agrícola e teores de radionuclídeos naturais em vegetais cultivados no Rio de Janeiro*. Dissertação de Mestrado. CNEN/IRD. Rio de Janeiro. 2004.

ROCHEDO, E. R. R.; WASSERMAN, M. A. *Avaliação de impacto ambiental: uso de dados genéricos versus uso de valores específicos para o local*. Anais do V ENAN. Rio de Janeiro. 2000.

ROCHEDO, E. R. R.; WASSERMAN, M. A. *Avaliação de impacto radiológico ambiental*. In: *Avaliação do Impacto Radiológico Ambiental*, cap. 5, Rio de Janeiro, IRD. 2003.

RUSSEL, J. B. *Química Geral. Vol. 1*. 2.ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 2006.

RUTHERFORD, P. M.; DUDAS, M. J.; SAMEK, R. A. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment*. 149 (1–2): 1–38. 1994

SABIHA-JAVIED; WAHEED, S.; SIDDIQUE, N.; TUFAIL, M.; CHAUDHRY, M.; IRFAN, N. Elemental analysis of phosphate rocks: For sustainable agriculture in Pakistan. *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*. 278.(1): 17-24, 2008.

SANTOS, P. S. *Tecnologia de Argilas, aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo: Edgard Blucher, 340 p. 1975.

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

SAUEIA, C. H.; MAZZILLI, B. P.; FÁVARO, D. I. T. Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 264 (2): 445-448. 2005.

SCHLINDWEIN, J. A.; NOLLA, A.; ANGHINONI, I.; MEURER, E. J. *Redução da toxidez de Alumínio em Raízes de Soja por Culturas Antecessoras no Sistema Plantio Direto - Nota Técnica - R. bras. Agrocência*, v. 9, n. 1, p. 85-88, jan-mar, 2003

SEBBAHI, T. S.; OULD-CHAMEIKH, M. L.; SAHBAN, F.; ARIDE, J.; BENARAF, L.; BELKBIR, L. Thermal behaviour of Moroccan phosphogypsum. *Thermochimica Acta*. 302 (1–2): 69–75. 1997

SENAI. SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. Serviço Nacional de Respostas Técnicas. Resposta Técnica. Assunto: *Agricultura e Pecuária*. Palavras-chaves: Gesso agrícola; sulfato de cálcio dihidratado; tecnologia de granulação de gesso agrícola.

2005. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt1020.html>>. Acesso em: 07 abr. 2012.

SHAINBERG, I.; SUMNER, M. E.; MILLER, W. P.; FARINA, M.P.W.; PAVAN, M.A.; FEY, M. V. *Use of gypsum on soils: a review*. Adv. Soil Sci. 9:1-111. 1989.

SHAKHASHIRO, A.; AZEREDO, A. M. G. F.; SANSONE, U.; KIM, C. K.; KIS-BENEDEK, G.; TRINKL, A.; BENESCH, T.; SCHORN, R. IAEA, Report on the IAEA-CU-2006-05 proficiency test on determination of ^{137}Cs and ^{210}Pb in spiked soil, IAEA / AL /167. 2006.

SHANTHI, G.; KUMARAN, J. T. T.; RAJ, G. A. G.; MANIYAN, C. G. Transfer factor of the radionuclides in food crops from high-background radiation area of south west India. *Radiation Protection Dosimetry*. 1–6, 2011

SILVA, L. H. C. *Aspectos econômico-ambientais do uso do fosfogesso na agricultura..* Dissertação (Mestrado). COPPE - UFRJ, Rio de Janeiro, 127p. 1997.

SILVA, N. C.; FERNANDES, E. A. N.; CIPRIANO, M.; TADDEI, M. H. T. The natural radioactivity of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 249 (1): 251-255. 2001.

SIMONITS, A.; ÖSTÖR, J.; KÁLVIN, S.; FAZEKAS; B. HyperLab: A new concept in gamma-ray spectrum analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 257 (3): 589-595. 2003.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E; REIN, T. A. *Uso de Gesso Agrícola nos Solos dos Cerrados*. Planaltina: EMBRAPA-CPAC. 1995.

SOUZA, D. M. G.; REIN, T. A.; LOBATO, E.; RITCHEY, K. D. *Sugestões para diagnose e recomendação de gesso em solos de cerrado*. In: II SEMINÁRIO SOBRE O USO DE GESSO NA AGRICULTURA. IBRAFOS, p.139-158; 1992, Uberaba, MG. Anais... Uberaba, MG: Instituto Brasileiro do Fosfato, 1992.

TABIKH, A. A. Effects of phosphogypsum on cement hydration. *American Ceramic Society Bulletin*. 49: 478-&. 1970.

TAHA, R.; SEALS, R. K. *Engineering properties and potential uses of by product phosphogypsum*. In: Proceedings of Utilization of Waste Materials in Civil Engineering Construction. American Society of Civil Engineering, New York, NY. 1992

TAHER, M. A. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. *Resources. Conservation and Recycling*. 52 (1): 28–38. 2007.

TAO LIANG; SHEN ZHANG; LIJUN WANG; HSIANG-TE KUNG; YUQI WANG; AITANG HU; SHIMING DING. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. *Environmental Geochemistry and Health*. 27: 301–311. 2005.

TAYIBI, H.; CHOURA, M.; LÓPEZ, F. A.; ALGUACIL, F. J.; DELGADO, A. L. Environmental impact and management of phosphogypsum Review. *Journal of Environmental Management*. 90: 2377–2386. 2009.

TENORIO, R. G. *Phosphogypsum, stack or not to stack, a european perception*. International seminar on the uses of phosphogypsum. Belo Horizonte. Anais eletrônicos... Disponível em <<http://www.cdtm.br>> Acesso em: 22/08/2006.

TSUKADA, H.; NAKAMURA, Y. Transfer factors of 31 elements in several agricultural plants collected from 150 farm fields in Aomori, Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 236: 123–131, 1998.

TURRA C.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. 3 (4): 86-92. 2011.

TWINING, J. R.; ZAW, M.; RUSSELL, R.; WILDE, K. Seasonal changes of redox potential and microbial activity in two agricultural soils of tropical Australia: some implications for soil-to-plant transfer of radionuclides. *Journal of Environmental Radioactivity*. 76: 265-272. 2004.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant system – A review. *Plant and Soil*. 267: 191-206. 2004.

UCHIDA, S.; TAGAMI, K.; HIRAI, I. Soil-to-plant transfer factors of stable elements and naturally occurring radionuclides. Upland field crops collected in Japan. *J. Nucl. Sci. Tech*. 44 (4): 628–640. 2007.

VALKOV, A. V.; VALKOV, D. A. *Procedure for extraction of rare earth elements from phosphogypsum includes dissolving phosphogypsum in water or mineral acid or inorganic salt solution* Patent Number(s): RU2104938-C1 Assignee: MITSAR CO LTD. 1996.

VIEIRA, E. V; LINS, F. A. F. *Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão*– Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997. 53p. - (Série Tecnologia Mineral, 73).

VITTI, G. C.; FERREIRA, M. E.; MALAVOLTA, E. *Respostas de culturas anuais e perenes*. In: Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura, Anais. Brasília: IBRAFOS, 1985. p.17-44. 1985.

WASSERMAN, M. A. V.; PEREZ, D. V.; BOURG, A. Behavior of Cesium-137 in Some Brazilian Oxisol. *Communications Soil Science and Plant Analysis*. 33 (7 & 8): 1335- 1349. 2002.

WASSERMAN, M. A.; BELÉM, L. J. *Valores de Transferência do ¹³⁷Cs de Latossolos para Plantas Comestíveis*. VI Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Brasil. 1996.

WASSERMAN, M. A.; PEREZ, D. V.; LAURIA, D. C. *Cultural inputs of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in tropical agricultural environments*. Radioprotection – Colloques. Anais do ECORAD 2001, v. 37, pp. 541-545. 2001.

WASSERMAN, M. A.; BARTOLY, F.; PORTILHO, A. P.; ROCHEDO, E. R. R.; VIANA, A. G.; PEREZ, D. V.; CONTI, C. C. The effect of organic amendment on potential mobility and bioavailability of ¹³⁷Cs and ⁶⁰Co in tropical soils. *Journal of Environmental Radioactivity*. 99. 554-562. 2008.

WEIGUO, S.; MINGKAI, Z.; QINGLIN, Z. Study on lime–fly ash–phosphogypsum binder. *Construction and Building Materials*. 21 (7): 1480–1485. 2007.

WEYCHERT, S.; MILEWSKI, J. Utilization of phosphogypsum in sulphuric acid and portland cement clinker production. *Przemysl Chemiczny*. 47: 339-&. 1968.

WYTTENBACH, A.; FURRER, V.; SCHLEPPI, P.; TOBLER, L. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant Soil*. 199: 267– 273. 1998.

XU, X. K.; ZHU, W.Z.; WANG, Z. J.; WITKAMP, G. J. Distribution of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. *Sci. Total Environ.* 293: 97–105. 2002.

ZWOLINSK, J. J. Utilization of anhydrite, gypsum and phosphogypsum for production of sulphuric acid. *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, n. SEP, p. FE-17-&, 1969.

APÊNDICE - Demonstrações dos testes não paramétricos de Kruskal-Wallis

Concentração de La em solo arenoso com PG

	valor	ordem ou posto
	1.97	1
dose 0NG	2.73	2
0,5NG	2.78	3
1NG	3	4
2NG	3.09	5
3.18	3.18	6
3.22	3.22	7
3.33	3.33	8
3.6	3.6	9
3.71	3.71	10
3.72	3.72	11
3.84	3.84	12

H0: as médias populacionais são iguais
H1: as médias populacionais são diferentes
 $f_i = 4 - 1 = 3$
nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
3	3	4	4	3.71	10	3.72	11
2.78	3	3	3	3.18	6	2.73	2
3.09	5	1.97	1	3.22	7	3.84	12
		12		17		20	29

n	12
R1	12
R2	17
R3	20
R4	29
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3
H	3.923077

valor p 0.269891

se $p \leq 0,05$ - as médias são de diferentes populações
se $p > 0,05$ - as médias são da mesma população

Concentração de Ce em solo arenoso com PG

	ONG	0,5NG	1NG	2NG	valor	ordem ou posto
					12.04	1
dose	ONG	0,5NG	1NG	2NG	17.11	2
conc	17.62	19.29	17.91	18.18	17.36	3
conc	17.36	17.38	19.23	18.9	17.38	4
conc	17.11	17.92	12.04	20.09	17.62	5
					17.91	6
					17.92	7
					18.18	8
					18.9	9
H0: as médias populacionais são iguais					19.23	10
H1: as médias populacionais são diferentes					19.29	11
fi=4-1=3					20.09	12

nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

ONG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
17.62	5	19.29	11	17.91	6	18.18	8
17.36	3	17.38	4	19.23	10	18.9	9
17.11	2	17.92	7	12.04	1	20.09	12
		10	22	17	29		

n	12
R1	10
R2	22
R3	17
R4	29
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3
H	4.948718

valor p 0.175591

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações
se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Concentração de Sm em solo arenoso com PG

	valor	ordem ou posto
	0.17	1
dose	0.31	2
conc	0.32	3
conc	0.33	4
conc	0.34	5
	0.35	6.5
	0.35	6.5
	0.36	7
	0.37	8.5
	0.37	8.5
	0.39	11
	0.42	12

H0: as médias populacionais são iguais
H1: as médias populacionais são diferentes
 $f_i = 4 - 1 = 3$
nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
0.34	5	0.37	8.5	0.31	2	0.37	8.5
0.32	3	0.35	6.5	0.17	1	0.39	11
0.33	4	0.36	7	0.35	6.5	0.42	12
		12	22	9.5	31.5		

n	12
R1	12
R2	22
R3	9.5
R4	31.5
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3
H	4.858974

valor p 0.18242

se $p \leq 0,05$ - as médias são de diferentes populações
se $p > 0,05$ - as médias são da mesma população

Concentração de Ho em solo arenoso com PG

	0NG	0,5NG	1NG	2NG
dose				
conc	0.29	0.34	0.32	0.3
conc	0.32	0.3	0.32	0.33
conc			0.3	0.26

valor	ordem ou posto
0.26	1
0.29	2
0.3	4
0.3	4
0.3	4
0.32	7
0.32	7
0.32	7
0.33	9
0.34	10

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
0.29	2	0.34	10	0.32	7	0.3	4
0.32	7	0.3	4	0.32	7	0.33	9
				0.3	4	0.26	1
		9	14	18			14

H0: as médias populacionais são iguais
H1: as médias populacionais são diferentes
 $f_i = 4 - 1 = 3$
nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

n	10
R1	9
R2	14
R3	18
R4	14
n1	2
n2	2
n3	3
n4	3
H	1.018182

valor p 0.796853

se $p \leq 0,05$ - as médias são de diferentes populações
se $p > 0,05$ - as médias são da mesma população

Concentração de Yb em solo arenoso com PG

dose	ONG	0,5NG	1NG	2NG	valor	ordem ou posto
					1.17	1
					1.19	2
conc	1.19	1.65	1.26	1.44	1.26	3
conc	1.49	1.31	1.45	1.44	1.31	4
conc	1.17	1.41	1.53	1.34	1.34	5
					1.41	6
					1.44	7.5
					1.44	7.5
					1.45	9
H0: as médias populacionais são iguais					1.49	10
H1: as médias populacionais são diferentes					1.53	11
fi=4-1=3					1.65	12

nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

ONG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
1.19	2	1.65	12	1.26	3	1.44	7.5
1.49	10	1.31	4	1.45	9	1.44	7.5
1.17	1	1.41	6	1.53	11	1.34	5
		13	22	23	20		

n	12
R1	13
R2	22
R3	23
R4	20
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3
H	1.564103

valor p 0.667556

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações
se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Concentração de La em solo argiloso com PG

	valor				ordem ou posto				
					53.88	1			
dose	0NG	0,5NG	1NG	2NG	56.77	2			
conc	53.88	59.03	62.22	57.05	57.05	3			
conc	58.18	56.77	62.65	59.76	57.61	4			
conc	57.61	59.86	62.63	58.83	58.18	5			
					58.83	6			
					59.03	7			
					59.76	8			
					59.86	9			
H0: as médias populacionais são iguais					62.22	10			
H1: as médias populacionais são diferentes					62.63	11			
fi=4-1=3					62.65	12			
nível de confiança de 95%									
qui-quadrado = 7,815									

0NG	0,5NG	1NG	2NG
valor	postos	valor	postos
53.88	1	59.03	7
58.18	5	56.77	2
57.61	4	59.86	9
		62.22	10
		62.65	12
		62.63	11
		57.05	3
		59.76	8
		58.83	6
10	18	33	17

n	12
R1	10
R2	18
R3	33
R4	17
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3

H 7.205128

valor p 0.065639

se $p \leq 0,05$ - as médias são de diferentes populações
se $p > 0,05$ - as médias são da mesma população

Concentração de Ce em solo argiloso com PG

dose	0NG	0,5NG	1NG	2NG	valor	ordem ou posto
					132.8	1
					134.6	2
conc	134.6	146.5	149	134.8	134.8	3.5
conc	134.8	137	152.3	141.9	134.8	3.5
conc	132.8	141.7	148.4	136.4	136.4	5
					137	6
					141.7	7
					141.9	8
					146.5	9
					148.4	10
					149	11
					152.3	12

	0NG	0,5NG	1NG	2NG				
valor	postos	valor	postos	valor	postos			
	134.6	2	146.5	9	149	11	134.8	3.5
	134.8	3.5	137	6	152.3	12	141.9	8
	132.8	1	141.7	7	148.4	10	136.4	5
		6.5		22		33		16.5

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95% - 5% de significância

qui-quadrado = 7,815

nível de confiança de 97,5% - 2,5% de significância

qui-quadrado = 9,348

n	12
R1	6.5
R2	22
R3	33
R4	16.5
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3
H	9.397436

valor p 0.024448

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

ou

as médias são da mesma população com um nível de significância de 2,5%

Concentração de Nd em solo argiloso com PG

	ONG	0,5NG	1NG	2NG	valor	ordem ou posto
					35.63	1
dose	ONG	0,5NG	1NG	2NG	37.52	2
conc	40.08	40.16	41.97	41.17	37.59	3
conc	37.59	37.52	68.42	35.63	40.08	4
conc	53.89	43.25		42.19	40.16	5
					41.17	6
					41.97	7
					42.19	8
					43.25	9
					53.89	10
					68.42	11

ONG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
40.08	4	40.16	5	41.97	7	41.17	6
37.59	3	37.52	2	68.42	11	35.63	1
53.89	10	43.25	9	0		42.19	8
0							
0		0		0		0	
0		0		0		0	
		17		16		18	
							15

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95%

qui-quadrado = 7,815

n	11
R1	17
R2	16
R3	18
R4	15
n1	3
n2	3
n3	2
n4	3

H 2.060606

valor p 0.559923

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Concentração de Sm em solo argiloso com PG

	valor	ordem ou posto
	5.56	1
dose	0NG	2
	0,5NG	3
	1NG	4.5
	2NG	4.5
conc	5.75	5.81
conc	5.89	5.89
conc	6.22	5.89
	6.22	6.5
	6.22	6.5
	6.26	8
	6.34	9
	6.5	10
	6.64	11
	6.68	12

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
5.75	2	5.81	3	6.64	11	6.5	10
5.89	4.5	5.56	1	6.22	6.5	6.68	12
6.22	6.5	6.34	9	6.26	8	5.89	4.5
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
	13		13		25.5		26.5

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95%

qui-quadrado = 7,815

n	12
R1	13
R2	13
R3	25.5
R4	26.5
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3

H 4.346154

valor p 0.22643

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Concentração de Eu em solo argiloso com PG

	valor	ordem ou posto
	1.65	1
dose	1.71	2
conc	1.73	3
conc	1.76	4
conc	1.81	5
	1.85	6
	1.86	7
	1.87	8
	1.97	9
	2.01	10
	2.12	11

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95%

qui-quadrado = 7,815

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
1.87	8	1.86	7	1.76	4	1.71	2
2.12	11	1.85	6	1.81	5	1.97	9
0		2.01	10	1.65	1	1.73	3
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
	19		23		10		14

n	11
R1	19
R2	23
R3	10
R4	14
n1	2
n2	3
n3	3
n4	3

H 5.409091

valor p 0.144178

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Concentração de Tb em solo argiloso com PG

	valor	ordem ou posto
	0.89	1
	0.96	2
dose	0.98	3.5
0,5NG	0.96	3.5
1NG	1.08	5
2NG	1.01	6
conc	1.05	7.5
	1.1	7.5
	1.16	9.5
	1.08	9.5
	1.08	11
	1.16	12

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
0.98	3.5	0.96	2	1.08	9.5	1.01	6
1.05	7.5	1.1	11	1.16	12	1.08	9.5
1	5	0.98	3.5	1.05	7.5	0.89	1
16		16.5		29		16.5	

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95%

qui-quadrado = 7,815

n	12
R1	16
R2	16.5
R3	29
R4	16.5
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3

H 3.089744

valor p 0.377994

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Concentração de H0 em solo argiloso com PG

	valor	ordem ou posto
	1.07	1.5
dose	0NG	0,5NG
conc	1.39	1.07
conc	1.35	1.07
conc	1.58	1.3

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
1.39	6	1.07	1.5	1.57	9	1.54	8
1.35	5	1.07	1.5	1.41	7	2.06	11
1.58	10	1.3	4	0		1.18	3
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
	21		7		16		22

H0: as médias populacionais são iguais
 H1: as médias populacionais são diferentes
 fi=4-1=3
 nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

n	11
R1	21
R2	7
R3	16
R4	22
n1	3
n2	3
n3	2
n4	3
H	5.151515

valor p 0.161033

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações
 se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Concentração de Yb em solo argiloso com PG

	valor	ordem ou posto
	3.08	1
dose	0NG	2
	0,5NG	3
	1NG	4
	2NG	5
conc	3.61	6
	3.52	7
	3.92	8
	3.45	9
conc	3.08	10
	3.73	11
	3.55	
	3.66	
conc	3.5	
	3.99	
	3.6	
	3.61	
	3.66	
	3.73	
	3.92	
	3.99	

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
3.61	7	3.52	4	3.92	10	3.45	2
3.08	1	3.73	9	3.55	5	3.66	8
3.5	3	0		3.99	11	3.6	6
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
11		13		26		16	

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95%

qui-quadrado = 7,815

n	11
R1	11
R2	13
R3	26
R4	16
n1	3
n2	2
n3	3
n4	3

H 3.590909

valor p 0.309161

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Conc de La na alface em solo argiloso com PG

	valor	ordem ou posto
	0.15	1
dose	0.17	2.5
conc	0.17	2.5
conc	0.21	4
conc	0.23	5
	0.27	6
	0.28	7
	0.3	8
	0.31	9
	0.32	10
	0.35	11.5
	0.35	11.5

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95%

qui-quadrado = 7,815

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
0.17	2.5	0.31	9	0.17	2.5	0.3	8
0.28	7	0.32	10	0.27	6	0.35	11.5
0.21	4	0.23	5	0.15	1	0.35	11.5
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
	13.5		24		9.5		31

n	12
R1	13.5
R2	24
R3	9.5
R4	31
n1	3
n2	3
n3	3
n4	3

H 7.397436

valor p 0.060253

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Conc de La na alface em solo arenoso com PG

	valor	ordem ou posto
	0.19	1.5
dose	0.19	1.5
conc	0.19	3
conc	0.19	4
conc	0.19	5
	0.19	6
	0.19	7
	0.19	8

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
0.19	1.5	2.18	3	3.04	7	2.61	4
0.19	1.5			4.31	8	2.72	5
						2.74	6
3		3		15		15	

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95%

qui-quadrado = 7,815

n	8
R1	3
R2	3
R3	15
R4	15
n1	2
n2	1
n3	2
n4	3
H	6.5

valor p 0.089662

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

Conc de Eu no milho em solo arenoso com PG

	0NG	0,5NG	1NG	2NG	valor	ordem ou posto
dose					0.04	2
conc		0.04	0.05		0.04	2
conc		0.04	0.04		0.04	2
conc					0.05	4

0NG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
0		0.04	2	0.05	4	0	
0		0.04	2	0.04	2	0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
	0		4		6		0

H0: as médias populacionais são iguais
H1: as médias populacionais são diferentes
 $f_i = 4 - 1 = 3$
nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

n	4
R1	0
R2	4
R3	6
R4	0
n1	0
n2	2
n3	2
n4	0
H	0.6

valor p 0.896432

se $p \leq 0,05$ - as médias são de diferentes populações
se $p > 0,05$ - as médias são da mesma população

Conc de La em soja em solo argiloso com PG

dose	0NG	0,5NG	1NG	2NG
conc	0.05		0.03	

valor	ordem ou posto
0.03	1
0.05	2

0NG	0,5NG	1NG	2NG
valor	valor	valor	valor
posto	posto	posto	posto
0.05	2	0.03	1
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
	2	0	1
			0

H0: as médias populacionais são iguais
 H1: as médias populacionais são diferentes
 fi=4-1=3
 nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

n	2
R1	2
R2	0
R3	1
R4	0
n1	1
n2	0
n3	1
n4	0
H	1

valor p 0.801252

se $p \leq 0,05$ - as médias são de diferentes populações
 se $p > 0,05$ - as médias são da mesma população

FT La alface em solo argiloso

ONG	0,5NG	1NG	2NG
0.004	0.005	0.003	0.006

valor ordem ou posto

0.003	1
0.004	2
0.005	3
0.006	4

ONG		0,5NG		1NG		2NG	
valor	posto	valor	posto	valor	posto	valor	posto
0.004	2	0.005	3	0.003	1	0.006	4
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
0		0		0		0	
	2		3		1		4

H0: as médias populacionais são iguais

H1: as médias populacionais são diferentes

fi=4-1=3

nível de confiança de 95%

qui-quadrado = 7,815

n	4
R1	2
R2	3
R3	1
R4	4
n1	1
n2	1
n3	1
n4	1
H	3

valor p 0.391625

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações

se p > 0,05 - as médias são da mesma população

FT La alface em solo arenoso

ONG	0,5NG	1NG	2NG
0.06	0.73	1.15	0.75

valor ordem ou posto

0.06	1
0.73	2
0.75	3
1.15	4

ONG	0,5NG	1NG	2NG
valor	posto	valor	posto
0.06	1	0.73	2
0		1.15	4
0		0.75	3
0		0	
0		0	
0		0	
0		0	
	1		2
			4
			3

H0: as médias populacionais são iguais
 H1: as médias populacionais são diferentes
 fi=4-1=3
 nível de confiança de 95%
qui-quadrado = 7,815

n	4
R1	1
R2	2
R3	4
R4	3
n1	1
n2	1
n3	1
n4	1
H	3

valor p 0.391625

se p <= 0,05 - as médias são de diferentes populações
 se p > 0,05 - as médias são da mesma população