

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE RADIONUCLÍDEOS E METAIS
PESADOS EM SOLOS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ (SP)**

Fabiano Tomazini da Conceição

Tese de Doutorado elaborada junto ao Curso de Pós-Graduação em Geologia Regional - Área de Concentração em Geologia Regional, para a obtenção do Título de Doutor em Geologia Regional.

Rio Claro (SP)
2004

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE RADIONUCLÍDEOS E METAIS
PESADOS EM SOLOS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ (SP)**

Fabiano Tomazini da Conceição

Orientador: Daniel Marcos Bonotto

Tese de Doutorado elaborada junto ao Curso de Pós-Graduação em Geologia Regional - Área de Concentração em Geologia Regional, para a obtenção do Título de Doutor em Geologia Regional.

Rio Claro (SP)
2004

COMISSÃO EXAMINADORA

Profª. Drª. Marta Silvia Maria Mantovani

Profª. Drª. Sonia Maria Barros de Oliveira

Prof. Dr. Gilberto José Garcia

Prof. Dr. Jairo Roberto Jiménez-Rueda

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto
- Orientador -

Discente: Fabiano Tomazini da Conceição

Rio Claro, 08 de março de 2004.

551.9
C744c Conceição, Fabiano Tomazini da.
 Comportamento geoquímico de radionuclídeos e metais
 pesados em solos da bacia do Rio Corumbataí (SP) /
 Fabiano Tomazini da Conceição. -- Rio Claro : [s.n.], 2004
 128 f. : il., tabs., figs., mapas

 Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Geociências e Ciências Exatas
 Orientador: Daniel Marcos Bonotto

 1. Geoquímica. 2. Fertilizantes. 3. Cana-de-açúcar –
 Plantações. 4. Cadeia alimentar. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

DEDICATÓRIA

À minha avó Lourdes, meu avô Alberto e minha tia Lydioneta (todos In Memoriam) que tanto se dedicaram à minha educação e sempre desejaram o meu sucesso. À minha mãe Carmen, orgulhosa por mais essa conquista, que sempre me apoiou nos meus ideais e lutou para torná-los realidade.

Em especial à minha esposa Renata, uma pessoa diferenciada na minha vida, que sempre me deu, dá e dará muita alegria e felicidade em ser seu marido.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros e emocionados agradecimentos a todos os envolvidos na minha caminhada universitária: minha família, amigos, professores e a minha esposa Renata Frigeni Stein Tomazini. Obrigado pela compreensão, pelo incentivo e carinho dedicados ao longo desses anos. Obrigado por mais essa vitória que compartilho hoje com todos vocês.

Ao grande homem e educador Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto, toda minha admiração e gratidão pela amizade cultivada, bem como pelo respeito ao meu trabalho e à atenção dispensada durante os momentos da elaboração e revisão dessa Tese de Doutorado.

Ao Prof. Dr. Jairo Roberto Jiménez-Rueda pela coleta das amostras de solo, bem como suas sugestões ao examinar esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Gilberto José Garcia, à Prof^a. Dr^a. Marta Silvia Maria Mantovani e à Prof^a. Dr^a. Sonia Maria Barros de Oliveira pelos conselhos de aperfeiçoamento desse estudo.

Aos geólogos Robson Santos Aglinskas e Carlos Ribeiro Cordeiro e ao Engenheiro de Minas Luis Antonio Fonseca de Barros pela permissão e ajuda na coleta de amostras de rochas fosfáticas e seus produtos industriais em Tapira (MG) e Catalão (GO).

Ao Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP – Rio Claro, por tornar possível esse trabalho.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo suporte financeiro (Processo nº 00/03136-0) e a seu assessor externo (anônimo) pelas críticas e sugestões apresentadas durante a execução desse trabalho, que permitiram sua melhoria.

Sumário

Índice	ii
Índice de Tabelas	v
Índice de Figuras	viii
Resumo	xi
Abstract	xii
Capítulo 1	001
Capítulo 2	006
Capítulo 3	023
Capítulo 4	043
Capítulo 5	056
Capítulo 6	074
Capítulo 7	092
Capítulo 8	110
Capítulo 9	112

Índice

1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – OBJETIVO	05
2 - ASPECTOS GERAIS DAS ÁREAS DE AMOSTRAGEM	06
2.1 – BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	06
2.1.1 - Localização e vias de acesso	06
2.1.2 – Aspectos geomorfológicos	08
2.1.3 – Hidrografia, pluviometria e vegetação	10
2.1.4 – Geologia regional	13
2.1.5 - Aspectos pedológicos	18
2.2 - COMPLEXOS DE TAPIRA E CATALÃO	21
3 – AMOSTRAGEM	23
3.1 – AMOSTRAGEM DE ROCHAS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	23
3.2 – AMOSTRAGEM DE SOLOS SUPERFICIAIS NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	26
3.3 - AMOSTRAGEM DOS PERFIS DE SOLO NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	28
3.4 – AMOSTRAGEM DE ROCHAS E PRODUTOS INDUSTRIAIS DOS COMPLEXOS DE TAPIRA E CATALÃO	31
3.5 - AMOSTRAGEM DE FERTILIZANTES FOSFATADOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS UTILIZADOS NAS PLANTAÇÕES DE CANA-DE-AÇÚCAR	31
3.6 - AMOSTRAGEM RELACIONADA À PRODUÇÃO DE AÇÚCAR E ÁLCOOL	34

4 – TÉCNICAS DE ANÁLISE E TRATAMENTO DE DADOS	36
4.1 – ANÁLISE DOS RADIONUCLÍDEOS	36
4.2 – ANÁLISES DE FLÚOR	40
4.3 - EXTRAÇÃO SELETIVA E PROGRESSIVA	42
4.4 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	43
5 – RADIOATIVIDADE NAS ROCHAS E SOLOS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	45
5.1 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS ROCHAS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	45
5.2 – RADIONUCLÍDEOS NAS ROCHAS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	51
5.3 – RADIONUCLÍDEOS NOS SOLOS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	56
5.4 – ENTRADAS ANTRÓPICAS DE RADIONUCLÍDEOS NOS SOLOS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	58
6 – METAIS PESADOS, FLÚOR E RADIONUCLÍDEOS EM ROCHAS FOSFÁTICAS E SEUS PRODUTOS INDUSTRIAIS, FERTILIZANTES E CORRETIVOS AGRÍCOLAS UTILIZADOS NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	62
6.1 – METAIS PESADOS E FLÚOR	64
6.1.1 – Riscos ambientais associados	73
6.2– RADIONUCLÍDEOS NAS ROCHAS FOSFÁTICAS	76
6.3 – RADIONUCLÍDEOS NOS PRODUTOS INDUSTRIAIS DAS ROCHAS FOSFÁTICAS	80
6.4 – RISCOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS RADIONUCLÍDEOS	84
6.5 – FERTILIZANTES E CORRETIVOS AGRÍCOLAS NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	87

7 – METAIS PESADOS, FLÚOR E RADIONUCLÍDEOS EM PERFIS DE SOLOS NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ	92
7.1 - PRINCIPAIS ÓXIDOS NOS PERFIS DE SOLOS	92
7.2 - METAIS PESADOS E FLÚOR NOS PERFIS DE SOLOS	94
7.3 - RADIONUCLÍDEOS NOS PERFIS DE SOLOS	99
7.4 – RADIONULÍCEOS NA VEGETAÇÃO	105
7.5 – RADIONUCLÍDEOS NO AÇÚCAR	108
8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
9 –REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Coluna Estratigráfica simplificada da área drenada pela Bacia do Rio Corumbataí (Zaine & Perinotto, 1996).	13
Tabela 2.2 – Representatividade em área (ha) dos principais solos da Bacia do Rio Corumbataí (Köffler, 1993).	19
Tabela 3.1 – Amostras de rochas coletadas na bacia do Rio Corumbataí.	25
Tabela 3.2 - Pontos de amostragem de solo na bacia do Rio Corumbataí.	26
Tabela 3.3 - Descrição dos perfis de solo onde se coletaram amostras.	30
Tabela 3.4 – Distribuição das amostras coletadas nos Complexos de Tapira e Catalão e seus produtos industriais produzidos em Uberaba e Cubatão, respectivamente.	32
Tabela 3.5 - Amostras de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas usados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.	34
Tabela 3.6 - Amostras dos produtos obtidos por uma usina a partir de plantação de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.	35
Tabela 4.1 – Dados de calibração dos quatro sistemas de detecção utilizados no espectrômetro alfa.	37
Tabela 4.2 - Dados utilizados para a construção das curvas de calibração em atividade.	38
Tabela 4.3 – Radiação de fundo no sistema espectrométrico alfa.	40
Tabela 4.4 – Radiação de fundo no sistema espectrométrico gama.	40
Tabela 4.5 – Curva de calibração do eletrodo sensível a fluoreto.	41
Tabela 5.1 – Principais óxidos (%) nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.	46
Tabela 5.2 – Metais pesados (ppm) nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.	49
Tabela 5.3 – Resultados da análise dos radionuclídeos nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.	51
Tabela 5.4 – Atividade dos radionuclídeos, Ra_{eq} , taxa de exposição e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.	52
Tabela 5.5 – Atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , Ra_{eq} e taxa de exposição nos solos da bacia do Rio Corumbataí.	56
Tabela 6.1 – Resultados das análises (%) de rochas fosfatadas do Complexo de Catalão e seus produtos industriais.	65

Tabela 6.2 – Resultados das análises (%) de rochas fosfatadas do Complexo de Tapira e seus produtos industriais.	65
Tabela 6.3 – Resultados das análises (ppm) de metais pesados e flúor em rochas fosfatadas do Complexo de Catalão e seus produtos industriais.	66
Tabela 6.4 – Resultados das análises (ppm) de metais pesados e flúor em rochas fosfatadas do Complexo de Tapira e seus produtos industriais.	66
Tabela 6.5 – Total de metais pesados e flúor (10^3 ton/ano) nas rochas fosfáticas exploradas em Tapira e Catalão e produtos obtidos pelo processo de flotação durante um ano (Robson Santos Aglisnkas, comunicação pessoal).	70
Tabela 6.6 – Metais pesados e flúor (10^3 ton/ano) no concentrado fosfático e seus produtos para o Complexo de Tapira (Robson Santos Aglisnkas, comunicação pessoal).	71
Tabela 6.7 – Concentração média (ppm) e aplicação por área arável (g/ha) de metais pesados e flúor nos fertilizantes fosfatados dos Complexos de Tapira e Catalão.	74
Tabela 6.8 – Diretrizes gerais para a adição de metais ao solo sem danos potenciais.	75
Tabela 6.9 – Estimativa da adição de metais pesados em relação aos limites estabelecidos pela Inglaterra (UK) e Brasil (BRA).	75
Tabela 6.10 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razões de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nas amostras de rocha fosfática.	78
Tabela 6.11 – Atividade dos radionuclídeos e Ra_{eq} (Bq/kg) nas rochas fosfáticas de diferentes países.	78
Tabela 6.12 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nos produtos industrializados do Complexo de Catalão.	81
Tabela 6.13 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nos produtos industrializados do Complexo de Tapira.	81
Tabela 6.14 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ em H_3PO_4 e H_2SiF_6 derivados dos Complexos de Tapira e Catalão.	82
Tabela 6.15 – Atividade de ^{238}U , ^{232}Th e ^{226}Ra (Bq/ano) para as rochas fosfáticas de Tapira e Catalão e seus produtos obtidos pelo processo de separação por flotação.	83
Tabela 6.16 – Atividade de ^{238}U , ^{232}Th e ^{226}Ra (Bq/ano) para o concentrado fosfático e seus produtos industriais (SSP, gesso e H_3PO_4) para o Complexo de Tapira.	84

Tabela 6.17 – Adição anual, aumento e taxa de dose por unidade de terra arável produzida pela aplicação de fertilizantes fosfatados dos Complexos de Tapira e Catalão.	86
Tabela 6.18 – Principais óxidos nos fertilizantes NPK e nos corretivos agrícolas.	87
Tabela 6.19 - Metais pesados e flúor nos fertilizantes fosfatados NPK e corretivos agrícolas.	88
Tabela 6.20 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nos fertilizantes NPK e corretivos agrícolas.	88
Tabela 6.21 - Estimativa da adição de metais pesados em relação aos valores permitidos na Inglaterra (UK) e Brasil (BRA).	91
Tabela 7.1 – Principais óxidos (%) nos perfis de solo da bacia do Rio Corumbataí.	93
Tabela 7.2 – Metais pesados e flúor nos perfis de solo da bacia do Rio Corumbataí.	96
Tabela 7.3 – Média dos metais pesados em solos e concentração total considerada excessiva do ponto de vista de fitotoxidez.	96
Tabela 7.4 – Metais pesados (ppm) no açúcar produzido na bacia do Rio Corumbataí.	99
Tabela 7.5 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$, $^{226}Ra/^{238}U$ e $^{232}Th/^{238}U$ nos perfis de solo da bacia do Rio Corumbataí.	100
Tabela 7.6 – Porcentagem de ocorrência de ^{238}U e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ (RA) em diferentes fases nos solos da bacia do Rio Corumbataí.	103
Tabela 7.7 – Atividade dos radionuclídeos e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nas amostras derivadas dos processos industriais relacionados com a usina de cana-de-açúcar.	106
Tabela 7.8 – Consumo anual médio de ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra e ^{232}Th através do açúcar por um adulto correspondente a dose anual efetiva.	109

Índice de Figuras

Fig. 2.1 - Localização da bacia do Rio Corumbataí, com sedes de municípios e distritos.	07
Fig. 2.2 – Divisão geomorfológica do Estado de São Paulo (Almeida, 1974) com ênfase na Bacia do Rio Corumbataí.	09
Fig. 2.3 - Mapa de vegetação e uso da terra no ano 2000 (CEAPLA, 2002).	12
Fig. 2.5 - Mapa geológico da bacia do Rio Corumbataí (CEAPLA, 2002).	14
Fig. 2.5 - Mapa pedológico da bacia do Rio Corumbataí (CEAPLA, 2002).	20
Fig. 2.6 - Mapa de localização dos Complexos de Tapira e Catalão.	22
Fig. 3.1 - Rota simplificada de obtenção de intermediários fosfatados.	33
Fig. 3.2 - Rota simplificada de obtenção dos produtos obtidos por uma usina a partir de plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.	35
Fig. 4.1 – Diagrama geral do procedimento de extração de urânio (Bonotto, 1996).	37
Fig. 4.2 – Curva de calibração em atividade para ^{226}Ra , ^{40}K e ^{232}Th .	39
Fig. 4.3 - Curva de calibração para o eletrodo sensível a fluoreto.	41
Fig. 4.4 - Método utilizado para a extração seletiva e progressiva.	42
Fig. 4.5 - Modelo típico de um semivariograma (Landim, 1998).	43
Fig. 5.1 – Algumas possíveis alterações minerais ocorrendo na bacia do Rio Corumbataí.	48
Fig. 5.2 – Diagrama ternário representando a distribuição de Fe, Al e Ti nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.	48
Fig. 5.3 – Concentração média de metais pesados (ppm) nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.	50
Fig. 5.4 - Atividade média de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e Ra_{eq} para as diferentes formações existentes na bacia do Rio Corumbataí.	53
Fig. 5.5 – Correlação entre ^{40}K (Bq/kg) e K (%) para todas as amostras de rocha da bacia do Rio Corumbataí.	55
Fig. 5.6 – Mapa da taxa de dose (nGyh^{-1}) no ar 1 m acima do solo para as rochas da bacia do Rio Corumbataí.	60
Fig. 5.7 – Mapa da taxa de dose (nGyh^{-1}) no ar 1 m acima do solo para as	

solos da bacia do Rio Corumbataí.	61
Fig. 6.1 – Resultados da análise de rochas fosfatadas e produtos industriais do Complexo de Tapira.	67
Fig. 6.2 – Resultados da análise de rochas fosfatadas e produtos industriais do Complexo de Catalão.	68
Fig. 6.3 – Metais pesados e flúor nas rochas fosfatadas e produtos industriais do Complexo de Tapira.	69
Fig. 6.4 – Metais pesados e flúor nas rochas fosfatadas e produtos industriais do Complexo de Catalão.	69
Fig. 6.5 – Distribuição dos metais pesados e flúor para as rochas fosfatadas e produtos obtidos pelo processo de flotação.	72
Fig. 6.6 – Distribuição dos metais pesados e flúor no concentrado fosfático e produtos industrializados.	72
Fig. 6.7 – Atividade dos radionuclídeos nas rochas fosfatadas e produtos industriais do Complexo de Tapira.	79
Fig. 6.8 – Atividade dos radionuclídeos nas rochas fosfatadas e produtos industriais do Complexo de Catalão.	79
Fig. 6.9 – Distribuição dos radionuclídeos para as rochas fosfatadas e produtos obtidos pelo processo de flotação.	85
Fig. 6.10 – Distribuição dos radionuclídeos no concentrado fosfático e produtos industrializados.	85
Fig. 6.11 – Principais óxidos nos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.	89
Fig. 6.12 – Metais pesados e flúor nos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.	89
Fig. 6.13 – Radionuclídeos nos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.	90
Fig. 7.1 – Distribuição em profundidade de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 nos perfis de solo.	95
Fig. 7.2 – Distribuição em profundidade dos metais pesados nos perfis de solo.	97
Fig. 7.3 – Distribuição em profundidade dos radionuclídeos e razão de atividade (RA) nos perfis de solo.	101

- Fig. 7.4 – Porcentagem de ^{238}U nas diferentes fases obtidas durante o processo de extração progressiva e seletiva em solos na bacia do Rio Corumbataí. 104
- Fig. 7.5 – Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas diferentes fases obtidas durante o processo de extração progressiva e seletiva em solos na bacia do Rio Corumbataí. 104
- Fig. 7.6 – Esquema da distribuição do ^{238}U adicionado para os solos na bacia do Rio Corumbataí pela aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas. 107

Comportamento geoquímico de radionuclídeos e metais pesados em solos da bacia do Rio Corumbataí (SP)

Autor: Fabiano Tomazini da Conceição
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

RESUMO

Este trabalho visou estudar o comportamento geoquímico de radionuclídeos e metais pesados em solos de uso agrícola na bacia do Rio Corumbataí (SP). A concentração e variabilidade natural em rochas sedimentares na bacia do Rio Corumbataí segue a tendência $Ca > Mg > K > Na$, com baixa concentração natural de metais pesados e radionuclídeos. A distribuição das taxas de dose nos solos mostra que ocorre uma maior taxa de exposição na região sul da bacia do Rio Corumbataí, onde há aplicação de fertilizantes fosfatados, corretivos agrícolas e vinhaça em plantações de cana-de-açúcar. Metais pesados e radionuclídeos existentes nos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas são adicionados anualmente nas plantações de cana-de-açúcar, mas se usados de acordo com as taxas recomendadas, não aumentam suas concentrações em solos para níveis perigosos. Assim, há baixa transferência destes elementos dos solos para a cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí, não oferecem nenhum risco ao ecossistema e à saúde do animal e do homem.

Palavras-chave: Radionuclídeos e metais pesados, Solos e fertilizantes, Plantações de cana-de-açúcar, Cadeia alimentar.

**Geochemical behavior of radionuclides and heavy metals in soils
from Corumbataí River basin (SP)**

Author: Fabiano Tomazini da Conceição

Adviser: Daniel Marcos Bonotto

ABSTRACT

The purpose of this research was to study the geochemical behavior of radionuclides and heavy metals in soils of agricultural use at Corumbataí River basin (SP). The natural concentration and variability in sedimentary rocks at Corumbataí river basin follow the trend $Ca > Mg > K > Na$, with the concentration of heavy metals and radionuclides. The distribution of exposure rate in soils shows the occurrence of higher values towards south of the Corumbataí river basin, region where are applied phosphate fertilizers, amendments and “vinhaça” in sugar cane crops. Heavy metals and radionuclides incorporated in phosphate fertilizers and amendments are annually added during the fertilization process in the sugar cane crops, but if they are utilized in accordance with the recommended rate, they do not rise the concentration levels in soils up to hazards levels. Thus, they are lower transferred from soils to sugar cane at Corumbataí river basin, not offering hazard to the ecosystem and animal or human health.

Key-Words: Radionuclides and heavy metals, Soils and fertilizers, Sugar cane crops, Food chain.

1 - INTRODUÇÃO

O urânio e o tório são "pais" de cadeias naturais de decaimento radioativo independentes que se iniciam com o ^{238}U (série do urânio) e o ^{232}Th (série do tório). A série do urânio começa com o ^{238}U ($4n + 2$) e, após 14 transformações (8 do tipo α e 6 do tipo β^-), atinge-se o produto final estável, ^{206}Pb ; a série do tório parte do ^{232}Th ($4n$) e, após 12 transformações (7 do tipo α e 5 do tipo β^-), atinge seu produto final estável, ^{208}Pb , como mostrado a seguir:

$$^{238}\text{U} (4,49 \text{ Ga}; \alpha) \rightarrow ^{234}\text{Th} (24,1 \text{ d}; \beta^-) \rightarrow ^{234}\text{Pa} (1,18 \text{ m}; \beta^-) \rightarrow ^{234}\text{U} (2,48 \times 10^5 \text{ a}; \alpha) \rightarrow ^{230}\text{Th} (7,52 \times 10^4 \text{ a}; \alpha) \rightarrow ^{226}\text{Ra} (1622 \text{ a}; \alpha) \rightarrow \dots \rightarrow ^{206}\text{Pb} (\text{estável});$$

$$^{232}\text{Th} (13,9 \text{ Ga}; \alpha) \rightarrow ^{228}\text{Ra} (5,75 \text{ a}; \beta^-) \rightarrow ^{228}\text{Ac} (6,13 \text{ h}; \beta^-) \rightarrow ^{228}\text{Th} (1,91 \text{ a}; \alpha) \rightarrow ^{224}\text{Ra} (3,64 \text{ d}; \alpha) \rightarrow \dots \rightarrow ^{208}\text{Pb} (\text{estável}).$$

O urânio natural é uma mistura dos isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , indistinguíveis quanto ao comportamento químico e no equilíbrio radioativo, as proporções relativas dos isótopos, são: 99,28%, 0,72% e 0,0054%, respectivamente (Cowart & Osmond, 1974). O urânio possui várias valências (+2, +3, +4, +5 e +6), sendo mais frequente na natureza seu estado de oxidação +4 e +6. O ^{238}U é considerado um elemento primário, sendo o dióxido (UO_2) o principal composto em depósitos (Krauskopf, 1972). O urânio é constituinte essencial em quase 100 minerais, ocorrendo principalmente em uraninita, UO_2 , e sua variedade não cristalina pechblenda, cofinita [$\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$], uranotorita [$(\text{Th,U})\text{SiO}_4$] e uranotorianita [$(\text{Th,U})\text{O}_2$] (Bonotto, 1996). Segundo Le Van Tiet (1975) a distribuição de urânio em diferentes minerais constituintes de granitos, notando que a biotita e minerais pesados detém de 70 a 80 % do teor total de urânio. Moreira-Nordemann (1977) estudou rochas metamórficas constituídas de quartzo e feldspato, notando que a biotita retém 19 a 22 % do teor total de urânio e que os minerais pesados (zircão, apatita, monazita, magnetita, ilmenita e ribeckita) contém de 61 a 65 % deste teor. O ^{238}U sob condições oxidantes é solubilizado e origina complexos muito estáveis, principalmente com carbonatos e fosfatos (Langmuir, 1978) e em sistemas abertos, desvios significantes na razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ não são esperados devido à pequena diferença de massa entre os dois isótopos (1,7 %) e as curtas meias-vidas dos dois "filhos" intermediários (Osmond & Cowart, 1976). Entretanto, os resultados obtidos por muitos pesquisadores não

confirmam isto, tendo sido registradas extremas variações na abundância de ^{234}U e ^{238}U , conduzindo ao fracionamento isotópico entre eles (Dooley et al., 1966).

O rádio é um elemento litófilo como o urânio e não é tipicamente um formador de minerais, mas é muito disperso, substituindo outros elementos em minerais recém-formados. Se não ocorrer a separação em 10000 anos, a geoquímica do ^{226}Ra é inteiramente controlada pelo seu pai, o ^{230}Th . Entretanto, na natureza, o equilíbrio radioativo não deve ser atingido mesmo num curto período de tempo, devido à lixiviação preferencial do ^{226}Ra em relação ao ^{230}Th e ao ^{238}U . Devido ao intemperismo, o ^{226}Ra migra para o solo, sendo transportado como material particulado e depositado como silte ou sedimentos e sua fração solúvel pode migrar nas águas superficiais e se depositar no solo através de ações químicas ou biológicas (Taylor, 1964; Mancini, 2002). A separação do rádio nas rochas que contêm ^{238}U provavelmente deve-se ao fato de que o Ra^{2+} é um cátion maior (1,4 Å), em relação ao U^{+4} (1,04 Å), sendo metaestável na estrutura de minerais como uraninita e coffinita e, aparentemente, o dano da radiação causado pelo recuo de um átomo quando de seu decaimento α permite a maior mobilidade dos filhos e maior difusão do Ra^{2+} em estado sólido (Iyengar, 1990).

O tório é um elemento metálico radioativo, pertence à família dos actínídeos e ocorre na natureza como cátion tetravalente e usualmente é constituinte traço em soluções sólidas em minerais fosfatados, óxidos e silicatos, e, ainda, em argilas e colóides do solo. Como elemento maior, ocorre em poucos e raros minerais como a torianita (ThO_2 , usado em refratários) e a torita (ThSiO_4), o primeiro isomórfico com o urânio e o seguinte é isomórfico com o zircão. Por esta razão, uma grande parte das ocorrências naturais de tório são encontradas incorporadas à estrutura do zircão (Langmuir & Herman, 1980). A principal fonte de tório na natureza é a monazita ($\text{Ce, La, Y, Th})\text{PO}_4$ a qual contém de 3 a 9%, podendo chegar até 20% de ThO_2 e minerais ígneos de UO_2 podem formar uma solução sólida completa com ThO_2 (Rogers & Adams, 1969). Os minerais hospedeiros de tório, em sua maioria, são altamente refratários ao intemperismo, de maneira que esse elemento foi considerado por muito tempo como imóvel e bastante insolúvel nas águas naturais, como atestam dados da concentração de tório nestes ambientes, onde é encontrado em baixas concentrações ou nem ocorre. Ao contrário do U, o Th é solubilizado somente sobre condições muito especiais de pH (> 3) e na presença de agentes complexantes

(Langmuir & Herman, 1980). A mobilidade desses elementos não é controlada apenas por complexos solúveis, mas também por estruturas sólidas, tais como minerais transformados ou neoformados, amorfos ou coloidal, incluindo oxi-hidróxidos e óxidos de ferro (Short et al., 1989).

O ^{40}K (meia-vida de $1,15 \times 10^{10}$ anos) é o isótopo radioativo do potássio de ocorrência natural e constitui cerca de 0,012% do total de potássio presente na natureza. Aproximadamente, 89% dos átomos de ^{40}K decaem por emissão de uma partícula β^- para formar átomos de ^{40}Ca , enquanto que os 11% restantes desintegram-se por captura eletrônica para formar átomos de ^{40}Ar , com emissão de fóton gama de energia 1,46 MeV. Desde que não ocorra separação de isótopos de potássio no ambiente natural, o fluxo de radiação gerado pelo ^{40}K no volume da rocha está na proporção direta da quantidade de potássio presente na rocha (Hiodo, 1989). O elemento ocorre na água do mar e em vários minerais como a silvita (KCl), carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e carnita ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Outros exemplos de minerais que possuem o potássio em sua composição são o salitre, a polialita, a alunita, a carnotita, a apofilita, a muscovita, a flogopita, a biotita, a lepidolita, o microclínio, o ortoclásio e a leucita, sendo alguns destes importantes como formadores de rochas (Duarte, 2002).

O termo metal pesado, não possui definição única, sendo definidos como elementos químicos metálicos, com densidade superior a 5g/cm^3 ou número atômico maior que 20 (Lima, 2000). Segundo a classificação periódica dos elementos, o arsênio e o polônio, são considerados semimetais, e o selênio, como não metal, mas ambos são metais pesados. Portanto a expressão engloba metais, semimetais e não metais e os mais importantes e abundantes são: Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Sb, Sn, Pb, V e Zn. Esses elementos são considerados como metais traços, ou seja, indicam uma abundância natural menor que 0,1 % (1000 ppm) na Crosta Terrestre. A toxidez dos metais pesados para as plantas e eventualmente para o animal tem duas causas: a própria natureza e o homem (antrópica). Nos dois casos, há somente um motivo para que a toxidez se manifeste, o aumento da disponibilidade do elemento para o solo. A classificação de fontes antropogênicas não deve ser entendida como indicadora de que os elementos sejam originalmente “estranhos” ao ambiente, pois, os solos possuem uma proporção maior ou

menor desses elementos, dependendo do material de origem e do processo de formação dos solos.

Fertilizantes são usados na agricultura, particularmente nas regiões tropicais, onde a remoção dos nutrientes do solo é mais intensa. Radionuclídeos estão presentes em rochas fosfáticas e, conseqüentemente, em fertilizantes. De acordo com vários autores (Menzel, 1968; Pfister et al., 1976; Ring, 1977; Guimond, 1978; Mortvedt, 1986) a presença de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K , entre outros elementos gerados pelo decaimento radioativo em fertilizantes de rochas fosfáticas, pode levar a uma redistribuição destes no meio ambiente pela atividade agrícola e com isso aumentar a radiação gama natural emitida pelos solos. Do ponto de vista ambiental, outro grave problema gerado pelo uso de fertilizantes em solos é o aumento da concentração de metais pesados (Cr, Cu, Zn, Ni, Cd e Pb) nesses solos, podendo ser tóxicos quando presentes em alta concentração e, essa toxidez não pode ser controlada por fatores biológicos, ou seja, estes elementos não podem ser degradados naturalmente, permanecendo no meio por tempo indeterminado (Malavolta, 1994). Mirlean et al. (2001) ainda indicaram que os fertilizantes fosfatados possuem elevada concentração de flúor total extraível e solúvel em água e que a sua produção e utilização podem ser possíveis fontes de contaminação dos solos e das águas subterrâneas e superficiais. Assim, radionuclídeos, metais pesados e flúor poderiam estar disponíveis para plantas, especialmente em solos ácidos adubados (Kponblekou & Tabatabai, 1994), com possíveis transferências desses elementos para cadeias alimentares humanas (Camelo et al., 1997).

A bacia do Rio Corumbataí está localizada na região central do estado de São Paulo, possui uma área de aproximadamente 1710 Km² e tem sido alvo de investigações sobre o comportamento geoquímico dos radionuclídeos. Conceição & Bonotto (2000) observaram uma correlação elevada do urânio com o fosfato ($r = 0,84$), vazão com o fosfato ($r = 0,94$) e vazão com o urânio ($r = 0,96$), sugerindo que o Rio Corumbataí deve estar recebendo através da erosão laminar, grande quantidade de radionuclídeos provenientes da agricultura (que estão incorporados aos fertilizantes fosfatados), pois, os solos na bacia do Rio Corumbataí são ácidos e possuem pouca matéria orgânica. Conceição & Bonotto (2003) sugerem que até 43 % do urânio dissolvido nas águas do Rio Corumbataí (no período de chuva), em Santa Terezinha, provém de fertilizantes utilizados na agricultura, e como o comportamento do fosfato está relacionado com o do urânio, em épocas de chuva, pode-se

sugerir que também há uma entrada antropogênica de fosfato, devido à agricultura, de cerca de 43 %. Conceição & Bonotto (2002 a) indicam que a falta de tratamento para o esgoto doméstico, principalmente na cidade de Rio Claro, a exploração mineral de calcários e a intensa atividade agrícola (através da cana-de-açúcar) no trecho entre Rio Claro e Piracicaba pioraram a qualidade de água e intensificam o processo de eutrofização no Rio Corumbataí.

1.1 - BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar o comportamento geoquímico dos radionuclídeos (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K), metais pesados (Cr, Cu, Zn, Ni, Cd e Pb) e flúor em solos na bacia do Rio Corumbataí, tendo em vista a possibilidade de estar ocorrendo anomalias geradas pelo uso contínuo de fertilizantes nos cultivos de cana-de-açúcar e por seus resíduos industriais. Para subsidiar o reconhecimento do sistema como um todo foi necessário:

- Determinar a radioatividade nas rochas sedimentares e solos superficiais da bacia do Rio Corumbataí;

- Enfocar o comportamento geoquímico dos radionuclídeos, metais pesados e flúor migrável em rochas fosfáticas e seus produtos industriais e fertilizantes e corretivos agrícolas utilizados na Bacia do Rio Corumbataí;

- Avaliar o comportamento geoquímico dos radionuclídeos, metais pesados e flúor migrável em perfis de solos e nas plantações de cana-de-açúcar, com o propósito de determinar a mobilidade desses elementos de um horizonte para outro, fator que pode estar promovendo modificações significativas na condição de equilíbrio entre a transferências desses elementos dos solos para as plantações de cana-de-açúcar e, conseqüentemente, nas cadeias alimentares humanas através do consumo de açúcar.

2 - ASPECTOS GERAIS DAS ÁREAS DE AMOSTRAGEM

2.1 - BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

2.1.1 - Localização e vias de acesso

A bacia do Rio Corumbataí está localizada na primeira Zona Hidrográfica (desde a parte superior do Rio Tiête até a barragem de Barra Bonita), sendo que esta é uma das oito zonas que constitui o zoneamento hidrográfico do Estado de São Paulo (Palma-Silva, 1999). A bacia do Rio Corumbataí (e seus tributários Ribeirão Claro, Rio Passa Cinco e Rio das Cabeças) possui uma área de aproximadamente 1710 km² (Fig. 2.1), situando-se na porção centro-leste do Estado de São Paulo, estando a mesma compreendida pelos paralelos 22°05' e 22°40' de latitude sul e meridianos 47°55' e 47°30' a oeste do Greenwich. A área abrange os municípios e distritos de Rio Claro, Ajapi, Ipeúna, Santa Gertrudes, Analândia, Itirapina, Ferraz, Itapé, Charqueada e Corumbataí. Rio Claro, a maior destas cidades, situa-se a cerca de 170 km a noroeste de São Paulo, com acesso através da rodovia Washington Luiz (SP-310) e sistema Anhanguera-Bandeirantes e pela rede ferroviária FEPASA.

A área está situada em duas Áreas de Proteção Ambiental (APA), sendo que esta categoria de Unidade de Conservação Ambiental foi constituída pela Lei Federal 6.902 de 27/04/1981. A APA Corumbataí foi criada pelo Decreto Estadual nº 20.960 de 08/06/83, fundamentado na Lei Federal 6.930/81 e engloba 3 perímetros urbanos - Corumbataí, Botucatu e Tejuapá. A APA das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba e Juqueri-Mirim, abreviadamente, APA Piracicaba, foi instituída pelo Decreto Estadual nº 26.882 de 11/03/1987, reiterado pela Lei Estadual nº 7.438 de 16/07/1991, com o objetivo de proteger áreas de cabeceiras e afluentes de alto curso da Bacia Hidrográfica do Rio Piracicaba. A APA Piracicaba apresenta dois perímetros. A Área I envolve o setor do alto curso da Bacia do Rio Corumbataí, que faz parte da Bacia do Rio Piracicaba, sobrepondo-se, geralmente a APA Corumbataí na região de estudo (Zaine & Perinotto, 1996).

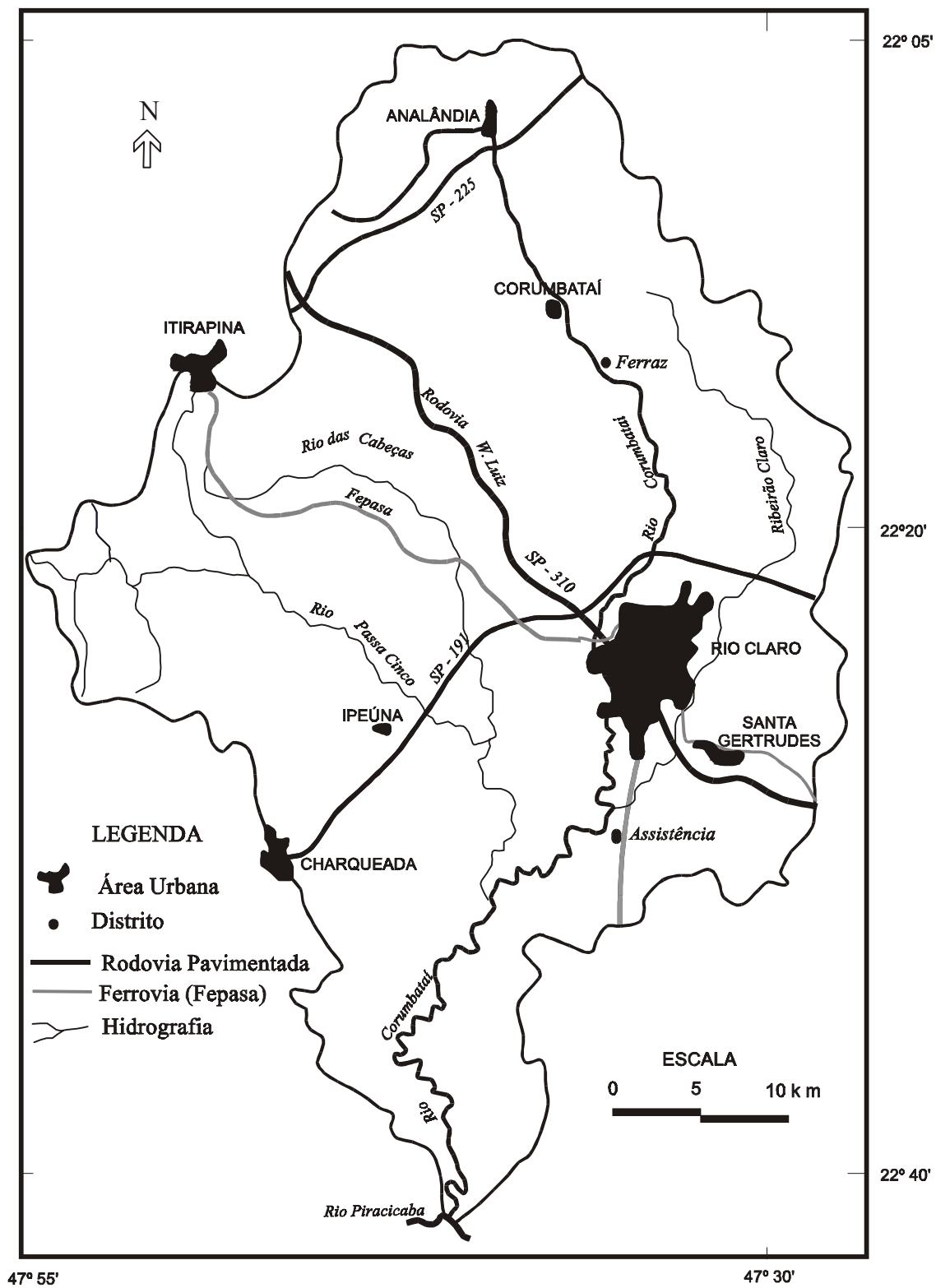


Fig. 2.1 - Localização da bacia do Rio Corumbataí, com sedes de municípios e distritos.

2.1.2 - Aspectos geomorfológicos

A área faz parte da Depressão Periférica Paulista (Fig. 2.2), descrita por Penteado (1976) como faixa erosiva deprimida entre escarpas mais avançadas da zona de cuestras, que delimitam a borda oriental dos derrames basálticos e Planalto Cristalino, que em determinado período geológico sofreu processos de aplainamento, resultando em uma superfície de erosão. Almeida (1974) descreveu a Depressão Periférica Paulista em 3 zonas distintas: Médio Tiête, Paranapanema e Mogi-Guaçu, sendo que a bacia do Rio Corumbataí pertence à primeira zona. O desnível apresentado pela bacia do Rio Corumbataí em relação aos primeiros alinhamentos das escarpas areníticas-basálticas, limiares ao norte e oeste, está entre 200 e 300 m. Colinas tabuliformes de vertentes suavemente convexas e patamares de fraca inclinação, dispostos entre 550 e 650 metros, são os principais representantes do relevo da área (Penteado, 1976).

As cuestras caracterizam-se morfologicamente por apresentarem um relevo escarpado nos limites com a Depressão Periférica, seguido de uma sucessão de grandes plataformas estruturais de relevo suavizado, inclinadas para o interior em direção à calha do Rio Paraná. Essas feições são denominadas de escarpas e reverso de cuestras (Penteado, 1968). Na área existem morros testemunhos, algumas áreas de várzeas de planícies aluvionares, morros e morrotes que acompanham o rebordo das cuestras de configuração muito frágil.

A carta de declividade pode representar quantitativamente o comportamento espacial do relevo, tendo as mais diversas aplicações, especialmente nas áreas de geomorfologia, hidrologia, engenharia, atividades militares e planejamento territorial. Koffler (1994) estudou a carta de declividade da bacia do Rio Corumbataí, sendo que a classe A (2 % de declividade) possui 6,1 % da área dessa bacia, a classe B (2 a 5 % de declividade) possui 17 % de área, a classe C (5 a 10 % de declividade) possui 34,2 % de área, a classe D (10 a 20 % de declividade) possui 33,2 % de área, a classe E (20 a 45 % de declividade) possui 8,4 % de área e a classe F (≥ 45 % de declividade) possui 1,1 % de área.

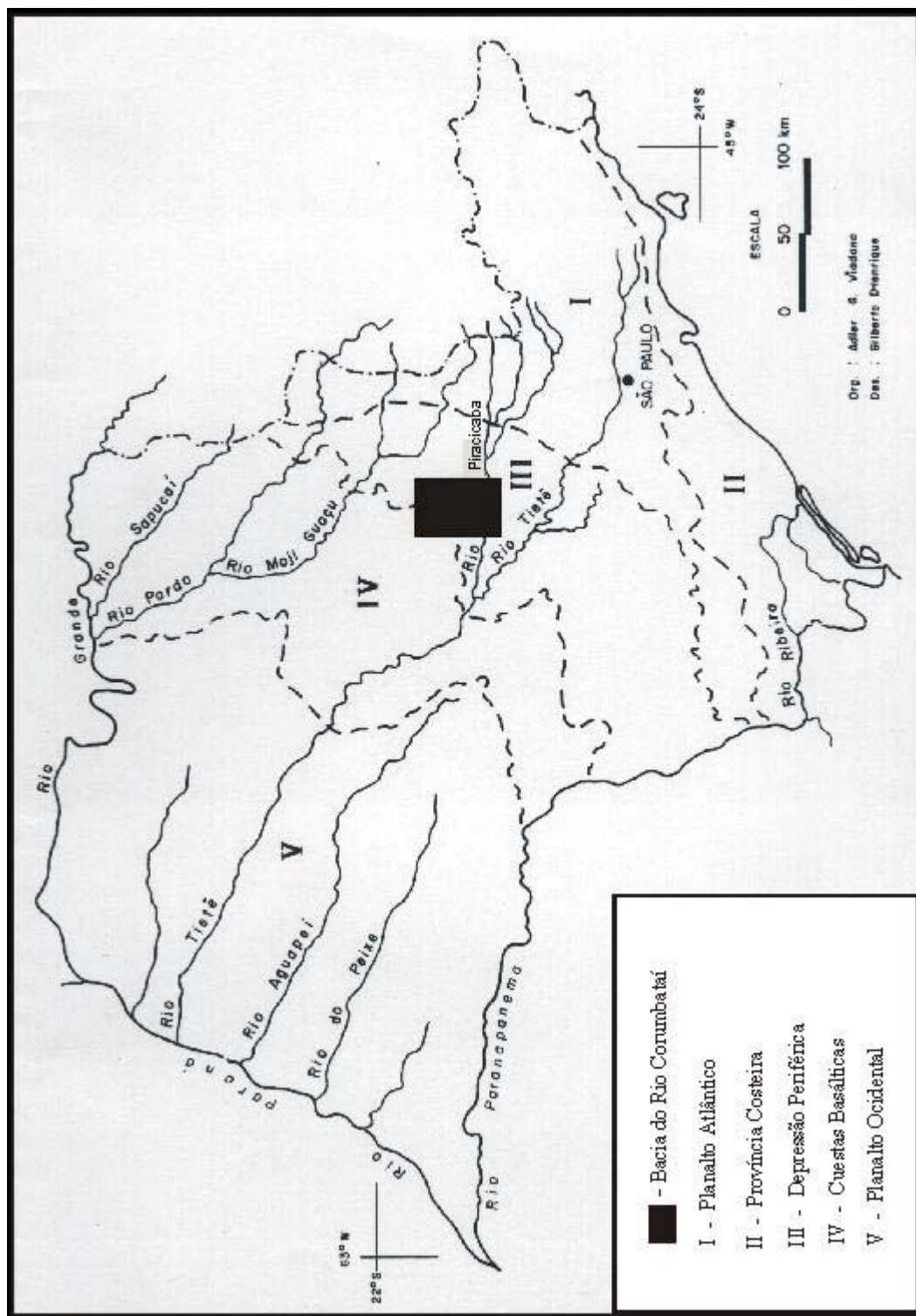


Fig. 2.2 – Divisão geomorfológica do Estado de São Paulo (Almeida, 1974) com ênfase na Bacia do Rio Corumbataí.

2.1.3 - Hidrografia, pluviometria e vegetação

A área é drenada pelo Rio Corumbataí, sendo os principais afluentes o Rio Passa Cinco pela margem direita, e Ribeirão Claro na margem esquerda, com suas águas somando-se e afluindo para o Rio Piracicaba. O Ribeirão Claro nasce no município de Corumbataí, com orientação NW-SE e corta o setor leste da área urbana de Rio Claro no sentido NNE-SSW, indo desaguar no Rio Corumbataí na Usina da CESP, poucos quilômetros de Rio Claro. O Rio Passa Cinco nasce nas proximidades de Itaqueri da Serra, um distrito de Itirapina. O Rio das Cabeças é o principal afluente de Rio Passa Cinco, e apresenta cachoeiras, quedas e corredeiras em vários trechos.

O Rio Corumbataí possui padrão meandrante e fundo de vale relativamente plano, com sedimentos atuais derivados de processos fluviais, pluviais e antrópicos. No alto curso é encachoeirado e ocorre em vales estreitos e profundos. Segundo Almeida (1964), o Rio Corumbataí surgiu tardiamente no cenário da evolução geomorfológica desta região, pois é o único da Depressão Periférica a percorrer aproximadamente 100 km no sentido norte-sul. O Rio Corumbataí possui uma extensão de aproximadamente 120 km, tendo suas nascentes na Serra de Santana, a cerca de 800 m de altitude e desaguando no Rio Piracicaba, na cidade de Piracicaba, na cota 470 m.

De acordo com Conceição (2000), a vazão média mensal entre os anos de 1973 e 1999 no Rio Corumbataí é de 25,92 m³/s com a vazão média mensal máxima de 168 m³/s registrada no mês fevereiro de 1995 e vazão média mensal mínima de 6 m³/s registrada no mês de setembro de 1994. Conceição & Bonotto (2002 b) utilizaram a vazão média geral de 25,92 m³/s para o estabelecimento de um "coeficiente histórico" da diferença da média de cada mês relativamente a essa média, obtendo que nos meses de dezembro, janeiro, fevereiro e março as vazões médias mensais são superiores à média geral. No mês de abril as médias são praticamente iguais e no restante do ano a vazão média mensal do Rio Corumbataí é menor que a média geral.

O clima da área é do tipo Aw (classificação de Köppen de 1928), ou seja, clima tropical chuvoso, com chuvas no verão e inverno seco (Inácio & Santos, 1988) e a temperatura média mensal em quase todos os meses do ano é superior a 18°C, sendo que o mês mais quente ultrapassa os 22°C, enquanto que a precipitação do mês mais chuvoso é

dez vezes superior a do mês mais seco. A área é controlada por massas tropicais e equatoriais que predominam em mais de 50 % do ano, sendo que os ventos dominantes são provenientes dos quadrantes S e SE (Monteiro, 1973). Quanto à distribuição anual de chuvas, o regime é tropical com duas estações bem definidas: de abril a setembro, ocorre o período seco com índices pluviométricos médios de 30 a 90 mm por mês e, de outubro a março, ocorre o período úmido, com índices pluviométricos médios de 120 a 260 mm por mês. As alturas médias mensais de chuva desde 1978 até 1999 fornecem uma quantidade de 1505,00 mm de chuva por ano (Conceição, 2002 b). Bonotto & Mancini (1992) citam que para a região há de 55 a 65 dias de chuva por ano.

Na área estudada, a mata tropical latifoliada serviu como cobertura vegetal original dos espigões, predominando a mata galeria ao longo dos cursos d'água, onde ainda se faz presente em alguns locais. Atribui-se o desaparecimento da mata à implantação da cafeicultura e instalação de numerosas serrarias no século passado, com o objetivo de suprir as necessidades das olarias e máquinas a vapor; a vegetação natural cedeu lugar ao reflorestamento por eucalipto e as pastagens, estando ainda presente o cerrado (Troppmair, 1978). Atualmente, após a ação antrópica que modificou quase toda a vegetação natural da região, a monocultura de cana-de-açúcar e subordinadamente a pecuária, definem a paisagem da região. O levantamento feito pelo CEAPLA (2002) mostra o uso diversificado do solo nos municípios da bacia do Rio Corumbataí, onde se pode incluir a cana-de-açúcar (55 %), pastagem (28 %), silvicultura (5 %), mata (3 %), fruticultura (2 %), cerrado (1 %), áreas urbanas (4 %) e outras (2 %) (Fig. 2.3). O conjunto da paisagem vegetal revela superfícies ocupadas por campos sujos e cerrados ou degradadas por queimadas e sustentados por solos empobrecidos em nutrientes orgânicos. As várzeas locais são ocupadas pelas gramíneas e a presença de matas galerias em alguns locais.

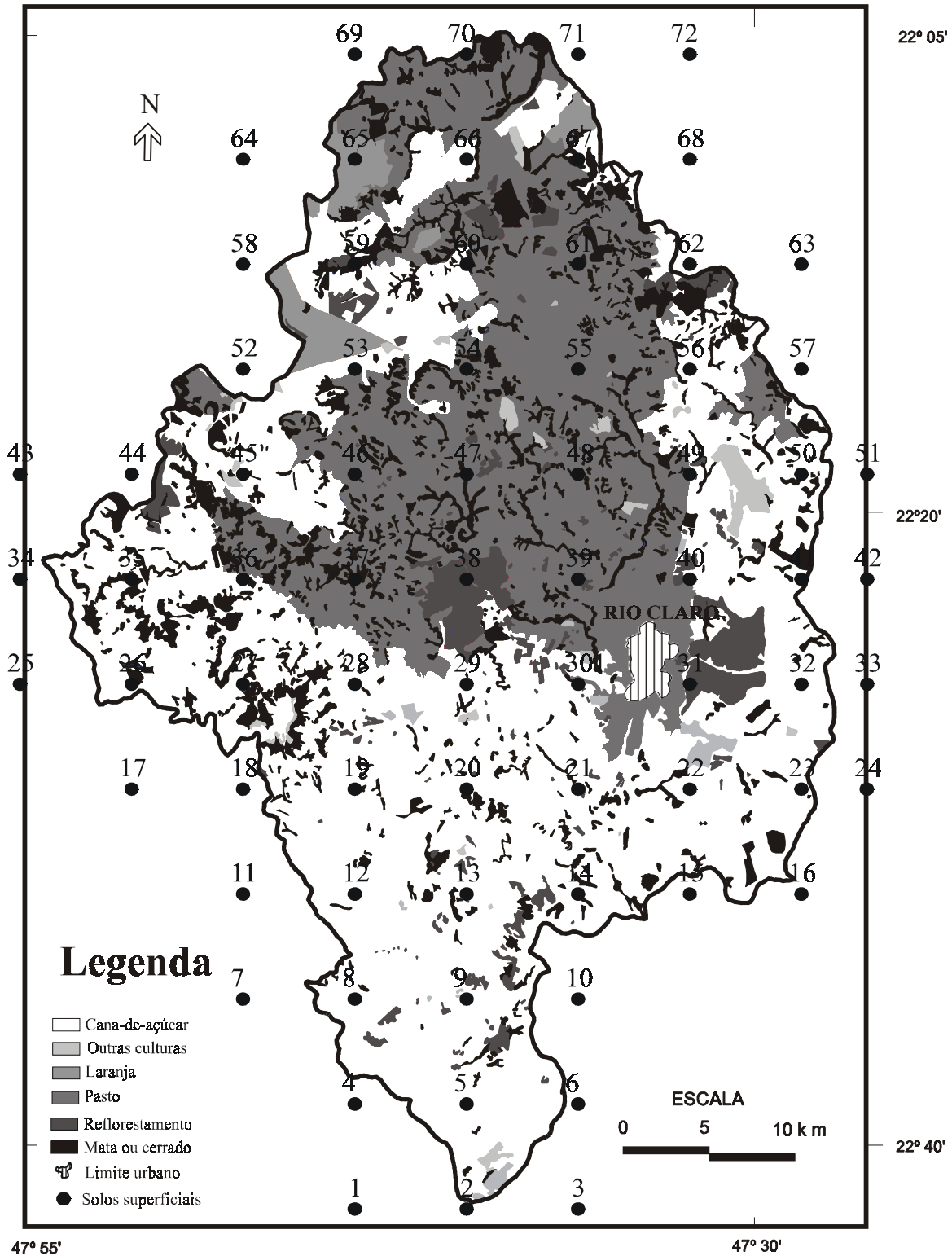


Fig. 2.3 - Mapa de vegetação e uso da terra no ano 2000 (CEAPLA, 2002) e pontos de coleta de solos superficiais na bacia do Rio Corumbataí.

2.1.4 - Geologia regional

A geologia da região é exclusivamente formada por rochas sedimentares e ígneas da Bacia do Paraná que possui um formato alongado na direção NNE-SSW (1750 km de comprimento, com uma largura média de 900 km), cobrindo cerca de 1.700.000 km² e com 1.000.000 km² localizam-se em território brasileiro (França & Potter, 1988). Esta bacia desenvolveu-se, em sua totalidade, sobre crosta continental, compreendendo uma bacia intracratônica simétrica preenchida com quase 5.000.000 m³ de sedimentos basicamente siliciclásticos e rochas vulcânicas (cretáceas), que constituem o mais volumoso derrame de lavas sobre crosta continental da Terra, cujas idades variam desde o Ordoviciano até o Cretáceo (Zalan, 1990). O conjunto de rochas da Bacia do Paraná depositou-se em diferentes ambientes tectônicos, gerados pela dinâmica de placas durante a evolução do Gondwana no tempo geológico (Zalan *et al.*, 1987).

A área de estudo situa-se na borda nordeste dessa bacia e a Estratigrafia da área é composta pelas unidades apresentadas na Tab. 2.1 e Fig. 2.4.

ERA CENOZÓICA (65 – 2 Ma)	Depósitos recentes Formação Rio Claro (Terciário – Quaternário: ~ 30 – 2 Ma)
ERA MESOZÓICA (225 – 65 Ma)	Grupo Bauru Formação Itaqueri (Cretáceo ~ 90 – 75 Ma) Grupo São Bento Formação Serra Geral e intrusivas básicas associadas (Jurássico – Cretáceo Inferior: ~ 160 – 100 Ma) Formação Botucatu (Jurássico: ~ 190 – 160 Ma) Formação Pirambóia (Triássico: ~ 225 – 200 Ma)
ERA PALEOZÓICA (300 – 225 Ma)	Grupo Passa Dois Formação Corumbataí (~ 240 – 230 Ma) Formação Irati (~ 250 Ma) Grupo Tubarão Formação Tatuí (Permiano Médio: ~ 260 Ma) Subgrupo Itararé (Carbonífero Superior – Permiano Inferior: ~ 300 – 270 Ma)

*Ma = milhões de anos.

** Os valores das idades são aproximados e, na maioria, estão indicados pela média.

Tabela 2.1 – Coluna Estratigráfica simplificada da área drenada pela Bacia do Rio Corumbataí (Zaine & Perinotto, 1996).

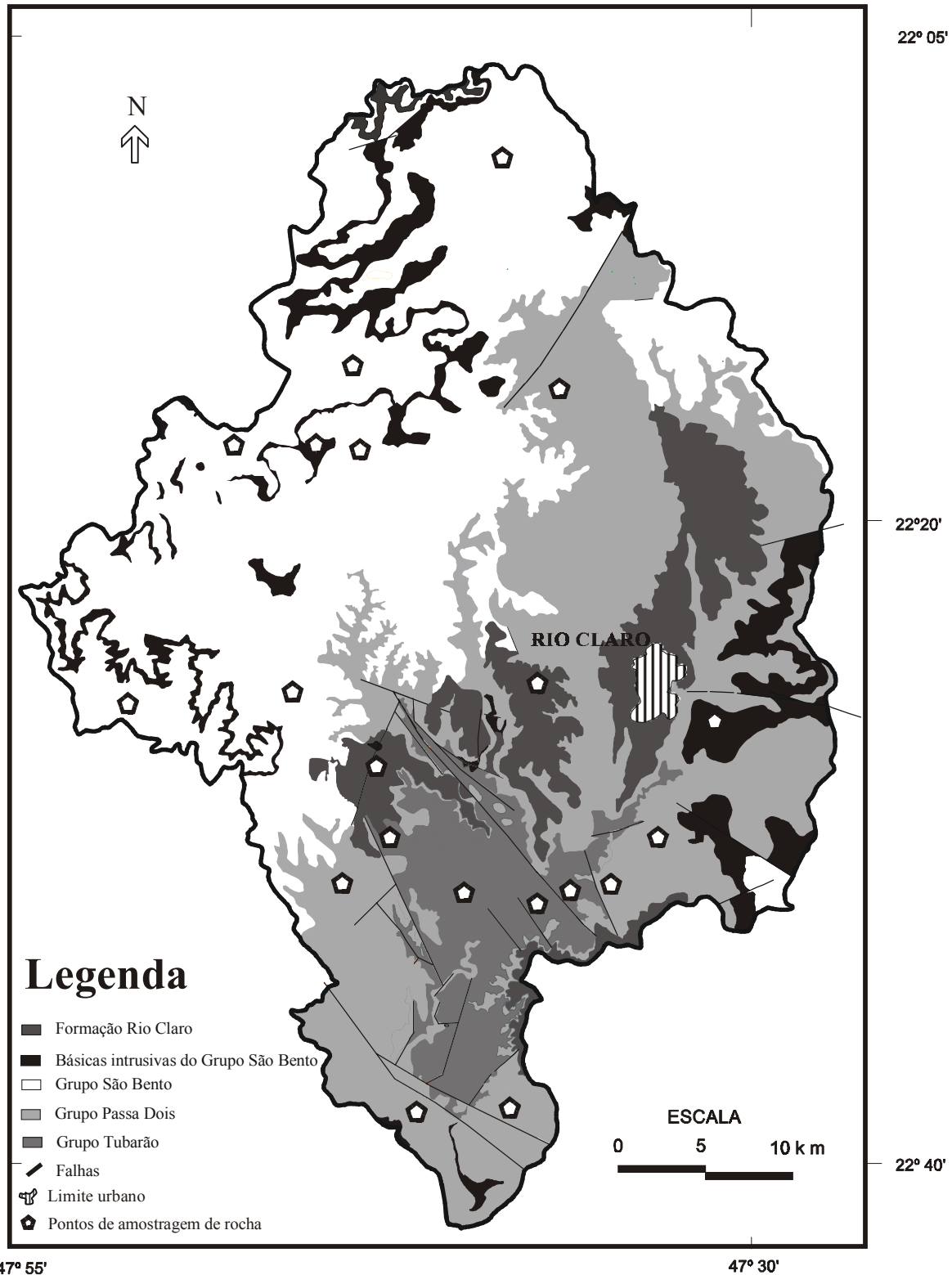


Fig. 2.4 - Mapa geológico da bacia do Rio Corumbataí (CEAPLA, 2002) e pontos de amostragem de rochas na bacia do Rio Corumbataí.

O Subgrupo Itararé é constituído por arenitos, feldspáticos ou arcoseanos, que exibem estruturas sedimentares singenéticas como marcas onduladas, marcas de sola e estratificação cruzada e gradacional (Soares, 1972). Ocorrem principalmente na porção inferior siltitos e argilitos maciços ou estratificados, como também ritmitos, diamictitos, varvitos com seixos pingados, intercalados com siltitos e arenitos maciços ou com estratificações cruzadas e marcas onduladas (Landim & Gama Jr., 1980). Soares & Landim (1973) sugerem para o Subgrupo Itararé um modelo glacial continental, com ingressões marinhas ao sul, devido à evidência como a presença de tilitos, existência de corpos alongados por influência glacial (“drumlin” e “esker”), cores avermelhadas indicando oxidação subaérea, evidências de erosão e bom arredondamento dos grãos de quartzo.

A Formação Tatuí é constituída de siltitos de cor marrom-arroxeadada, avermelhada, amarelo-esverdeadas, cinza-esverdeadas e verdes, freqüentemente intercalados com corpos de arenitos finos maciços, com pequenas concreções (IPT, 1981). Tanto o contato basal com o Subgrupo Itararé, como o contato de topo com o Membro Taquaral da Formação Irati, apresenta relações de discordância erosiva. No topo esta discordância é evidenciada pela presença de conglomerados com seixos de sílex, arredondados e subangulares, com espessuras de até 15cm, denominada fácies Ibicatu (IPT, 1981). Stevaux et al. (1986) acrescentam que os ambientes deposicionais da Formação Tatuí variam de leque aluvial do tipo *fan* delta até depósitos plataformais que constituem a litologia típica dessa formação e que a Fácies Ibicatu é produto de levantamentos tectônicos locais, e revelam processos de alta energia e fluxo de alta densidade.

Barbosa & Gomes (1958) dividiram a Formação Irati em Membro Taquaral (inferior) e Membro Assistência (superior), sendo o contato entre eles concordante. O Membro Taquaral é constituído de argilitos, folhelhos cinza escuro a cinza claro e siltitos cinza, com espessura máxima de 10 metros em São Paulo (IPT, 1981). O Membro Assistência é composto por folhelhos pretos pirobetuminosos e piritosos, bancos ou camadas de calcários parcialmente dolomitizados e dolomitos, com estratificação plano-paralela, muito regular, rítmica, com alternância de carbonato e folhelho (IPT, 1981). Com base nas características litológicas e sedimentares, Schneider et al. (1974) sugerem para o Membro Taquaral um ambiente de deposição marinho (de águas calmas abaixo do nível de ação das ondas), e para o Membro Assistência deposição em ambiente marinho de águas

rasas. A deposição de folhelhos pirobetuminosos, associados a calcários, está relacionada a restrições da bacia. O contato com a Formação Corumbataí é concordante (Schneider et al., 1974).

Landim (1970) utilizou Formação Corumbataí para designar sedimentos essencialmente argilosos de coloração arroxeadada ou avermelhada, com intercalações de lentes de arenito muito fino, aflorantes no vale do Rio Corumbataí. Na base da Formação Corumbataí ocorrem predominantemente siltitos maciços de cor cinza a roxo-acinzentada. Segue-se a este pacote uma sucessão de camadas siltosas intercaladas ritmicamente com lâminas ou estratos argilosos, arenitos sílticos e arenitos finos (não apresentam grande continuidade vertical e lateral). Gama Jr (1974) propôs um modelo de sedimentação no qual a Formação Corumbataí constituiria uma planície de maré, relacionando a um sistema deltáico. Seu contato superior com a Formação Pirambóia se dá por discordância erosiva (Soares & Landim, 1973).

Segundo Soares & Landim (1973) a Formação Pirambóia corresponde a um ciclo fluvial formado predominantemente por pacotes de arenito com granulação média a fina, de coloração avermelhada, silto-argilosos, com seleção pobre e estratificação cruzada, sucedidos por pacotes de arenitos de granulação mais fina, mais silto-argilosos, com camadas de folhelho e arenitos com acamamento plano-paralelo (Soares, 1973). Petri & Fúlfaro (1983) sugerem que os sedimentos tenham se depositado em canais fluviais do tipo meandranes e em planícies de transbordamento. Seu contato superior com a Formação Botucatu pode passar por mudança litológica, mais ou menos gradual, ou manifesta-se por discordância erosiva (IPT, 1981).

A Formação Botucatu representa os diversos tipos de sub-ambientes de um grande deserto climático de aridez crescente que ocorreu durante o Mesozóico (IPT, 1981). Dominou neste ciclo a sedimentação eólica de areias com granulação fina e muito fina, produzindo corpos de arenitos com boa seleção em grandes cunhas, com estratificação cruzada planar tangencial. Localmente incluem-se lamitos, siltitos e arenitos lamíticos, representando a fácies lacustre desta formação. São comuns em certas áreas clásticas grossas, constituindo depósitos de rios temporários de bordo de deserto (Schneider et al., 1974). O contato superior com a Formação Serra Geral faz-se por interdigitação, recobrando-se os arenitos pelos derrames basálticos (IPT, 1981).

A Formação Serra Geral petrograficamente apresenta toda uma completa suíte de tipos litológicos, desde basaltos até rochas ácidas (riolítico). O vulcanismo basáltico é o mais extenso, localizando-se ao longo de toda a área da Bacia do Paraná. Tal associação corresponde a um vulcanismo Mesozóico de bacia intracratônica (Schneider et al., 1974). Esta formação é recoberta em discordância erosiva pelas formações do Grupo Bauru ou Depósitos Cenozóicos (Fúlfaro & Suguio, 1968).

O Grupo Bauru é composto por duas formações: Formação Marília (superior) e Formação Itaqueri (inferior), sendo que apenas a Formação Itaqueri aflora no alto da Serra de Itaqueri, a oeste-nordeste da cidade de Ipeúna. A Formação Itaqueri é constituída por membros alternados de arenitos (de granulação variada) com cimento argiloso, folhelhos e conglomerados. A Formação Itaqueri indica, para sua sedimentação, um sistema de leques aluviais, representando um ambiente de alta energia, sendo ainda sugeridas condições de um clima árido a semi-árido para a época de deposição (Zaine, 1994).

A Formação Rio Claro é constituída de arenitos arcoseanos mal consolidados e mal classificados, arenitos conglomeráticos e argilitos dispostos em níveis topográficos entalhados por superfícies de erosão (Schneider et al., 1974). Distinguem-se duas seqüências principais: sucessão de estratos arenosos com intercalações de leitos argilosos; sucessão mais argilosa com brechas intraformacionais e lentes arenosas nas margens do paleocanal em posição superior aos depósitos de calha. A Formação Rio Claro é interpretada como tendo sido depositada em condições continentais na sua maioria fluviais em clima semi-árido (Zaine & Perinotto, 1996).

Os depósitos aluviais da Depressão Periférica, de várzeas e terraços, têm uma notável expressão em área ao norte do Rio Tietê. Estes depósitos estão associados aos vales de alguns rios, especialmente aos rios Corumbataí e Piracicaba. Já os depósitos coluviais são dominantes nos interflúvios mais elevados, nos níveis de aplainamento. Zaine (1994) associa estes depósitos a superfícies erosivas, ao soerguimento continental (a partir do Terciário Superior) e as bacias hidrográficas regionais, que estabelecem o nível de base local, a partir de condicionantes litológicos e estruturais.

2.1.5 - Aspectos pedológicos

Para a caracterização dos solos da área, utilizou-se o mapa pedológico feito pelo CEAPLA (2002) (Tab. 2.2 e Fig. 2.6) que organizou levantamento realizado por Oliveira et al. (1981). Contudo houve uma mudança na classificação brasileira de solos e este trabalho já apresenta esse mapa com a nova nomenclatura (EMBRAPA, 1999). Tais tipos de solos se distribuem pelas províncias geomorfológicas da Depressão Periférica Paulista e Cuestas Basálticas (ENGEA, 1989).

Os argissolos vermelho-amarelos da Depressão Periférica são abruptos e não abruptos, com gradiente textural pronunciado entre os horizontes A e B, textura arenosa a média, derivados de arenitos, siltitos e argilitos, com acidez média a alta, com baixa fertilidade natural para agricultura e estão associados a colinas médias. Possui suscetibilidade alta à erosão por ravinas e voçorocas no escoamento superficial concentrado e menor à erosão laminar quando há cobertura vegetal de porte.

Os latossolos vermelho-amarelo da Depressão Periférica são profundos, com textura média, bem drenados, formados a partir de arenitos, com acidez elevada, baixa fertilidade natural para agricultura e estão sempre associados a colinas amplas. Possui suscetibilidade moderada a erosão por ravinas, voçorocas e laminar.

Os neossolos quartzoarenicos da Depressão Periférica são profundas, com fortes e excessivas drenagens, alta permeabilidade, derivadas de arenitos, baixa fertilidade natural e estão associadas a colinas médias. Possui suscetibilidade moderada à erosão por ravinas, voçorocas e laminar.

Os neossolos líticos ou regolíticos da Depressão Periférica são rasos, com textura variável conforme o embasamento, fertilidade variável e estão associados a morrotes e espigões. Possui suscetibilidade alta à erosão por ravinas e voçorocas no escoamento superficial concentrado, menor à erosão laminar quando há cobertura vegetal de porte herbáceo.

Os argissolos vermelhos distróficos das Cuestas Basálticas são moderadamente profundas, argilosas, horizonte B geralmente com estrutura sub-angular e presença de cerosidade, acidez média a baixa, fertilidade moderada a alta, compatíveis ao cultivo de lavouras anuais através de medidas adequadas à sua conservação e estão associados a

encostas não escarpadas e morros testemunhos. Possui suscetibilidade moderada à erosão laminar e ravinas devido a textura argilosa e ocorrência nas porções menos inclinadas das encostas e baixa à erosão por ravinamento.

Os latossolos vermelhos escurosa e latossolos vermelhos distróficos das Cuestas Basálticas são profundos, geralmente friável, permeáveis, argilosos, fertilidade alta a moderada, compatíveis ao cultivo de lavouras anuais através de medidas adequadas de sua conservação, acidez média a baixa, e estão associados a topos e faldas das encostas.

Penteado (1976) menciona a existência de gleissolos cinzas e negros nas várzeas e depressões interfluviais da bacia do Rio Corumbataí.

Tabela 2.2 – Representatividade em área (ha) dos principais solos da Bacia do Rio Corumbataí (Köffler, 1993), já enquadrados na nova classificação brasileira de solos (EMBRAPA, 1999).

SOLOS	ÁREA (ha)	%
Argissolos vermelho-amarelo	73.480	42,9
Latossolo vermelho-amarelo	37.880	22,1
Neossolos Líticos	22.870	13,4
Latossolo vermelho distrófico	11.990	7
Neossolo quartzoarenicos	11.410	6,7
Argissolo vermelho distrófico	4.460	2,6
Latossolo vermelho-escuro	3.160	2
Argissolo vermelho distrófico	3.090	1,9
Gleissolos	1.920	1,1
Aluvial	490	0,3
Total	171.050	100

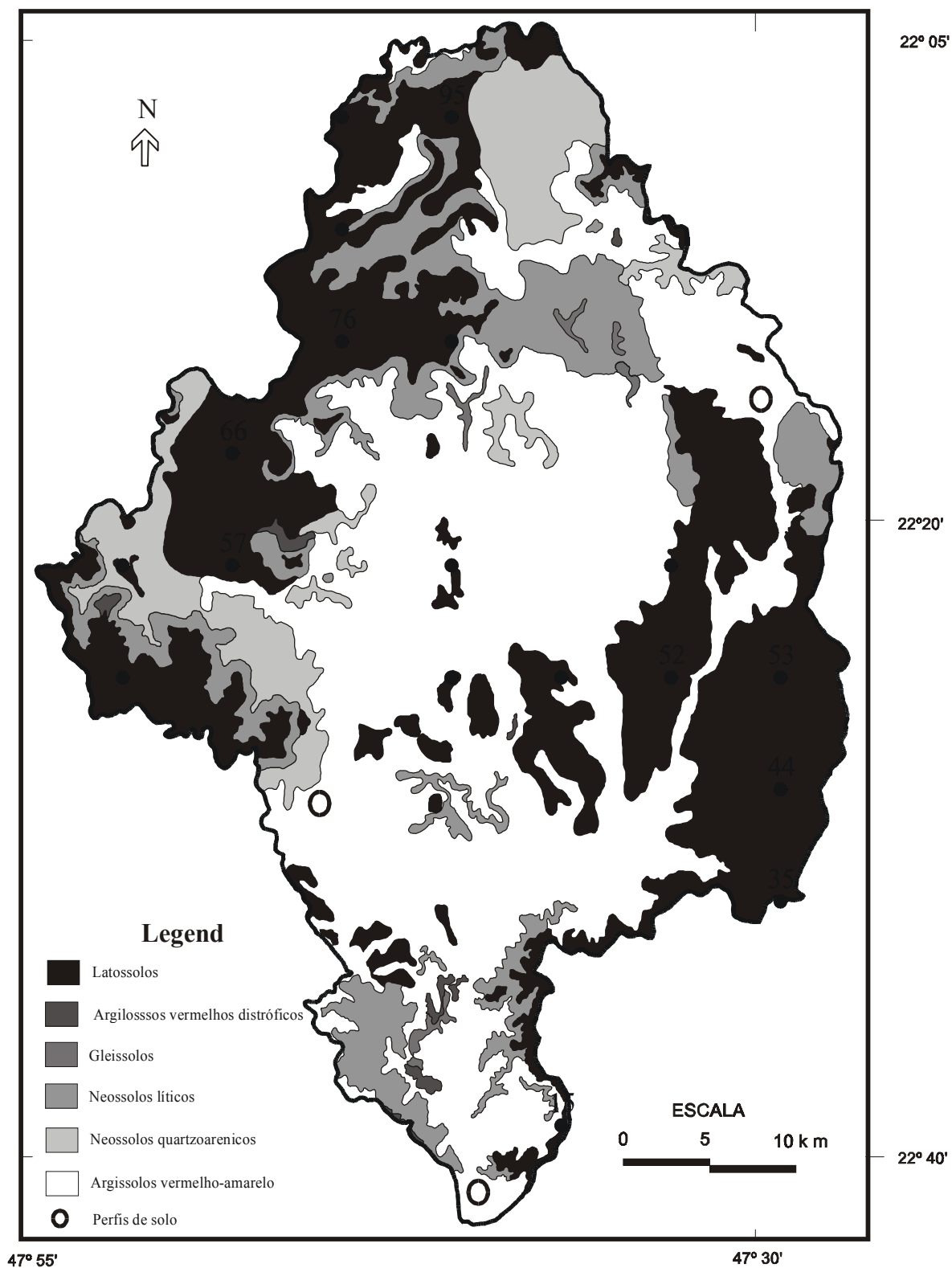


Fig. 2.5 - Mapa pedológico da bacia do Rio Corumbataí (CEAPLA, 2002) e pontos de amostragem dos perfis de solo na bacia do Rio Corumbataí.

2.2 - COMPLEXOS DE TAPIRA E CATALÃO

A produção brasileira de concentrado fosfático, em 2000, foi de 4,5 milhões de toneladas (DNPM, 2001), sendo essa produção maior que a realizada em 1999 (4,3 milhões de toneladas de concentrado), ano em que já houve um crescimento de 2,5% em relação ao ano de 1998 (DNPM, 2000). Minas Gerais, Goiás e São Paulo, produzem 100% da produção doméstica brasileira. Na bacia do Rio Corumbataí existe a aplicação de fertilizantes fosfatados derivados das rochas fosfáticas dos Complexos de Tapira e Catalão, onde através dessa aplicação pode estar havendo um aumento na concentração natural de radionuclídeos, metais pesados e flúor nos solos desta bacia. Assim, também é importante avaliar o comportamento geoquímico desses elementos nestas rochas fosfáticas e seus produtos industriais.

A mina situada no município de Tapira – MG (oeste do estado) pertence ao Vale do Rio Paranaíba e está a aproximadamente 35 km a sudeste da cidade de Araxá (Fig. 2.6). Este complexo de mineração ocupa área de 78.403.000 m², engloba atividades de lavra a céu aberto, beneficiamento do minério, mineroduto e instalações de suporte. Seu principal objetivo é a produção de concentrado fosfático com teor de 35,5% de P₂O₅ a partir do minério com teor de P₂O₅ da ordem de 7,8%. O concentrado produzido se destina ao suprimento do Complexo Industrial de Uberaba para fabricação de fertilizantes, sendo transportado sob a forma de polpa via mineroduto com extensão de aproximadamente 120 km. A capacidade produtiva atual é de 1.580.000 ton/ano de concentrado fosfático.

A mina situada no município de Catalão (sudeste do Estado de Goiás) está a aproximadamente 280 km de Brasília, 20 km a nordeste de Catalão e 10 km a norte da cidade de Ouidor (Fig. 2.6). Este complexo de mineração ocupa área de 26.039.000 m², engloba atividades de lavra a céu aberto, beneficiamento do minério e instalações de suporte. Seu principal objetivo é a produção de concentrado fosfático com teor de 35,5% de P₂O₅ a partir do minério com teor de P₂O₅ da ordem de 12%. O concentrado produzido se destina ao suprimento do Complexo Industrial de Cubatão para fabricação de fertilizantes, sendo transportado sob a forma de pó levemente úmido através de ferrovia de Catalão até Cubatão. A capacidade produtiva atual é de 1.046.000 ton/ano de concentrado fosfático e de 350.000 ton/ano de superfosfato simples.

O Complexo ultramáfico-carbonatítico de Tapira e o Complexo ultramáfico-alcalino de Catalão são chaminés ultramáficas e estão relacionadas ao evento magmático que afetou a plataforma brasileira, do fim do jurássico ao terciário inferior (Herz, 1977; DNPM, 1984). Ulbrich & Gomes (1981) incluíram esses complexos na província do Alto Parnaíba, sendo esses corpos intrusivos em metassedimentos proterozóicos ao longo da margem sudeste do Cráton do São Francisco, com idade da atividade alcalina variando entre 70 e 128 Ma (Ulbrich & Gomes, 1981). Em Catalão, o embasamento é constituído de rochas pré-cambrianas correspondente ao Grupo Araxá (Barbosa *et al.*, 1970), já em Tapira, as rochas encaixantes pertencem ao Grupo Canastra de idade pré-cambriana (Hasui, 1968). atribuem a atividade alcalina variando entre 70 e 128 milhões de anos para os maciços e ocorrências da faixa de Minas Gerais - Goiás. Imbernon (1993) determinou uma idade de $91,8 \pm 3,3$ Ma (através das flogopitas) para as rochas de Catalão, enquanto as rochas de Tapira, segundo Hasui & Cordani (1968), apresentaram uma idade de 70 milhões de anos (através da biotita), ambas as idades determinadas pelo método K/Ar.

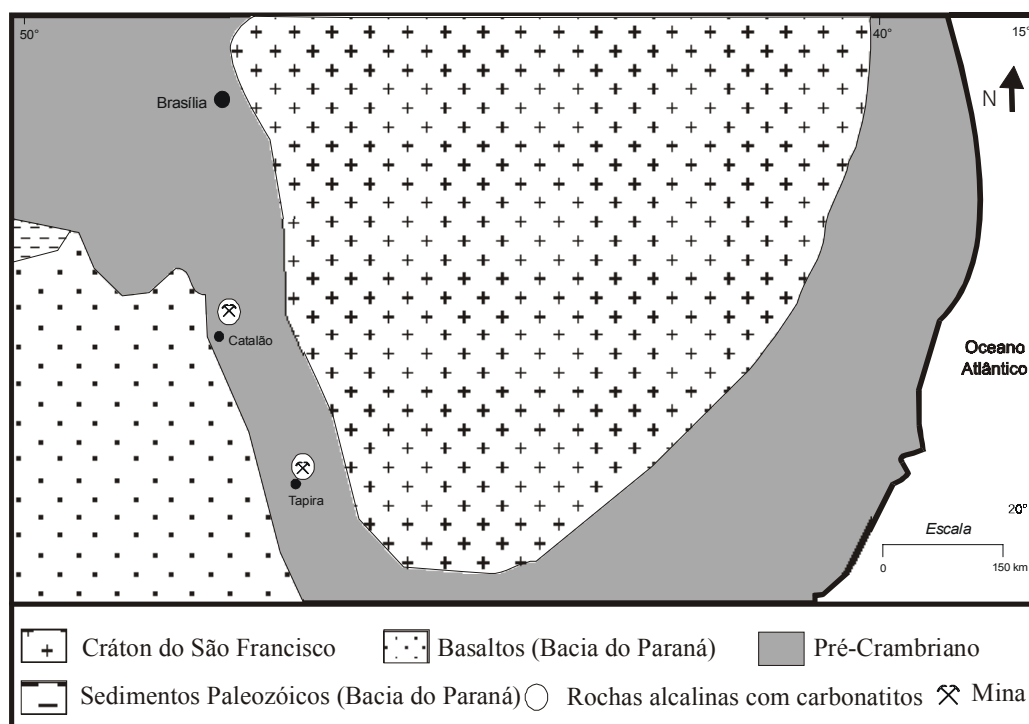


Fig. 2.6 - Mapa de localização dos Complexos de Tapira e Catalão.

3 -AMOSTRAGEM

3.1 - AMOSTRAGEM DE ROCHAS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

As amostras de rochas foram coletadas por toda a área da bacia e selecionadas pela sua representatividade espacial, composição mineralógica e grau de alteração. Foi possível diferenciar as seguintes unidades estratigráficas: Subgrupo Itararé, Formação Tatuí, Formação Irati (Membro Taquaral e Membro Assistência), Formação Corumbataí, Formação Pirambóia, Formação Botucatu, Formação Rio Claro e Formação Serra Geral (Fig. 2.4 e Tabela 3.1). A quantificação dessas amostras é de extrema importância, indicando as concentrações naturais de radionuclídeos (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K), metais pesados (Cr, Cd, Zn, Cu, Ni e Pb), flúor migrável e elementos maiores nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.

As amostras 1 e 2 foram coletadas no Subgrupo Itararé. Por toda a área, pode-se observar uma grande variação faciológica nos depósitos sedimentares desta unidade, com o seu conjunto de rochas sendo representado basicamente, por arenitos finos a médios, diamictitos polimíticos, siltitos laminados micáceos e siltitos maciços e localmente, folhelhos e conglomerados. A amostra 1 foi coletada no Córrego da Covitinga sendo representada por diamictito de coloração avermelhada com grânulos de diferentes tamanhos. A amostra 2 foi coletada próxima ao Rio Corumbataí, sendo representada por um arenito fino a médio, mal selecionado, de coloração branca-rósea, com laminação clino-ascendentes (*ripple drift*).

As amostras 3 e 4 foram coletadas na Formação Tatuí. Basicamente os sedimentos desta formação são constituídos por siltitos avermelhados laminados, siltitos arenosos com concreções aceboladas e arenito grosseiro amarelado (fácies Ibicatu). A amostra 3 localiza-se um pouco acima do Córrego da Covitinga, sendo representado por um siltito arenoso apresentando manchas esbranquiçadas de alteração e nódulos acebolados silicificados podendo ser observado próximo a este ponto um arenito bastante friável com 15 cm de espessura e ótima continuidade lateral (fácies Ibicatu). A amostra 4 foi coletada próxima ao Rio Passa Cinco, sendo um siltito nodular de coloração laranja-avermelhada.

As amostras 5 e 6 foram coletadas na Formação Irati. A amostra 5 foi coletada no Membro Taquaral próximo ao distrito de Assistência, sendo um siltito avermelhado e estratificado, contendo marcas onduladas, observando-se em outras localidades fósseis de *Clarkecaris*, bastante típicos desta unidade. A amostra 6 foi coletada no Membro Assistência no Calcário Vittí no distrito de Assistência, representado por uma seqüência rítmica de folhelhos pretos pirobetuminosos e calcários dolomíticos, com um nítido espessamento das camadas de calcário em direção ao topo. Apresentam estratificação plano paralela e ondulada, sendo facilmente reconhecida pelo seu conteúdo fossilífero, especialmente *Mesossauros*.

As amostras 7, 8, 9 e 10 foram coletadas na Formação Corumbataí. A amostra 7 foi coletada próximo ao Ribeirão Água Vermelha; a amostra 8 foi coletada na estrada Ferraz-Corumbataí no Sítio Santa Amélia; a amostra 9 foi coletada na cidade de Santa Gertrudes; a amostra 10 foi coletada nas proximidades de Santa Terezinha na estrada Piracicaba-Charqueada. Em todos os locais foram observados siltitos arroxeados a amarelados (quando intemperizados), com fraturas concoidais, já empastilhados, podendo ser maciços ou já conter leve laminação plano paralela. Pode-se observar também um fino bandamento composicional definido pela alternância de bandas de material síltico (arroxeados) e arenito muito fino (esverdeado).

As amostras 11, 12, 13 e 14 foram coletadas na Formação Pirambóia. A amostra 11 foi coletada na estrada Ipeúna-Charqueada, próxima a entrada do Bairro Paraisolândia; a amostra 12 foi coletada na rodovia Washington Luis pouco antes da Serra dos Padres; a amostra 13 foi coletada na estrada Analândia-Pirassununga, próxima a Analândia na Mineração CRS; a amostra 14 foi coletada em Ipeúna próximo ao Ribeirão dos Sinos. A Formação Pirambóia nestes pontos é representada por arenitos amarelo-avermelhados de granulação média a fina, silto-argilosos, mal selecionados, com estratificações cruzadas de grande porte.

As amostras 15 e 16 foram coletadas na Formação Botucatu. A amostra 15 foi coletada na Gruta do Fazendão, na Serra de Itaqueri, apresentando neste local uma caverna de arenito com abertura de cerca de 40 m, comprimento em torno de 200 m e salões de até 8 m de altura. A amostra 16 foi coletada na estrada de ferro da Fepasa próximo a Itirapina.

Estes pontos apresentam arenitos com boa seleção, com grande estratificação cruzada planar tangencial.

As amostras 17 e 18 foram coletadas sobre corpos de diabásio. A amostra 17 foi coletada na rodovia Washington Luis na Serra dos Padres na Formação Serra Geral e a amostra 18 foi coletada no Horto Florestal de Rio, encontrando-se nestes dois pontos de coleta diabásios bastante fraturadas, muitas vezes apresentando esfoliação esferoidal.

As amostras 19 e 20 foram coletadas na Formação Rio Claro. A amostra 19 foi coletada na estrada Rio Claro-Ajapi próximo ao Córrego da Cachoeirinha; a amostra 20 foi coletada na estrada velha que liga Rio Claro a Ipeúna, próxima a Serra D'água. As duas localidades apresentam arenitos arcoseanos mal consolidados e mal classificados e arenitos conglomeráticos.

Tabela 3.1 – Amostras de rochas coletadas na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Tipo litológico	Unidades estratigráficas
FM - 1	Diamicrito	Subgrupo Itararé
FM - 2	Arenito	Subgrupo Itararé
FM - 3	Siltito	Formação Tatuí
FM - 4	Siltito	Formação Tatuí
FM - 5	Siltito	Formação Irati (Membro Assistência)
FM - 6	Calcário Dolomítico	Formação Irati (Membro Taquaral)
FM - 7	Siltito	Formação Corumbataí
FM - 8	Siltito	Formação Corumbataí
FM - 9	Siltito	Formação Corumbataí
FM - 10	Siltito	Formação Corumbataí
FM - 11	Arenito	Formação Pirambóia
FM - 12	Arenito	Formação Pirambóia
FM - 13	Arenito	Formação Pirambóia
FM - 14	Arenito	Formação Pirambóia
FM - 15	Arenito	Formação Botucatu
FM - 16	Arenito	Formação Botucatu
FM - 17	Diabásio	Formação Serra Geral
FM - 18	Diabásio	Intrusivas Básicas
FM - 19	Arenito	Formação Rio Claro
FM - 20	Arenito	Formação Rio Claro

3.2 - AMOSTRAGEM DE SOLOS SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

Para a verificação de possíveis contaminações de radionuclídeos (^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K) em solos da bacia do Rio Corumbataí, realizou-se a coleta de 72 amostras de solo superficiais (20 cm) provenientes de toda a bacia e por áreas circundantes. A Tabela 3.2 e a Figura 2.3 apresentam a localização dos pontos de coleta, os possíveis usos e ocupação desses solos.

Tabela 3.2 - Pontos de amostragem de solo na bacia do Rio Corumbataí.

Ponto	Altitude (m)	Coordenadas UTM (km)	Formação	Uso
1	500	7490 - 216	Corumbataí	Cana
2	545	7490 - 222	Corumbataí	Pasto
3	545	7490 - 228	Corumbataí	Cana
4	540	7496 - 216	Pirambóia	Cana
5	480	7496 - 222	Corumbataí	Cana
6	560	7496 - 228	Irati	Cana
7	560	7502 - 210	Pirambóia	Pasto
8	580	7502 - 216	Pirambóia	Cana
9	510	7502 - 222	Corumbataí	Cana
10	640	7502 - 228	Irati	Cana
11	540	7508 - 210	Pirambóia	Pasto
12	610	7508 - 216	Pirambóia	Cana
13	600	7508 - 222	Corumbataí	Cana
14	515	7508 - 228	Itararé	Cana
15	590	7508 - 234	Tatuí	Cana
16	640	7508 - 240	Corumbataí	Cana
17	570	7514 - 204	Pirambóia	Pasto
18	1000	7514 - 210	Botucatu	Pasto
19	600	7514 - 216	Pirambóia	Pasto
20	570	7514 - 222	Corumbataí	Cana
21	590	7514 - 228	Tatuí	Cana
22	550	7514 - 234	Corumbataí	Cana
23	600	7514 - 240	Corumbataí	Cana
24	680	7514 - 246	Corumbataí	Cana
25	890	7520 - 198	Botucatu	Cana
26	970	7520 - 204	Botucatu	Pasto
27	980	7520 - 210	Botucatu	Pasto
28	645	7520 - 216	Pirambóia	Pasto
29	610	7520 - 222	Corumbataí	Eucalipto

30	640	7520 - 228	Rio Claro	Cana
31	630	7520 - 234	Rio Claro	Pasto
32	600	7520 - 240	Corumbataí	Eucalipto
33	720	7520 - 246	Corumbataí	Cana
34	975	7526 - 198	Botucatu	Pasto
35	750	7526 - 204	Pirambóia	Eucalipto
36	690	7526 - 210	Pirambóia	Pasto
37	710	7526 - 216	Pirambóia	Pasto
38	650	7526 - 222	Pirambóia	Pasto
39	610	7526 - 228	Corumbataí	Pasto
40	620	7526 - 234	Corumbataí	Pasto
41	640	7526 - 240	Rio Claro	Cana
42	660	7526 - 246	Corumbataí	Cana
43	810	7532 - 198	Botucatu	Pasto
44	760	7532 - 204	Botucatu	Eucalipto
45	760	7532 - 210	Pirambóia	Pasto
46	680	7532 - 216	Pirambóia	Pasto
47	630	7532 - 222	Pirambóia	Pasto
48	680	7532 - 228	Pirambóia	Pasto
49	620	7532 - 234	Corumbataí	Mata
50	670	7532 - 240	Rio Claro	Cana
51	770	7532 - 246	Corumbataí	Cana
52	790	7538 - 210	Botucatu	Eucalipto
53	870	7538 - 216	Botucatu	Laranja
54	860	7538 - 222	Botucatu	Cana
55	770	7538 - 228	Pirambóia	Pasto
56	620	7538 - 234	Corumbataí	Pasto
57	650	7538 - 240	Pirambóia	Laranja
58	690	7538 - 246	Corumbataí	Laranja
59	790	7544 - 210	Botucatu	Laranja
60	835	7544 - 216	Botucatu	Cana
61	770	7544 - 222	Pirambóia	Laranja
62	690	7544 - 228	Corumbataí	Pasto
63	700	7544 - 234	Pirambóia	Mata
64	700	7544 - 240	Pirambóia	Pasto
65	780	7550 - 216	Botucatu	Eucalipto
66	680	7550 - 222	Pirambóia	Pasto
67	740	7550 - 228	Pirambóia	Mata
68	730	7550 - 234	Pirambóia	Pasto
69	980	7556 - 216	Botucatu	Pasto
70	940	7556 - 222	Pirambóia	Pasto
71	820	7556 - 228	Pirambóia	Pasto
72	790	7556 - 234	Pirambóia	Pasto

3.3 - AMOSTRAGEM DOS PERFIS DE SOLO DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

Amostras dos horizontes de solo foram coletadas em três perfis (Fig. 2.5) para a quantificação de radionuclídeos (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K), metais pesados (Cr, Cd, Zn, Cu, Ni e Pb), flúor migrável e elementos maiores. A Tabela 3.3 apresenta a descrição dos perfis, os quais foram escolhidos por representarem um mesmo tipo de solo (argissolos vermelho-amarelo) derivado da Formação Corumbataí e pelo seu uso e ocupação (PS-1 onde há aplicação de vinhaça, PS-2 somente aplicação de fertilizantes e corretivos agrícolas e PS-3 região de mata existente há muitos anos e sem prováveis entradas antrópicas de elementos/compostos). Contudo, não se observou em nenhum local da bacia do Rio Corumbataí esse tipo de solo (argissolos vermelho-amarelo) descrito no mapa elaborado pelo CEAPLA (2002) (Fig. 2.5), mas somente uma cobertura fluvial (solos alóctones) mais recente (neossolos flúvicos argilúvicos) que deve estar recobrando os argissolos vermelho-amarelo.

O primeiro perfil estudado localiza-se em Santa Terezinha próximo ao Rio Corumbataí, cerca de 1 km abaixo da planta industrial de uma usina de cana-de-açúcar, exibindo plantações de cana-de-açúcar. Apesar de a área ser cultivada por mais de 35 anos com fertilizantes, hoje em dia, só recebe a aplicação de vinhaça, motivo pela qual foi escolhida. Neste local encontra-se um Neossolo Flúvico Argilúvico Vértico com coloração predominante parda amarelada escura e estrutura maciça, plástica e pegajosa. O horizonte Ap (horizonte perturbado) possui sua constituição mais arenosa com provável contato erosivo com o nível inferior e apresenta cutans de argila muito frequentes com concreções férricas, pedaços de lateritas, grãos de quartzo (angulares e grandes) e magnetita. O horizonte 2Bt1 possui organo argilans e argilo organo goethans (indicando pouca drenagem), pedaços maiores (que no horizonte anterior) de lateritas, quartzo e magnetita, sendo seu contato com o nível inferior ondulado e graduado. O horizonte Bt2 apresenta maior abundância de organo argilo goethans, indicando pouca passagem e maior retenção de água, apresentando também seixos de sílex frequentes e caulinizados, quartzo e concreções de laterita. Os horizontes 3Bt3 e Bt4 possuem as mesmas características, ou seja, organo argilans abundantes e espessos, organo argilo goethans localizados em canais

de raiz, maiores concreções de laterita, grãos de quartzo mais arredondados, magnetita e clastos de basalto laterizado.

O segundo perfil estudado está localizado entre os municípios de Charqueada e Ipeúna, sendo classificado como um Neossolo Flúvico Argilúvico com coloração predominante avermelhada e estrutura maciça, plástica e pegajosa. Neste ponto somente há a aplicação de fertilizantes do tipo N/P/K (5:25:25) e corretivos agrícolas (calcários, KCl e gesso), sendo que a aplicação de vinhaça fica descartada pela distância em relação à usina produtora de açúcar e álcool. O horizonte Ap (horizonte perturbado) possui sua constituição mais arenosa com provável contato erosivo com o nível inferior. O horizonte A/B possui organo argilans abundantes e pedaços de lateritas e quartzo, sendo seu contato com o nível inferior suave ondulado. O horizonte Bt1 tem maior abundância de organo argilans (7 a 10%), apresentando também seixos de sílex freqüentes e caulinizados, quartzo e concreções de laterita. Os horizontes 2Bt2 e Bt3 possuem as mesmas características, ou seja, organo argilans abundantes e espessos (+ de 12%), maiores concreções de laterita bem arredondadas e grãos de quartzo.

O terceiro perfil está localizado próximo à represa da Fazenda São José e se caracteriza por ser um Neossolo Flúvico Nítico-Argilúvico Latossólico com coloração predominante avermelhada e estrutura maciça, plástica e pegajosa. Este ponto se localiza dentro de uma mata existente há muitos anos e, por isso, provavelmente, não deve receber entradas antrópicas de radionuclídeos, metais pesados e flúor migrável originários de fertilizantes. O horizonte A1 possui sua constituição mais arenosa com provável contato ondulado e gradual com o nível inferior. O horizonte Btw possui organo argilans abundantes e pedaços de lateritas (em maior quantidade que em outros horizontes) e quartzo bem arredondados, sendo seu contato com o nível inferior difuso e irregular. O horizonte 2Btw2 apresenta atividade biológica freqüente, grãos de quartzo mais ferruginosos, magnetita e concreções de laterita de menor tamanho. O horizonte Btw3 possui características próximas ao horizonte superior.

Tabela 3.3 - Descrição dos perfis de solo onde se coletaram amostras.

Horizonte	Profundidade (cm)	Sigla da Amostra	Descrição
<i>PS-1 (Neossolo Flúvico Argilúvico Vértico)</i>			
Ap	0-20/25	PS-11	Matriz (5YR 3/2.5) Organo argilans (YR 3/2)
2Bt1	20/25 - 31/36	PS-12	Matriz (2.5YR 3/4) Organo argilans (5YR 3/2) Organo argilo goethans (7.5YR 6/6)
Bt2	31/36 - 50/80	PS-13 (alto) PS-14 (baixo)	Matriz (2.5YR 3/4) Organo argilans (5YR 3/2.5) Organo argilo goethans (7.5YR 5/8)
3Bt3	50/80 - 121/127	PS-15 (alto) PS-16 (baixo)	Matriz (2.5YR 3/4) Organo argilans (2.5YR 2.5/4) Organo argilo goethans (10YR 6/6)
Bt4	>121/127	PS-17	Matriz (2.5YR 3/4) Organo argilans (5YR 5/3) Organo argilo goethans (10YR 5/6)
<i>PS-2 (Neossolo Flúvico Argilúvico)</i>			
Ap	0-18/20	PS-21	Matriz (5YR 4/4)
A/B	18/20-33/35	PS-22	Matriz (2.5YR 4/4) Organo argilans (2.5YR 4/2)
Bt1	33/35-97/103	PS-23 (alto) PS-24 (baixo)	Matriz (10YR 5/8) Organo argilans (10R 5/4)
2Bt2	97/103-130/133	PS-25 (alto) PS-26 (baixo)	Matriz (2.5YR 4,5/6) Organo argilans (2.5YR 5/4)
Bt3	>130/133	PS-27	Matriz (2.5YR 4,5/8) Organo argilans (2.5YR 5/4)
<i>PS-3 (Neossolo Flúvico Nítico-Argilúvico Latossólico)</i>			
A1	0-14/15	PS-31	Matriz (10YR 3/4) Organo argilans (10YR 2.5/2)
Btw	14/15-40/48	PS-32	Matriz (10YR 3/6) Organo argilans (10YR 3/4)
2Btw2	40/48-70/82	PS-33 (alto) PS-34 (baixo)	Matriz (10YR 4/4) Organo argilans (10YR 4/3)
Btw3	>70/82	PS-35 (alto) PS-36 (baixo)	Matriz (10R 4/4) Organo argilans (10R 4/3)

3.4 – AMOSTRAGEM DE ROCHAS E PRODUTOS INDUSTRIAIS DOS COMPLEXOS DE TAPIRA E CATALÃO

A Tabela 3.4 apresenta a distribuição das amostras coletadas nos Complexos de Tapira e Catalão e seus produtos industriais produzidos em Uberaba e Cubatão, respectivamente. Em relação aos fertilizantes, toda a etapa de produção foi abrangida, ou seja, desde a pilha de homogeneização de rocha fosfática, passando pelo concentrado fosfático (rico em apatita) e rejeito, até os produtos finais MAP (fosfato monoamônico), DAP (fosfato diamônico), SSP (super fosfato simples), TSP (super fosfato triplo) e subprodutos como o gesso (Fig. 3.1). O concentrado recebe um ataque com ácido sulfúrico, originando o SSP e o ácido fosfórico, com a obtenção de ácido fluorossilícico e gesso como subprodutos deste processo. O TSP é obtido com o concentrado sendo atacado pelo ácido fosfórico originado na etapa anterior. Finalmente, o MAP e o DAP são extraídos da mistura de ácido fosfórico com amônia. As amostras de ácido fosfórico (H_3PO_4) do Complexo de Tapira e Catalão e ácido fluorossilícico (H_2SiF_6) de Catalão também foram coletadas e analisadas relativamente aos radionuclídeos, para se verificar a possível transferência desses elementos para essa fase.

3.5 - AMOSTRAGEM DE FERTILIZANTES FOSFATADOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS UTILIZADOS NAS PLANTAÇÕES DE CANA-DE-AÇÚCAR

As culturas utilizam vários elementos para seu crescimento, retirando-os dos solos e, conseqüentemente, diminuindo seu teor. Por isso, a utilização de fertilizantes ou corretivos em solos é importante na manutenção do teor de vários elementos. As amostras de fertilizantes fosfatados NPK (5:25:25) e corretivos agrícolas (calcário, KCl e gesso) representam os produtos utilizados na adubação de solos nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí, onde se aplica normalmente 600 kg/ha de fertilizantes fosfatados, 2 ton/ha de calcário, 200 kg/ha de KCl e 1,5 ton/ha de gesso. A Tabela 3.5 apresenta a descrição dos produtos que foram quantificados relativamente aos radionuclídeos, metais pesados, flúor migrável e elementos maiores.

Tabela 3.4 – Distribuição das amostras coletadas nos Complexos de Tapira e Catalão e seus produtos industriais produzidos em Uberaba e Cubatão, respectivamente.

Amostra	Descrição	Localização
U - 1	Rocha fosfática - Pilha de homogeneização	Catalão
U - 2	Rocha fosfática - Pilha de homogeneização	Catalão
U - 3	Rejeito	Catalão
U - 4	Rejeito	Catalão
U - 5	Concentrado de rocha fosfática	Catalão
U - 6	Concentrado de rocha fosfática	Catalão
U - 7	MAP - fosfato monoamônico	Cubatão
U - 8	MAP - fosfato monoamônico	Cubatão
U - 9	DAP - fosfato diamônico	Cubatão
U - 10	DAP - fosfato diamônico	Cubatão
U - 11	Gesso – CaSO ₄ .2H ₂ O	Cubatão
U - 12	Gesso – CaSO ₄ .2H ₂ O	Cubatão
U - 13	Ácido fosfórico – H ₃ PO ₄	Cubatão
F - 1	Rocha fosfática - Pilha de homogeneização	Tapira
F - 2	Rocha fosfática - Pilha de homogeneização	Tapira
F - 3	Rejeito grosso	Tapira
F - 4	Rejeito granulado	Tapira
F - 5	Concentrado fosfático grosso	Tapira
F - 6	Concentrado fosfático granulado	Tapira
F - 7	SSP - Super Fosfato Simples granulado	Uberaba
F - 8	SSP - Super Fosfato Simples farelado	Uberaba
F - 9	TSP - Super Fosfato Triplo granulado	Uberaba
F - 10	TSP - Super Fosfato Triplo farelado	Uberaba
F - 11	MAP - fosfato monoamônico	Uberaba
F - 12	MAP - fosfato monoamônico	Uberaba
F - 13	Gesso – CaSO ₄ .2H ₂ O	Uberaba
F - 14	Gesso – CaSO ₄ .2H ₂ O	Uberaba
F - 15	Ácido fosfórico - H ₃ PO ₄	Uberaba
F - 16	Ácido fluorossilícico – H ₂ SiF ₆	Uberaba

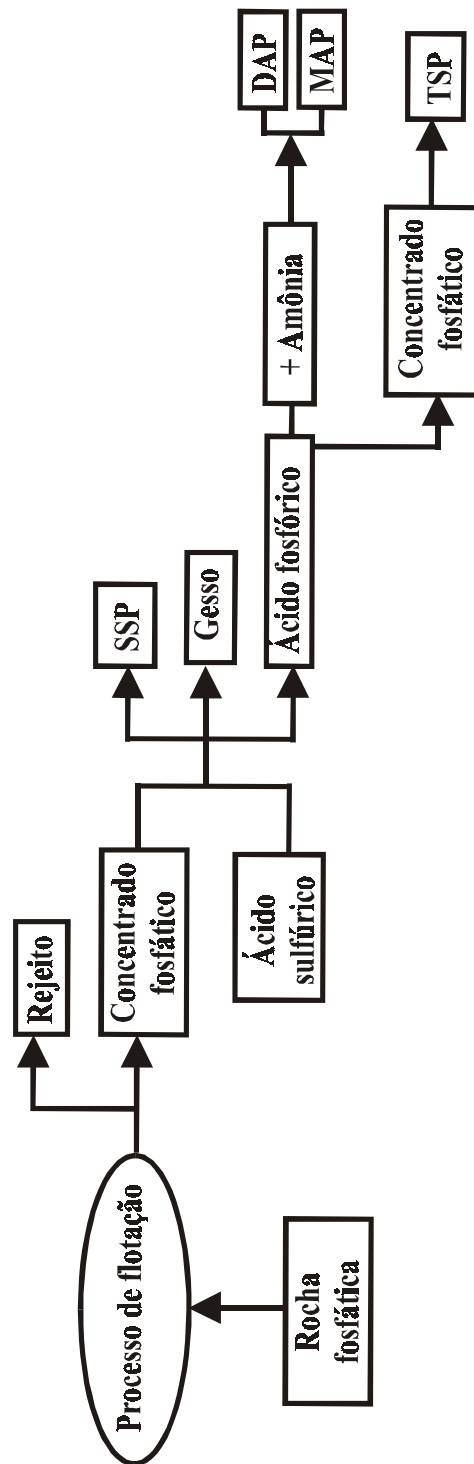


Fig. 3.1 - Rota simplificada de obtenção de intermediários fosfatados.

Tabela 3.5 - Amostras de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas usados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Descrição	Local da coleta
FC -11	NPK (5:25:25)	Piracicaba
FC -12	NPK (5:25:25)	Piracicaba
FC - 21	Calcário dolomítico	Piracicaba
FC - 22	Calcário calcítico	Piracicaba
FC - 23	Calcário calcítico	Piracicaba
FC - 31	Gesso	Piracicaba
FC - 32	Gesso	Piracicaba
FC - 41	KCl	Piracicaba
FC - 42	KCl	Piracicaba

3.6 - AMOSTRAGEM RELACIONADA À PRODUÇÃO DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Entradas antrópicas podem levar a uma transferência de vários elementos/compostos para as culturas de cana-de-açúcar e, conseqüentemente, para o açúcar que será consumido pelos seres humanos. Para um completo entendimento dessa possível transferência é necessário a amostragem de todo o processo industrial que leva até a produção de açúcar e álcool (Fig. 3.2). As amostras de açúcar, álcool, torta de filtro (resíduo da produção de açúcar) e vinhaça (resíduo da produção de álcool) representam todos os produtos obtidos por uma usina nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí. A Tabela 3.6 apresenta a descrição dos produtos analisados relativamente aos radionuclídeos, sendo somente o açúcar quantificado também em metais pesados e elementos maiores. Estes diferentes produtos podem evidenciar prováveis entradas antrópicas de vários elementos/compostos, ocasionadas pela aplicação de fertilizantes por mais de 35 anos e de vinhaça mais recentemente, determinando, com isso, uma eventual contaminação das culturas de cana-de-açúcar.

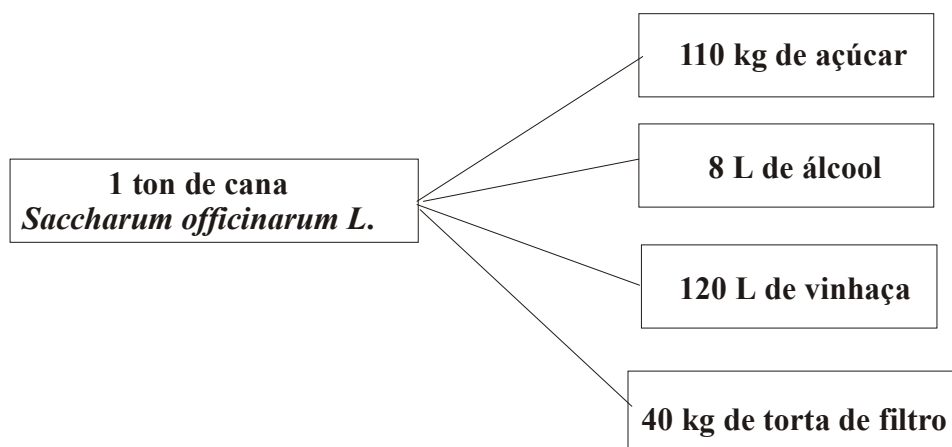


Fig. 3.2 - Rota simplificada de obtenção dos produtos obtidos por uma usina a partir de plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.

Tabela 3.6 - Amostras dos produtos obtidos por uma usina a partir de plantação de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Descrição	Local da coleta
CP - 11	Açúcar	Piracicaba
CP - 12	Açúcar	Piracicaba
CP - 21	Álcool	Piracicaba
CP - 22	Álcool	Piracicaba
CP - 31	Torta de filtro	Piracicaba
CP - 32	Torta de filtro	Piracicaba
CP - 41	Vinhaça	Piracicaba
CP - 42	Vinhaça	Piracicaba

4 – TÉCNICAS ANALÍTICAS E ESTATÍSTICAS

Para as amostras de rocha e perfis de solo da bacia do Rio Corumbataí, rochas e produtos industrializados do Complexo de Catalão e Tapira e fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí, os elementos cálcio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, silício, fósforo, titânio, manganês e ferro foram quantificados através da técnica de raios X fluorescentes (LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica, Escola Politécnica, USP). Essas amostras também foram quantificadas em relação ao teor de metais pesados (Cr, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) através de espectrômetro de absorção atômica (Geosol – Lakefield, Belo Horizonte, MG) e analisadas quanto ao teor de ^{238}U por espectrometria alfa e de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K por espectrometria gama no LABIDRO (Laboratório de Isótopos e Hidroquímica, Departamento de Petrologia e Metalogenia, UNESP). A caracterização mineralógica das rochas e perfis de solos da bacia do Rio Corumbataí foi efetuada por Difração de raios X (LABOGEO – Laboratório de Geoquímica, Departamento de Petrologia e Metalogenia, UNESP). As amostras de solos superficiais foram quantificadas em ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K por espectrometria gama no LABIDRO. As amostras relacionadas com a produção de açúcar e álcool foram analisadas quanto aos radionuclídeos no LABIDRO, sendo que os metais pesados também foram analisados no açúcar (Geosol - Lakefield).

4.1 - ANÁLISE DE RADIONUCLÍDEOS

A análise de urânio (^{238}U e ^{234}U) por espectrometria alfa baseou-se na metodologia descrita por Bonotto (1986, 1996) (Fig. 4.1) aplicada a 1 grama de material, a qual foi submetida ao processo de dissolução com HCl-HNO₃ em sistema aberto. O espectrômetro alfa utilizado possui quatro detectores de barreira de superfície, tendo sido calibrado a partir de padrão preparado no Centre de Faibles Radioactivités, Gif-sur-Yvette, França (Bonotto, 1982) (Tabela 4.1).

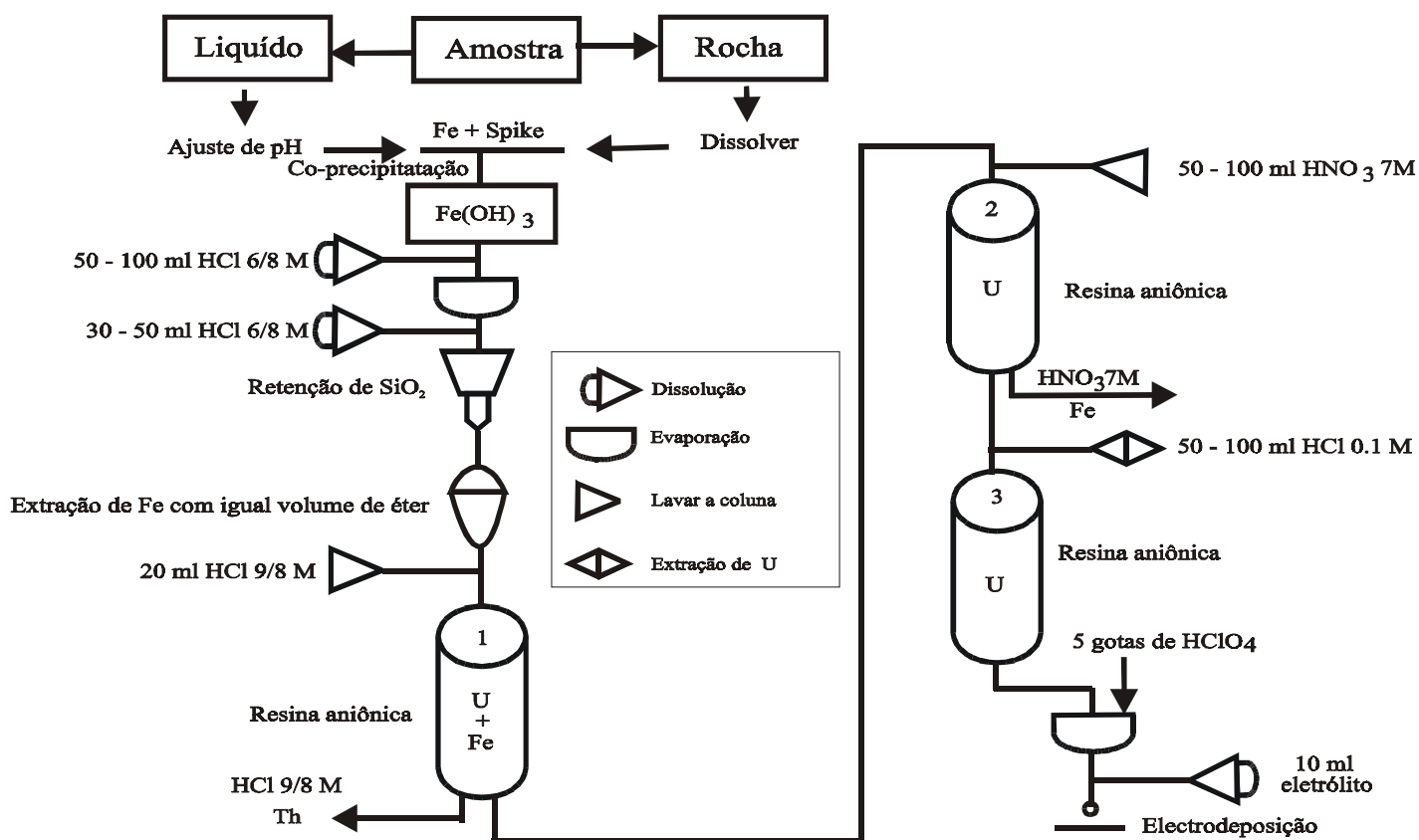


Fig. 4.1 – Diagrama geral do procedimento de extração de urânio (Bonotto, 1996).

Tabela 4.1 – Dados de calibração dos quatro sistemas de detecção utilizados no espectrômetro alfa.

Nuclídeo	Energia (MeV)	Canal de cada sistema de detecção
^{238}U	4,19	390
^{234}U	4,77	453
$^{232}\text{U} + ^{228}\text{Th}$	5,32	503
^{224}Ra	5,58	536
^{212}Bi	6,05	574
^{220}Rn	6,29	595
^{216}Po	6,78	643
^{212}Po	8,79	804

A atividade do ^{232}U adicionado a cada amostra correspondeu a $3,39 \pm 0,15$ dpm/0,1 mL, e a concentração (ppm) convertida para Bq/kg (fator de conversão = 12,34).

A espectrometria gama foi empregada para determinar a atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K e realizada após um período de armazenagem de 26 dias para se atingir o equilíbrio radioativo dos filhos com os pais. As amostras foram trituradas, pesadas, acondicionadas em caixas de alumínio (62 mm de diâmetro e 23 mm de altura) e seladas para evitar escape de gás radônio (Bonotto, 1990). O sistema foi calibrado empregando-se fontes de energia conhecida, consistindo de Cs-137 e Co-60 (Duarte, 1997). Para a calibração em atividade, utilizaram-se padrões de pechblenda e areia monazítica adquiridos do NBL (New Brunswick Laboratory), Estados Unidos, bem como KCl (P.A.). Então, o mesmo procedimento descrito por Duarte (1997) foi empregado para gerar os dados de calibração expressos em Bq/kg na Tabela 4.2. A Fig. 4.2 ilustra as curvas de calibração da atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K versus intensidade efetiva e suas respectivas regressões lineares.

Tabela 4.2 - Dados utilizados para a construção das curvas de calibração em atividade.

Padrão	Nuclídeo	Atividade (Bq/kg)	Intensidade efetiva (cpm/g)
U-1	Ra-226 (Bi-214)	123117	14,03157
U-2	Ra-226 (Bi-214)	12311	2,37181
U-3	Ra-226 (Bi-214)	6157	1,07629
U-4	Ra-226 (Bi-214)	1231	0,21366
U-5	Ra-226 (Bi-214)	123	0,02243
Th-1	Th-232 (Tl-208)	40000	3,79617
Th-2	Th-232 (Tl-208)	4000	0,57429
Th-3	Th-232 (Tl-208)	2000	0,32707
Th-4	Th-232 (Tl-208)	400	0,06906
Th-5	Th-232 (Tl-208)	40	0,00804
Th-6	Th-232 (Tl-208)	20	0,00602
Th-7	Th-232 (Tl-208)	10	0,00182
Th-8	Th-232 (Tl-208)	5	0,00085
K-1	K-40	15444	2,17832
K-2	K-40	7425	0,74167
K-3	K-40	1485	0,13921
K-4	K-40	742	0,08127
K-5	K-40	148	0,01528

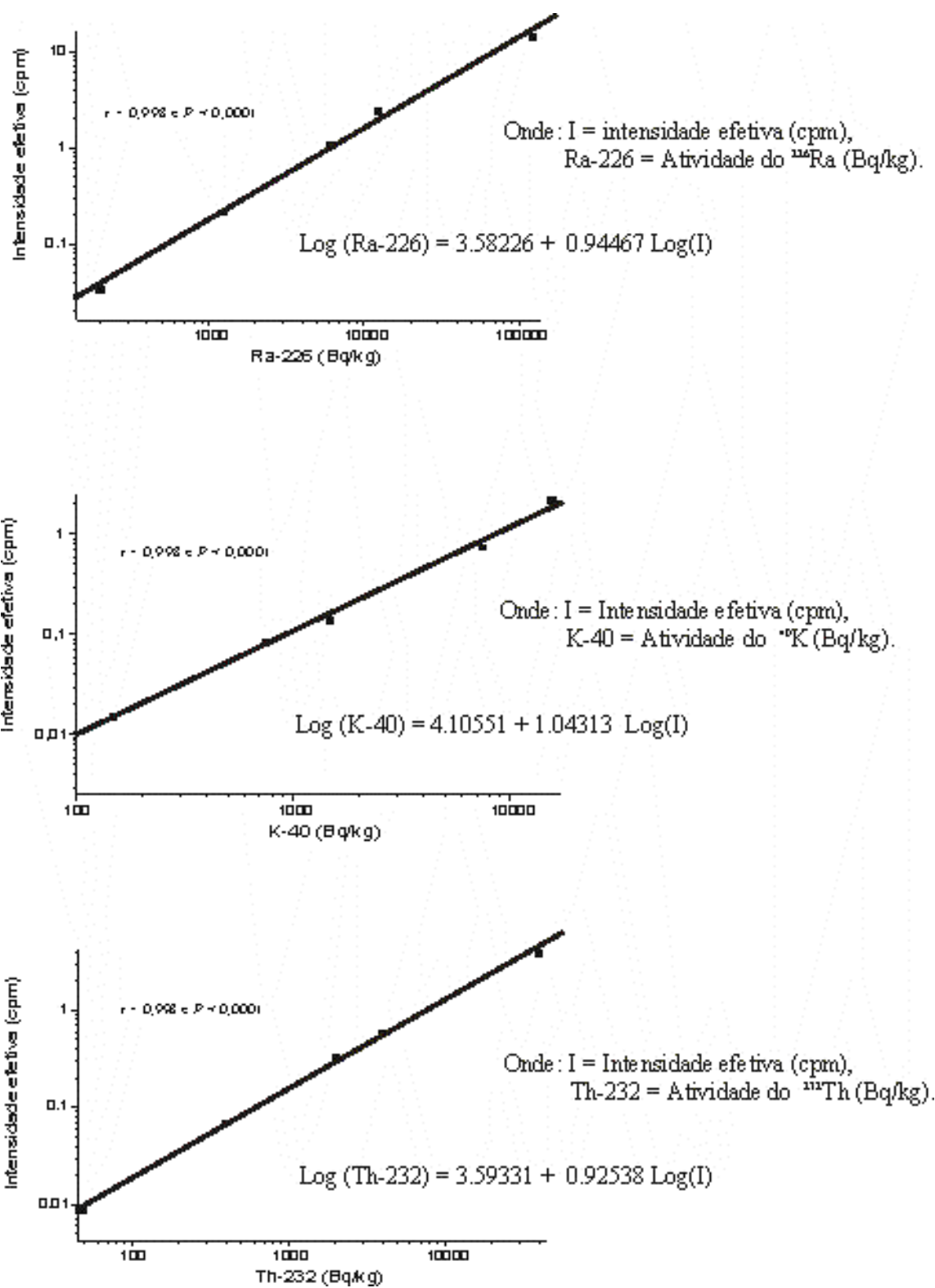


Fig. 4.2 – Curva de calibração em atividade para ^{226}Ra , ^{40}K e ^{232}Th .

Neste trabalho foram realizadas leituras da radiação de fundo para os sistemas espectrométricos alfa e gama, constando nas Tabelas 4.3 e 4.4 os resultados obtidos. O nível crítico Lc foi determinado de acordo com o procedimento descrito por Bonotto (1986), também constando nas Tabelas 4.3 e 4.4 os valores encontrados.

Tabela 4.3 – Radiação de fundo no sistema espectrométrico alfa.

Detector	Nuclídeo	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	Tc _B ¹ (cpm)	Lc ² (cpm)
1	²³⁸ U	348560,52	8	0,0014	0,0011
	²³⁴ U		11	0,0019	0,0013
	²³² U		12	0,0020	0,0014
2	²³⁸ U	348552,80	3	0,0005	0,0005
	²³⁴ U		5	0,0009	0,0009
	²³² U		11	0,0019	0,0013
3	²³⁸ U	345035,18	21	0,0036	0,0018
	²³⁴ U		22	0,0038	0,0019
	²³² U		8	0,0014	0,0011
4	²³⁸ U	348494,30	7	0,0012	0,0010
	²³⁴ U		11	0,0019	0,0013
	²³² U		3	0,0005	0,0005

¹Taxa de contagem ²Limite crítico

Tabela 4.4 – Radiação de fundo no sistema espectrométrico gama.

Data da leitura	Nuclídeo	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	Tc _B ¹ (cpm)	Lc ² (cpm)
25/04/02	⁴⁰ K	90822,24	10775	7,118	0,159
	²¹⁴ Bi		5769	3,811	0,117
	²⁰⁸ Tl		3721	2,458	0,094

¹Taxa de contagem ²Limite crítico

4.2 - ANÁLISE DE FLÚOR

A extração de flúor foi realizada mediante ataque ácido (0,5 M de ácido cítrico) às amostras das rochas e produtos industriais dos Complexos de Tapira e Catalão, fertilizantes

e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar e perfis de solo previamente moídos (50 ou 500 mg). Cada amostra com a respectiva solução extratora foi agitada e depois filtrada (membrana Millipore). O flúor foi determinado pelo método potenciométrico (eletrodo de íon seletivo a fluoreto). A Tabela 4.5 apresenta os dados obtidos para a elaboração da curva de calibração (Fig. 4.3) de acordo com o procedimento descrito por Tonetto (1996), sendo a seguinte equação utilizada para esta quantificação:

$$CF^- = -0,0326X + 2,21709$$

Onde:

X = leitura (em mV)

CF⁻ = Concentração de flúor (mg/L)

Após a quantificação em mg/L, o resultado foi convertido em mg/kg (ppm).

Tabela 4.5 – Curva de calibração do eletrodo sensível a fluoreto.

Concentração (mg/L)	Leitura (mV)
2	9
1	35
0,5	50
0,2	61
0,05	70

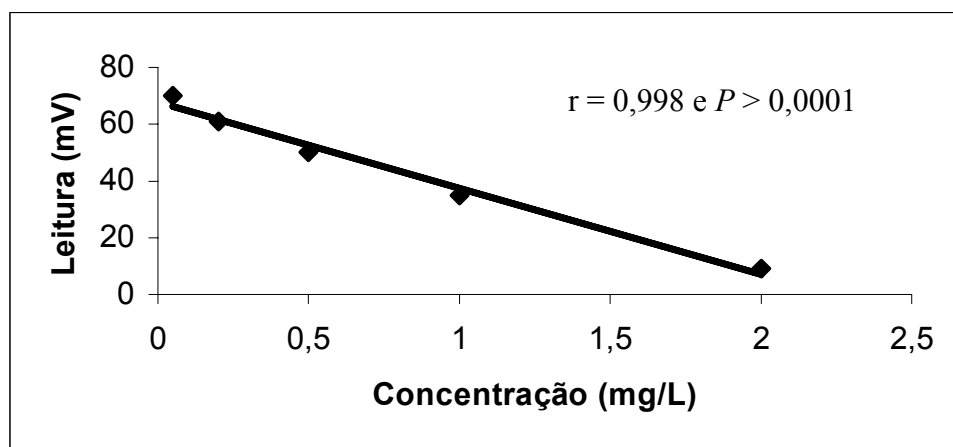


Fig. 4.3 - Curva de calibração para o eletrodo sensível a fluoreto.

4.3 - EXTRAÇÃO SELETIVA E PROGRESSIVA

Após a análise de todas as amostras dos perfis de solo, o horizonte mais representativo foi escolhido para o emprego do processo de extração química seletiva e progressiva. O método utilizado correspondeu à integração entre o método descrito por Ciolkosz *et al.* (1988) e o de Rose *et al.* (1977) (Fig. 4.4).

Cátions trocáveis foram extraídos com $MgCl_2$ 1M ajustado a um pH 5 para minimizar a readsorção dos cátions. A matéria orgânica foi extraída com NaOCl 5% ajustado a um pH 5 com HNO_3 . Óxidos de ferro foram extraídos com ditionita sódica em conjunto com os agentes complexantes (citrato e bicarbonato) a um pH 8, com temperatura entre 75-80° C. Os solos residuais, depois da extração seletiva, foram separados em duas frações: areia e silte/argila. Esses resíduos foram completamente dissolvidos com HCl- HNO_3 e posteriormente analisados em radionuclídeos para determinar a mobilidade desses elementos de uma fase para outra no solo, bem como a mobilidade de um horizonte para outro. Isto porque estes fatores podem estar promovendo modificações significativas na condição de equilíbrio da transferência desses elementos nos solos para as plantações de cana-de-açúcar e, conseqüentemente, na cadeia alimentar humana em virtude do consumo de açúcar.

Peso da amostra	30 g
Recipiente	250 mL
Volume de extração	150 mL

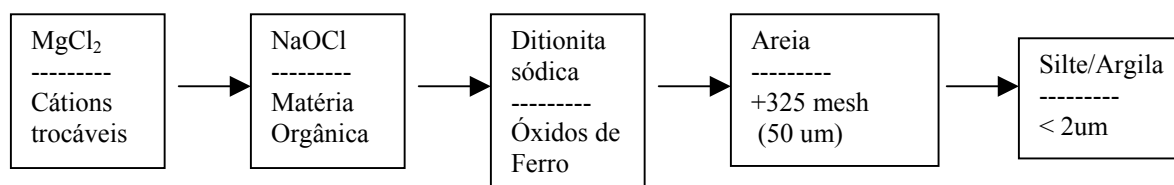


Fig. 4.4 - Método utilizado para a extração seletiva e progressiva.

4.4 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para a obtenção dos mapas de isovalores utilizou-se a teoria das variáveis regionalizadas (Matheron, 1962), que vem se constituindo numa análise de fundamental importância para o estudo do comportamento espacial de fenômenos com uma continuidade geográfica. Inicialmente, seu enfoque foi voltado para problemas de mineração, mas, posteriormente, sua aplicação se estendeu à geologia ambiental, geologia de engenharia, hidrogeologia, etc. O programa utilizado para confecção desses mapas foi o SURF para Windows.

A ferramenta básica que auxilia a descrever, quantitativamente, a variação no espaço de um fenômeno é o variograma. O semivariograma (Fig. 4.5) constitui-se na média quadrática da diferença entre os valores nos pontos (i) e (i + h) no espaço (Landim, 1998):

$$\gamma(h) = 1/2 n \sum [x(i+h) - x(i)]^2$$

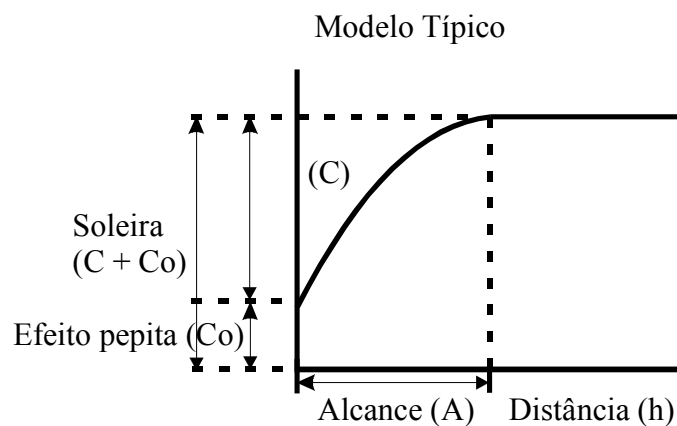


Fig. 4.5 - Modelo típico de um semivariograma (Landim, 1998).

A função $\gamma(h)$ é dependente do vetor h e pode tanto representar um fenômeno ao longo de uma linha, como em duas dimensões ou no espaço tridimensional.

O estudo do comportamento de $\gamma(h)$, em relação ao módulo e direção do vetor h, constitui a base da análise estrutural. O semivariograma é calculado a partir dos dados de amostragem, obtendo-se dessa maneira o semivariograma experimental, o qual deve em seguida ser ajustado a um modelo matemático teórico (David, 1977 e Clark, 1979).

Para a utilização do semivariograma, as seguintes suposições básicas são requeridas (Landim, 1998):

- As diferenças entre pares de valores de amostras são determinadas apenas pela orientação espacial relativa dessas amostras;
- O interesse é focado apenas na média e na variância das diferenças, significando que esses dois parâmetros dependem unicamente da orientação (hipótese intrínseca);
- Por conveniência assume-se que os valores da área de interesse não apresentam tendência que possa afetar os resultados, e assim a preocupação será apenas com a variância das diferenças entre valores das amostras.

Para trabalhar posteriormente com estimação de valores, optou-se pelo modelo variográfico transitivo do tipo esférico, baseado no variograma experimental médio que se situa entre os extremos das direções de maior variabilidade, permitindo assim atenuar os aspectos anisotrópicos relacionados às diferentes direções de variabilidade.

Para a estimação de valores, utilizou-se o processo de *krigagem*, que consiste em técnica de médias móveis de cálculo de valores, a partir de dados situados numa vizinhança, considerados interdependentes pela análise variográfica realizada preliminarmente. A *krigagem* proporciona um estimador linear e não tendencioso, sendo mínima a variância da estimação (Sturaro & Landim, 1988).

5 – RADIOATIVIDADE NAS ROCHAS E SOLOS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

O conhecimento do “background” natural dos elementos maiores, metais pesados e radionuclídeos nas rochas da bacia do Rio Corumbataí é importante para a avaliação de problemas ambientais gerados pela aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar, constituindo este o principal objetivo deste capítulo.

5.1 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS ROCHAS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

A composição química (principais óxidos e metais pesados) das amostras de rochas da bacia do Rio Corumbataí está representada nas Tabela 5.1. A concentração dos elementos e mineralogia das amostras analisadas depende dos processos genéticos e geológicos que ocorreram na região. Assim, a bacia do Rio Corumbataí (Fig. 2.4) é recoberta em 51% por arenitos e conglomerados areníticos, 33% por argilitos, 8% por siltitos, folhelhos betuminosos e calcários e 8 % por basaltos, diabásios e rochas intrusivas básicas associadas.

Os diamictitos do Sub-Grupo Itararé são constituídos de quartzo, albita, microclínio, caolinita e illita, enquanto que os arenitos possuem quartzo, caolinita, illita, microclínio e calcita. Os siltitos da Formação Tatuí são compostos por quartzo, caolinita, dolomita e illita. A Formação Irati pode ser dividida em dois membros: Membro Taquaral que é composto por rochas siltíticas (quartzo, illita e caolinita) e Membro Assistência caracterizado por rochas calcárias dolomíticas (quartzo, dolomita e caolinita). A base da Formação Corumbataí (FM - 8) é composta por quartzo, hematita, illita, caolinita, calcita, microclínio e albita, enquanto o topo dessa formação (FM - 7) apresenta quartzo, illita, caolinita e hematita. Assim, a Formação Corumbataí, em sua base, possui uma maior concentração de Ca, o que é evidenciado pela diferença mineralógica entre base e o topo dessa formação. Os arenitos da Formação Pirambóia são compostos por quartzo e caolinita. A única diferença entre a Formação Pirambóia da Formação Botucatu é a presença de illita

nos arenitos dessa formação. Quartzo, magnetita, augita e labradorita são os componentes minerais dos diabásios da Formação Serra Geral e rochas intrusivas básicas. Finalmente, a Formação Rio Claro é composta por quartzo, caolinita, gibbsita e raramente por rutilo.

Conforme se verifica na Tabela 5.1, as rochas da bacia do Rio Corumbataí são empobrecidas em sódio, pois, em sua maioria são rochas sedimentares constituídas principalmente por quartzo, feldspato e argilo-minerais. Os maiores valores de sódio foram obtidos para as amostras de diabásios (labradorita). Em relação ao magnésio, conforme esperado, a maior concentração foi obtida para a amostra de calcário dolomítico do membro Assistência da Formação Irati, o que também se verificou para o cálcio. Uma amostra da Formação Corumbataí exibiu o valor mais elevado de potássio apesar de que as amostras do Sub-Grupo Itararé também apresentaram teores não muito diferentes. Os valores médios obtidos para esses quatro elementos mostram que $Ca > Mg > K > Na$ para os principais litotipos da bacia do Rio Corumbataí.

Tabela 5.1 – Principais óxidos (%) nas rochas na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Umidade	Na₂O	MgO	K₂O	CaO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	TiO₂	MnO	Fe₂O₃
FM - 1	1,79	0,07	2,32	4,59	0,28	14,88	69,54	0,09	1,04	0,07	5,32
FM - 2	0,66	0,01	0,60	5,04	0,18	27,08	62,83	0,03	0,47	0,04	3,08
FM - 3	4,93	0,01	0,90	0,83	0,07	15,33	76,17	0,03	0,33	0,02	1,38
FM - 4	4,36	0,01	0,74	1,37	0,15	16,92	72,09	0,25	0,70	0,01	3,40
FM - 5	2,12	0,01	1,25	1,49	0,14	13,90	76,52	0,05	0,65	0,01	3,87
FM - 6	0,42	0,01	23,40	0,21	55,99	1,56	16,79	0,16	0,08	0,63	0,75
FM - 7	6,45	0,01	1,73	1,56	0,17	17,09	67,28	0,18	0,77	0,07	4,69
FM - 8	1,54	0,17	2,80	5,26	18,66	10,55	54,56	0,21	0,74	0,30	5,21
FM - 9	1,4	0,30	2,24	3,8	3,23	12,44	67,60	1,12	0,81	0,10	6,97
FM - 10	4,26	0,06	1,39	2,62	28,24	8,31	45,81	0,26	0,70	0,81	7,55
FM - 11	2,12	0,02	1,99	2,54	1,07	16,64	72,87	0,03	0,44	0,04	2,24
FM - 12	0,1	0,01	0,26	0,57	0,08	10,56	85,65	0,05	0,41	0,08	2,23
FM - 13	1,05	0,01	0,34	1,13	0,05	26,85	66,62	0,05	1,40	0,02	2,48
FM - 14	2,46	0,03	2,58	2,97	0,53	17,33	71,21	0,10	0,55	0,06	2,19
FM - 15	0,78	0,01	0,49	3,82	0,34	9,06	82,57	0,09	0,57	0,03	2,25
FM - 16	0,38	0,01	0,07	0,12	0,04	25,82	67,59	0,08	3,89	0,02	1,98
FM - 17	1,32	0,32	2,31	1,93	8,50	14,04	49,37	0,75	4,66	0,20	16,61
FM - 18	0,96	0,32	4,45	1,59	10,50	13,88	48,35	0,62	3,82	0,19	15,31
FM - 19	0,49	0,01	0,15	0,14	0,13	34,62	47,07	0,12	3,58	0,03	13,66
FM - 20	0,38	0,01	0,10	0,12	0,06	30,02	53,83	0,11	3,30	0,03	12,04
Média		0,07	2,51	2,08	6,42	16,85	62,71	0,20	1,45	0,14	5,66

Pedro & Sieffermann (1979) consideram que o intemperismo deve-se basicamente à alteração de minerais primários, ou seja:

Minerais primários + solução de ataque = minerais secundários + lixiviados

A degradação primária ou total destruição das estruturas dos minerais primários pode produzir fases secundárias, onde o processo é fortemente influenciado pela natureza dos minerais primários, clima, biosfera e pelo tempo (Martini & Chesworth, 1992). Em relação aos processos intempéricos, a bacia do Rio Corumbataí está inserida em uma região onde o clima (pluviosidade de 1505 mm/ano e temperatura de 22° C) causa uma alteração química moderada, com predomínio do processo de monossilatização (geração de argilo-minerais, tipo caolinita caracterizada pela relação 1:1 de Si:Al). Esse processo ocorre pela hidrólise parcial da rocha mãe, com parte do Si permanecendo no perfil de alteração e Na, Ca, K e Mg sendo eliminados (Toledo et al., 2000). Assim, o Na é esperado ser lixiviado pela hidrólise da albita e labradorita, Ca pela dissolução da calcita e dolomita e pela hidrólise da labradorita e augita, Mg pela dissolução da dolomita e hidrólise da augita e K pela hidrólise do microclínio e caolinita (Fig. 5.1). A bacia do Rio Corumbataí não apresenta minerais que possuem Cl^- (halita, silvita, etc.) ou SO_4^{2-} (gypso, etc.) nas suas fórmulas, sendo esperado pouca entrada desses elementos nas drenagens devido a interação água-rocha.

Se a concentração dos elementos residuais (Fe, Al e Ti) é plotada em um diagrama ternário, quatro diferentes grupos são obtidos, como mostrado na Fig. 5.2: Grupo A – arenitos e siltitos ricos em Al devido a presença de caolinita (amostras do Subgrupo Itararé e formações Tatuí, Irati, Pirambóia e Botucatu); Grupo B – argilitos com menor Al e maior Fe que os arenitos e siltitos (presença de hematita e caolinita em menor quantidade que o Grupo A); Grupo C – conglomerados areníticos (amostras da Formação Rio Claro) caracterizados pela presença de elementos insolúveis (Al, Fe and Ti) em quase iguais proporções (caolinita, goethita, gibbsita e rutilo), comprovando que o enriquecimento em elementos menos solúveis nesta formação; Grupo D – diabásios enriquecidos em Fe (valores maiores de ferro devido a magnetita encontrada na Formação Serra Geral. Apesar da amostra de calcário dolomítico estar inserida no Grupo B, ela apresenta os mais baixos valores de Al, Fe e Ti em relação as outras rochas, pois não há minerais com Al, Fe e Ti nessas rochas.

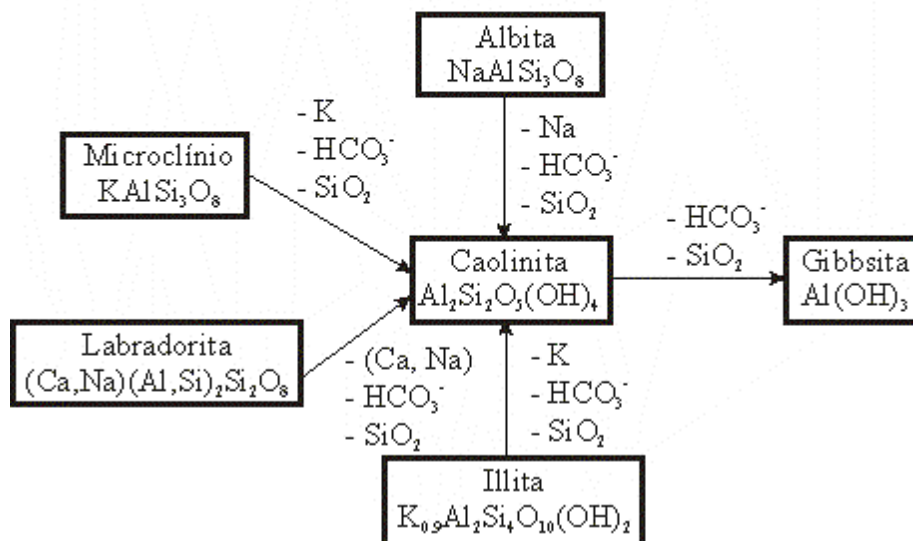
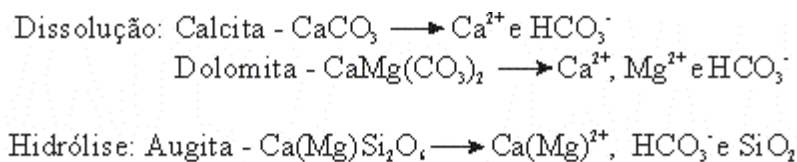


Fig. 5.1 – Algumas possíveis alterações minerais ocorrendo na bacia do Rio Corumbataí.

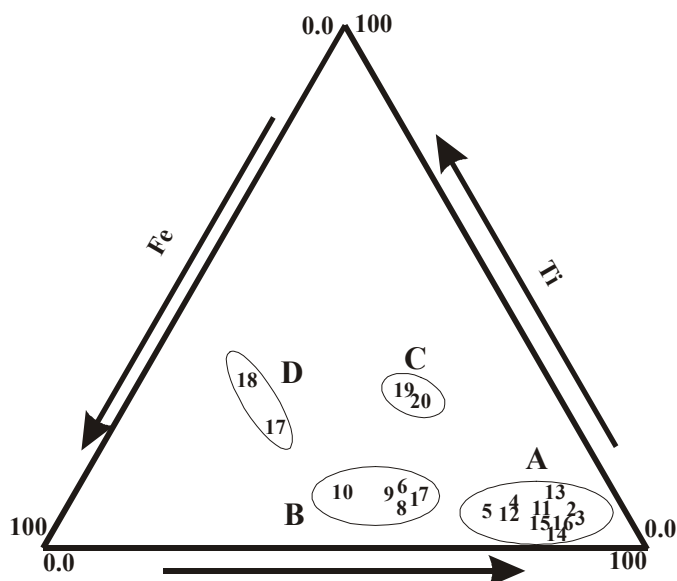


Fig. 5.2 – Diagrama ternário representado a distribuição de Fe, Al e Ti nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.

Em relação à concentração de metais pesados nas rochas sedimentares da bacia do Rio Corumbataí (Tabela 5.2 e Fig. 5.3) é no geral menor que a concentração média na crosta terrestre (0,5 ppm de Cd, 200 ppm de Cr, 100 ppm de Cu, 80 ppm de Ni, 16 ppm de Pb e 50 ppm de Zn). A Formação Serra Geral apresenta valores mais elevados para a maior parte dos elementos analisados. As rochas areníticas (Formações Pirambóia, Botucatu e Rio Claro) são no geral mais empobrecidas nos metais pesados que as rochas siltíticas/argílicas (Sub-Grupo Itararé, Formações Tatuí, Irati e Corumbataí) e o calcário dolomítico (Membro Assistência da Formação Irati) possui alta concentração de Cd e Cu.

Tabela 5.2 – Metais pesados (ppm) nas rochas na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
FM - 1	1	29	13	5	19	28
FM - 2	<1	5	10	4	6	17
FM - 3	<1	34	8	6	31	6
FM - 4	<1	15	41	6	8	6
FM - 5	1	61	19	18	23	31
FM - 6	6	9	52	7	20	5
FM - 7	1	23	19	12	10	10
FM - 8	3	38	33	6	17	17
FM - 9	2	59	25	7	20	21
FM - 10	4	48	40	10	23	13
FM - 11	<1	15	8	3	6	6
FM - 12	<1	3	6	2	4	5
FM - 13	<1	3	8	3	5	8
FM - 14	<1	6	9	2	5	12
FM - 15	<1	5	7	4	6	9
FM - 16	<1	3	9	4	4	11
FM - 17	2	82	15	47	18	22
FM - 18	2	76	15	36	32	25
FM - 19	1	7	12	8	7	24
FM - 20	<1	5	10	4	5	24
Média	1,6	24,9	17,3	9,5	12,5	13,6

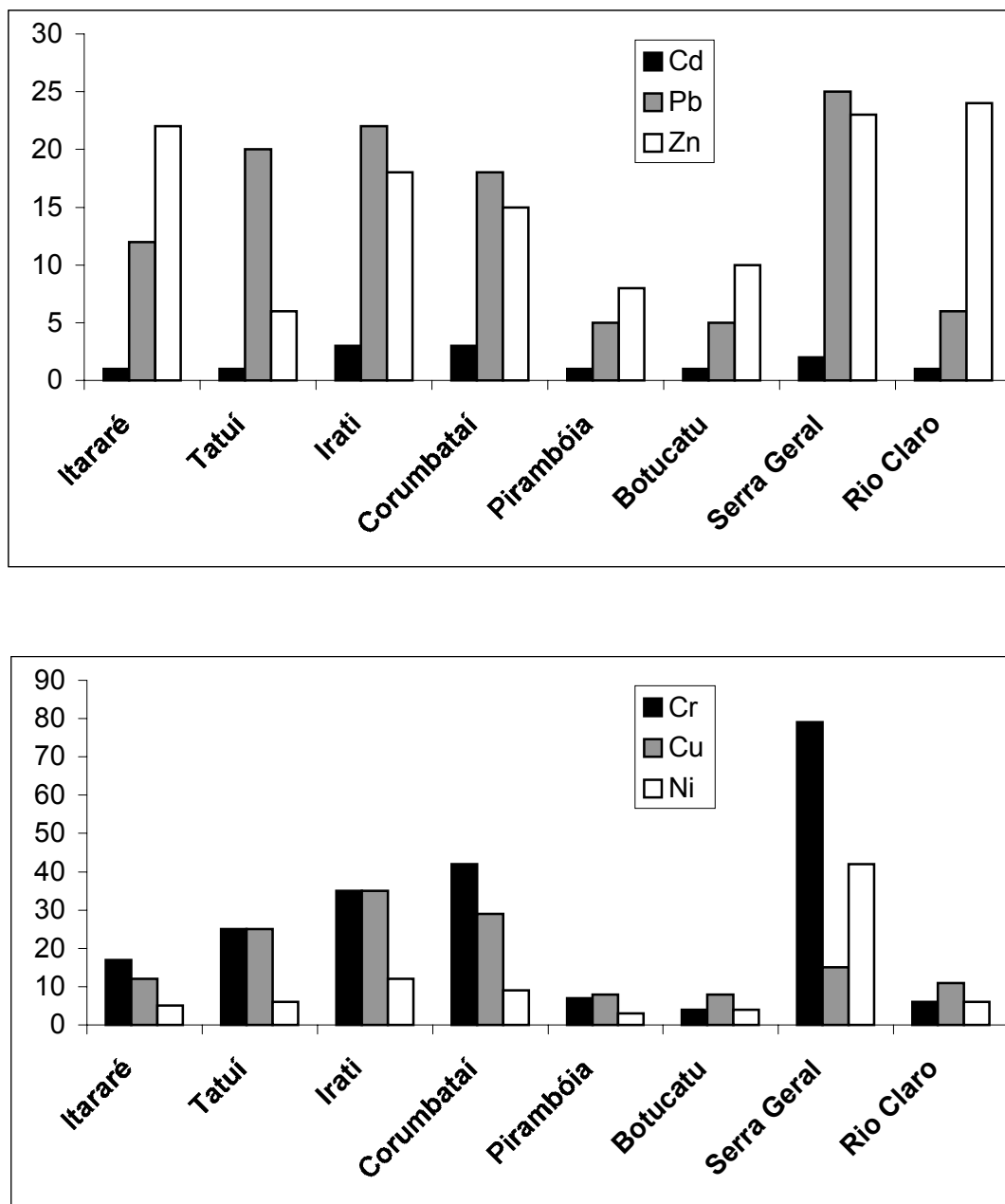


Fig. 5.3 - Concentração média de metais pesados (ppm) nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.

5.2 – RADIONUCLÍDEOS NAS ROCHAS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

A Tabela 5.3 expressa os resultados obtidos na análise dos radionuclídeos conduzida por espectrometria alfa e gama. A representatividade espacial de cada formação (em porcentagem de área) foi obtida pelo método gráfico, tendo sido empregada no cálculo da média ponderada dos valores radiométricos obtidos, constando na Tabela 5.4 os resultados obtidos, representados graficamente na Fig. 5.4.

Tabela 5.3 – Resultados da análise dos radionuclídeos nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$
FM – 1	140	170	44	58	395	1,22	0,31
FM – 2	49	45	9	21	169	0,91	0,18
FM – 3	138	112	34	16	143	0,81	0,25
FM – 4	181	132	63	25	113	0,73	0,35
FM – 5	85	102	21	38	169	1,20	0,25
FM – 6	191	210	51	<4	<5	1,10	0,27
FM – 7	398	573	93	122	369	1,44	0,24
FM – 8	75	67	7	23	395	0,90	0,10
FM – 9	244	288	63	51	339	1,18	0,26
FM – 10	87	83	8	25	256	0,95	0,10
FM – 11	70	80	20	16	199	1,14	0,28
FM – 12	19	18	6	5	56	0,94	0,31
FM – 13	76	80	22	15	113	1,05	0,29
FM – 14	34	36	10	9	169	1,05	0,29
FM – 15	23	28	17	5	113	1,22	0,40
FM – 16	43	46	18	10	226	1,07	0,42
FM – 17	47	53	6	36	169	1,12	0,13
FM – 18	35	38	5	22	143	1,10	0,14
FM – 19	55	62	8	12	<5	1,13	0,15
FM – 20	123	144	19	31	<5	1,17	0,16

Incerteza analítica \pm 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1 σ .

Para se estimar a dose gama externa e interna devido aos radionuclídeos é possível utilizar o R_{eq} , assumindo que 370 Bq de $^{226}\text{Ra}/\text{kg}$, 259 Bq de $^{232}\text{Th}/\text{kg}$ e 4810 Bq de $^{40}\text{K}/\text{kg}$

produzem a mesma dose gama, sendo o Ra_{eq} numa amostra definido como (Beretka & Mathew, 1985):

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1.43A_{Th} + 0.077A_K$$

onde: A_{Ra} , A_{Th} e A_K são as atividades específicas de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em Bq/kg, respectivamente.

Tabela 5.4 – Atividade dos radionuclídeos, Ra_{eq} , taxa de exposição e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nas rochas da bacia do Rio Corumbataí.

Formação	% de área	^{238}U (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	Ra_{eq} (Bq/kg)	TE ¹ (nGyh ⁻¹)	$^{234}U/^{238}U$	$^{226}Ra/^{238}U$
Itararé	5	95	27	40	282	105	48	1,07	0,28
Tatuí	4,5	156	49	21	128	89	40	0,77	0,31
Irati	4,0	138	36	21	85	73	33	1,15	0,26
Corumbataí	30,5	201	43	55	340	148	60	1,12	0,21
Pirambóia	31,5	50	15	11	134	41	19	1,05	0,30
Botucatu	6,5	33	18	8	170	43	20	1,14	0,48
Serra Geral	8,5	41	6	29	156	59	27	1,11	0,15
Rio Claro	9,5	89	14	22	<5	44	20	1,15	0,16
Média Ponderada		109	26	29	195	82	35	1,08	0,26

¹Taxa de exposição estimada pelo uso da DRCF = 0,0414, 0,623 e 0,461 nGyh⁻¹ por Bq/kg de ^{40}K , ^{232}Th e ^{226}Ra , respectivamente (UNSCEAR, 1993).

A atividade média (valor ponderado) de urânio nas rochas da bacia do Rio Corumbataí é de 109 Bq/kg, sendo maior para a amostra FM-7 (398 Bq/kg) de siltito da Formação Corumbataí e menor para a amostra FM-12 (19 Bq/kg) de arenito da Formação Pirambóia. As amostras FM-7 e FM-9 (parte superior da Formação Corumbataí) apresentam uma atividade maior de urânio quando comparada com a das amostras FM-8 e FM-10 (parte inferior da Formação Corumbataí), comportamento inverso ao observado para o Ca. Apesar de todas as amostras terem sido depositadas em ambiente de planície de maré relacionada a um sistema deltáico (Gama Jr., 1974) as diferentes condições oxidantes e redutoras controlaram a distribuição do urânio durante os processos deposicionais.

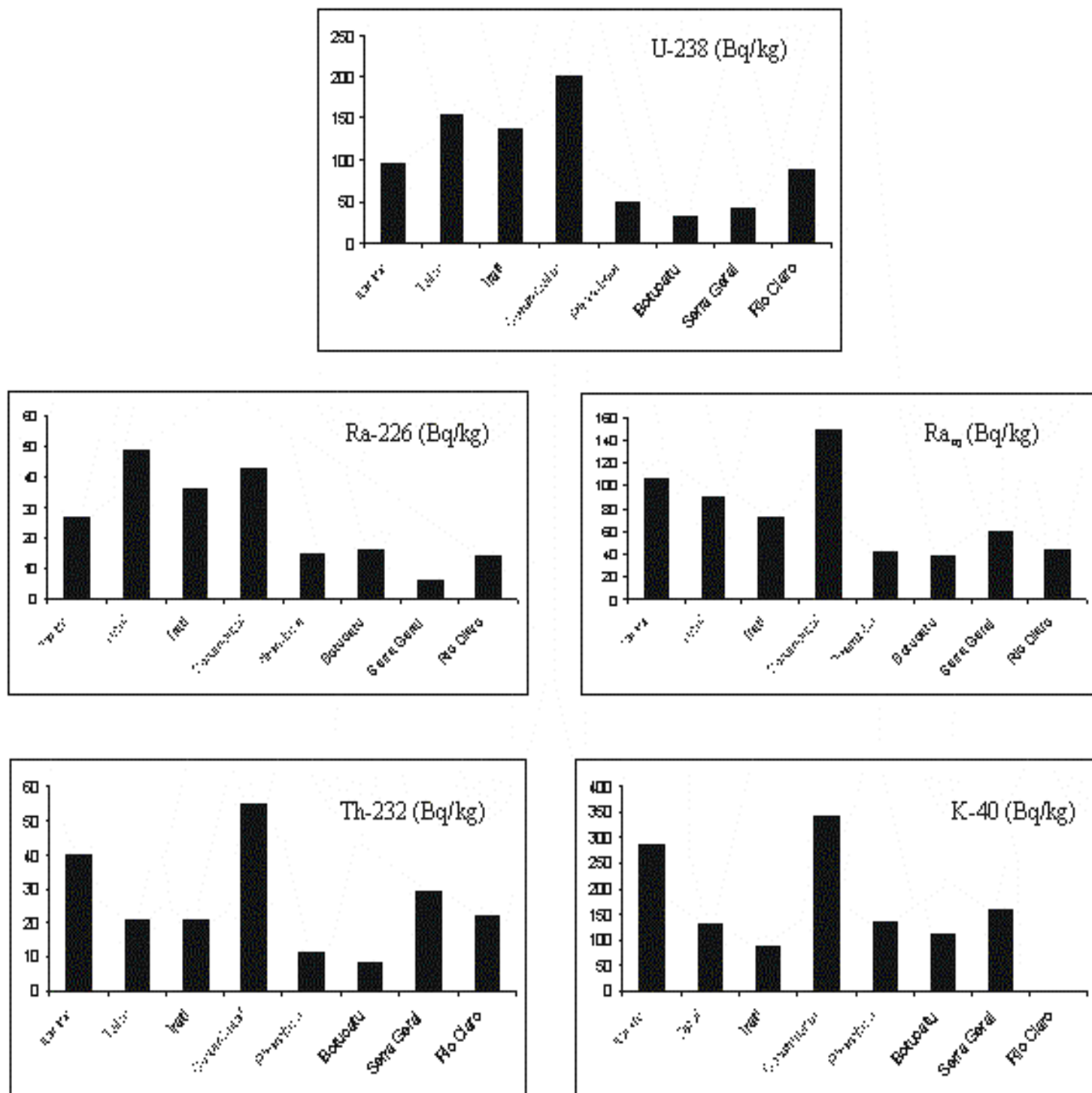


Fig. 5.4 - Atividade média de ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{226}Ra e Ra_{eq} (Bq/kg) para as diferentes

formações existentes na bacia do Rio Corumbataí.

Wedepohl (1969) e Gabelman (1977) mostraram que normalmente a concentração de urânio é maior em siltitos e argilitos que em arenitos, estando isso relacionado com a granulometria dessas rochas e o posicionamento diferencial do urânio nos seus minerais constituintes. A heterogeneidade geológica das rochas dessa bacia pode ser visualizada a partir da variação da concentração de urânio nas rochas, pois, rochas mais argilosas possuem uma maior concentração de urânio enquanto as rochas areníticas possuem uma menor concentração de urânio. Outro fato que confirma isso é a comparação entre as duas amostras do Sub-Grupo Itararé, ou seja, a amostra FM-1 (diamictito) e a FM-2 (arenito) com teores de urânio de 140 Bq/kg, e 49 Bq/kg, respectivamente. Ainda segundo esses autores, calcários deveriam apresentar atividade de urânio menor que 24,68 Bq/kg (equivalente a 2 µg/g), fato que não ocorre com a amostra de calcário dolomítico do Membro Assistência (191 Bq/kg). Essa alta concentração de urânio deve-se à composição desses calcários, ou seja, camadas de calcários dolomitizados e dolomitos (ambiente marinho raso) intercaladas por folhelhos pretos pirobetuminosos e piritosos (restrições da bacia), os quais são normalmente mais enriquecidos em urânio que outras rochas sedimentares.

A razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (média ponderada) nas amostras analisadas é de 1,08, tendo variado entre 0,73 (FM-4, Formação Tatuí) e 1,44 (FM-7, Formação Corumbataí). Para quase todas as formações a razão de atividade foi superior ou próxima à unidade, constituindo a Formação Tatuí a única exceção (Tabela 5.4). A atividade de ^{226}Ra é menor que de ^{238}U para todas as formações (Tabela 5.3), de maneira que a razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ inferior a 1 sugere lixiviação preferencial de ^{226}Ra em relação a ^{238}U . A maior atividade de ^{232}Th e ^{40}K foi obtida para a Formação Corumbataí (Fig. 5.3).

Testes estatísticos entre a atividade de ^{40}K e concentração de K para todas as formações forneceram um coeficiente de correlação de 0,984 (Fig. 5.5), indicando a compatibilidade entre os resultados obtidos pela técnica de espectrometria gama e fluorescência de raios X.

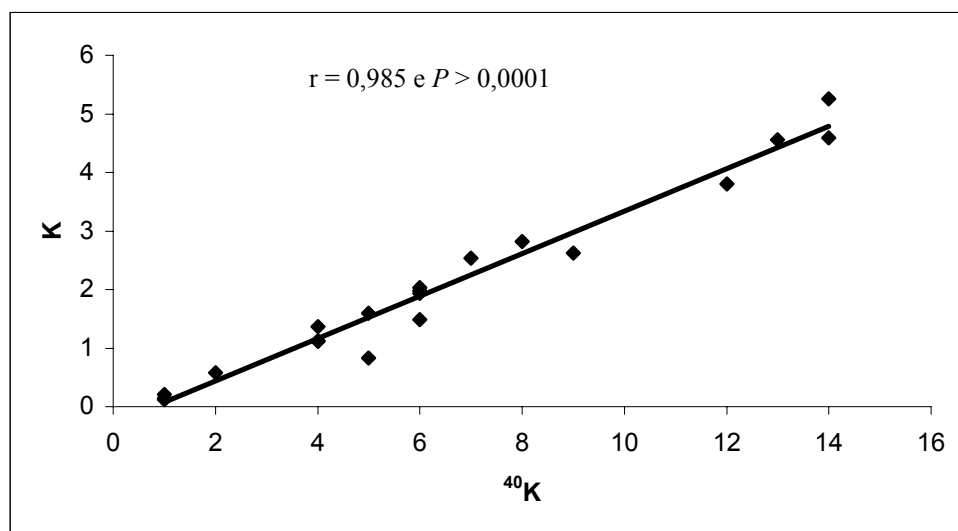


Fig. 5.5 - Correlação entre ^{40}K (Bq/kg) e K (%) para todas as amostras de rocha da bacia do Rio Corumbataí.

A média da dose efetiva anual originada por fontes naturais correspondente a 2,4 mSv por ano é equivalente a $Ra_{eq} = 544$ Bq/kg (UNSCEAR, 1993). Todas as formações analisadas na bacia do Rio Corumbataí apresentam atividade de Ra_{eq} muito abaixo deste valor (Tabela 5.4), indicando que é baixo o nível de radioatividade dessas rochas. A dose de exposição é o efeito da radiação no ar acima de 1 m da área (UNSCEAR, 1993). O valor médio ponderado de 35 nGyh⁻¹ (Tabela 5.4) foi estimado a partir de apropriados fatores de conversão de taxa de dose adotados pela UNSCEAR (1993) (DRCF = 0,0414, 0,623 e 0,461 nGyh⁻¹ por Bq/kg para ^{40}K , ^{232}Th e ^{226}Ra , respectivamente), o qual representa apenas 64% da média mundial de exposição devido à radiação gama terrestre (55 nGyh⁻¹, de acordo com UNSCEAR, 1993). Com isso, a bacia do Rio Corumbataí pode ser considerada como uma área com baixa radioatividade natural, mesmo porque somente áreas com radiação gama externa maiores que 230 nGyh⁻¹ são consideradas de alta exposição (UNSCEAR, 1993). Assim, a radiação externa adicional para a população devido às rochas sedimentares da bacia do Rio Corumbataí é considerada mínima.

5.3 - RADIONUCLÍDEOS NOS SOLOS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

O primeiro estágio na formação de solos é o ataque à rocha matriz (rocha mãe). A alteração geoquímica atua em profundidade, atacando as rochas, facilitando a ação de agentes físicos e biológicos de desagregação e formando um amplo complexo de alteração. A erosão age principalmente na superfície, nivelando o relevo continental e transportando a matéria solúvel e em suspensão através dos rios para o oceano. Na base do perfil, os minerais mais resistentes das rochas são alterados pelo ataque químico, transformação que é efetuada geralmente "sem mudança de volume" e conservação da estrutura da rocha. Na porção em superfície, a estrutura se destrói principalmente pelo ataque de agentes biológicos, uma parte é removida e o produto residual constitui o solo propriamente dito.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados da análise dos radionuclídeos para as 72 amostras de solo da bacia do Rio Corumbataí. A atividade média de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K encontrada nos solos superficiais variou entre 5 a 33 Bq/kg (valor médio de 12,18 Bq/kg), 4 a 13 Bq/kg (valor médio de 7,75 Bq/kg) e 13 a 894 Bq/kg (valor médio de 121,28 Bq/kg). Se a média ponderada de Ra_{eq} (82 Bq/kg) ou da taxa de dose (35 nGyh^{-1}) (Tabela 5.4) das rochas da bacia do Rio Corumbataí é considerada como o "background" natural da área, então, verifica-se que nenhuma amostra de solo possui atividade ou taxa de exposição maior que esses valores (Tabela 5.5). A média de Ra_{eq} (32,21 Bq/kg) e da taxa de dose ($14,79 \text{ nGyh}^{-1}$) nos solos da bacia do Rio Corumbataí representam apenas 39% dos valores encontrados para as rochas, indicando um nível mais baixo de radioatividade nos solos. Isto se deve ao fato de que nos horizontes superficiais existe uma lixiviação muito intensa, de maneira que a radiação externa adicional para a população devida aos solos na bacia do Rio Corumbataí é mínima.

Tabela 5.5 – Atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , Ra_{eq} e taxa de exposição nos solos da bacia do Rio Corumbataí.

Ponto	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	Ra_{eq} (Bq/kg)	TE^1 (nGyh $^{-1}$)
1	28	4	56	38	17

2	23	7	115	42	19
3	18	9	92	38	17
4	5	4	311	34	16
5	10	4	689	69	31
6	5	4	894	80	36
7	8	4	13	15	7
8	17	4	86	19	19
9	24	4	508	69	31
10	17	4	101	20	19
11	5	8	282	38	17
12	17	7	130	36	16
13	33	12	193	65	29
14	15	7	174	37	17
15	28	6	140	43	19
16	16	8	202	43	19
17	7	7	65	22	10
18	16	10	124	39	18
19	17	11	159	44	20
20	19	10	118	42	19
21	17	9	192	43	18
22	8	4	47	23	11
23	7	4	101	21	9
24	32	6	83	47	21
25	9	7	59	23	11
26	11	4	101	23	11
27	5	10	172	33	15
28	5	7	45	19	9
29	8	6	42	20	9
30	11	4	56	21	10
31	5	11	53	25	11
32	13	13	26	34	15
33	27	4	178	46	21
34	5	4	36	14	6
35	10	9	44	26	12
36	5	10	86	26	12
37	8	8	62	24	11
38	10	8	80	27	12
39	11	7	51	25	11
40	11	10	65	30	13
41	5	4	42	14	6
42	29	11	128	55	25
43	9	4	131	25	11
44	10	11	42	29	13
45	5	4	48	14	6
46	5	8	38	19	9
47	9	8	74	26	12

48	8	8	42	23	11
49	13	5	54	24	11
50	14	4	47	23	11
51	12	8	89	29	13
52	5	5	95	20	9
53	10	10	68	30	13
54	6	5	77	20	9
55	10	8	123	30	13
56	8	4	196	27	12
57	12	10	104	34	15
58	10	11	92	33	15
59	10	12	74	33	15
60	6	10	75	26	12
61	19	10	125	30	13
62	10	10	68	43	19
63	11	10	139	36	16
64	11	12	62	33	15
65	10	12	74	33	15
66	12	10	160	39	18
67	11	12	101	36	16
68	7	10	53	25	11
69	10	10	57	29	13
70	12	10	61	31	14
71	12	12	98	37	17
72	10	11	59	30	13
Média	12,18	7,75	121,21	32,21	14,79

Incerteza analítica \pm 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1σ .

¹Taxa de exposição estimada pelo uso da DRCF = 0,0414, 0,623 e 0,461 nGyh⁻¹ por Bq/kg de ⁴⁰K, ²³²Th e ²²⁶Ra, respectivamente (UNSCEAR, 1993).

5.4 – ENTRADAS ANTRÓPICAS DE RADIONUCLÍDEOS NOS SOLOS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

O conhecimento da geologia da área e da taxa de exposição média de cada formação e solo possibilita gerar mapas de isovalores da taxa de exposição na bacia do Rio Corumbataí. A Fig. 5.6 ilustra a taxa de dose obtida para as rochas da bacia do Rio Corumbataí. Como pode ser observado, o sudeste da bacia apresenta maior taxa de exposição, pelo fato de se encontrar rochas argilosas da Formação Corumbataí e siltosas da Formação Itararé, Tatuí e Irati. A cidade de Rio Claro situa-se nesta região, de maneira que

seus habitantes estão sujeitos a dose maior de radiação que outros municípios da bacia do Rio Corumbataí. O restante da área exibe menor taxa de exposição relacionada com arenitos (Formação Pirambóia e Botucatu) e diabásios (Formação Serra Geral).

A Fig. 5.7 apresenta a distribuição da taxa de dose obtida para os solos da bacia do Rio Corumbataí. O mapa mostra que ocorre uma maior taxa de exposição na região sul da bacia do Rio Corumbataí. Nessa região, há a presença de rochas do Grupo Tubarão (Fig. 2.4), argissolos vermelho-amarelos (Fig. 2.5) e de plantações de cana-de-açúcar (Fig. 2.3) onde há aplicação de fertilizantes fosfatados, corretivos agrícolas e vinhaça. Taxas de dose acima 29 nGy h^{-1} ocorrendo na região sul da bacia (amostras 5, 6, 9 e 13 coletadas na região próxima à confluência dos Rios Corumbataí e Piracicaba), podem ser atribuídas ao fato de que hoje aplica-se somente vinhaça ao invés de fertilizantes fosfatados como no passado. Assim, a aplicação de vinhaça eleva a atividade de ^{40}K dos solos nesta região, proporcionando um aumento da taxa de dose em relação às geradas pelas demais amostras de solo da bacia do Rio Corumbataí. A taxa de dose também é relativamente elevada em direção à cidade de Rio Claro, devido à aplicação de fertilizantes fosfatados.

Fertilizantes são usados na agricultura, particularmente nas regiões tropicais, onde o intemperismo dos nutrientes do solo é mais intenso. Os fertilizantes mais usados na bacia do Rio Corumbataí são os MAPs, ambos originários de rochas fosfáticas, com percentual de fosfato variando de 20 a 25% (Fertisa, 1986). A rocha fosfática contém radionuclídeos e outros contaminantes, os quais são precipitados como minerais de fosfato e cálcio durante sua deposição. Radionuclídeos (^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K) estão presentes em rochas fosfáticas (Ring, 1977) e, conseqüentemente, em fertilizantes (teores de 90 a 100 ppm de urânio, de acordo com Paschoa, 1984). Outra fonte de ^{40}K é o KCl (Ferreira et al., 1997) e de ^{226}Ra é o gesso (Mazzilli et al., 2000), que são utilizados como corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí. Considerando uma aplicação de 600 kg/ha de fertilizantes fosfatados, 200 hg/ha de KCl e 1,5 ton/ha de gesso, verifica-se que o uso contínuo desses produtos nas plantações de cana-de-açúcar pode contribuir para o aumento da taxa de dose. Estes resultados são compatíveis com os obtidos por Ferreira et al. (1997) na região de Araras (SP), onde a presença de anomalias radiométricas em solos desenvolvidos de rochas básicas foi atribuída ao uso de fertilizantes fosfatados no cultivo de cana-de-açúcar (anomalias de ^{40}K resultantes da indústria canavieira).

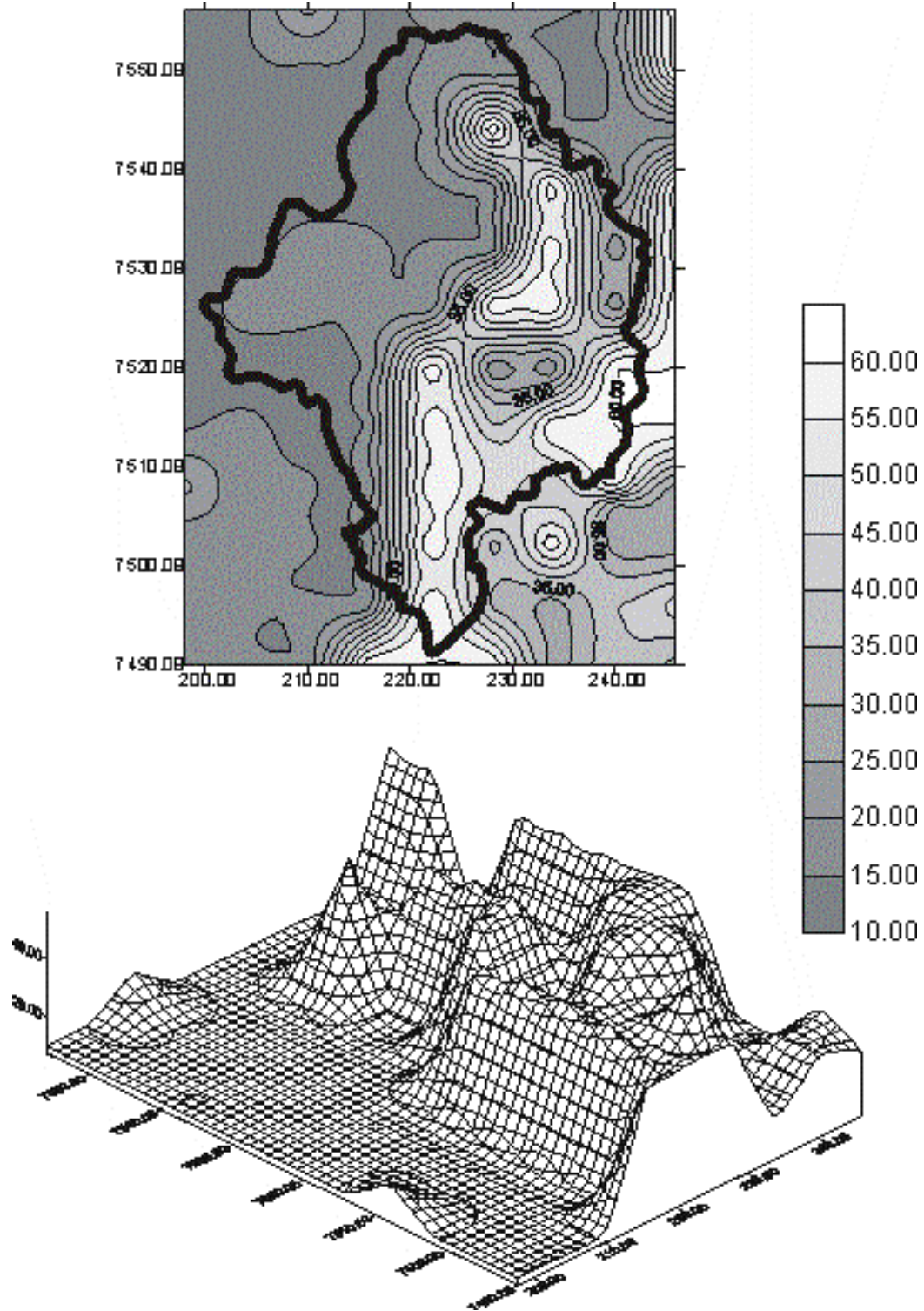


Fig. 5.6 - Mapa da taxa de dose (nGy h⁻¹) no ar 1 m acima do solo para as rochas da bacia do Rio Corumbataí.

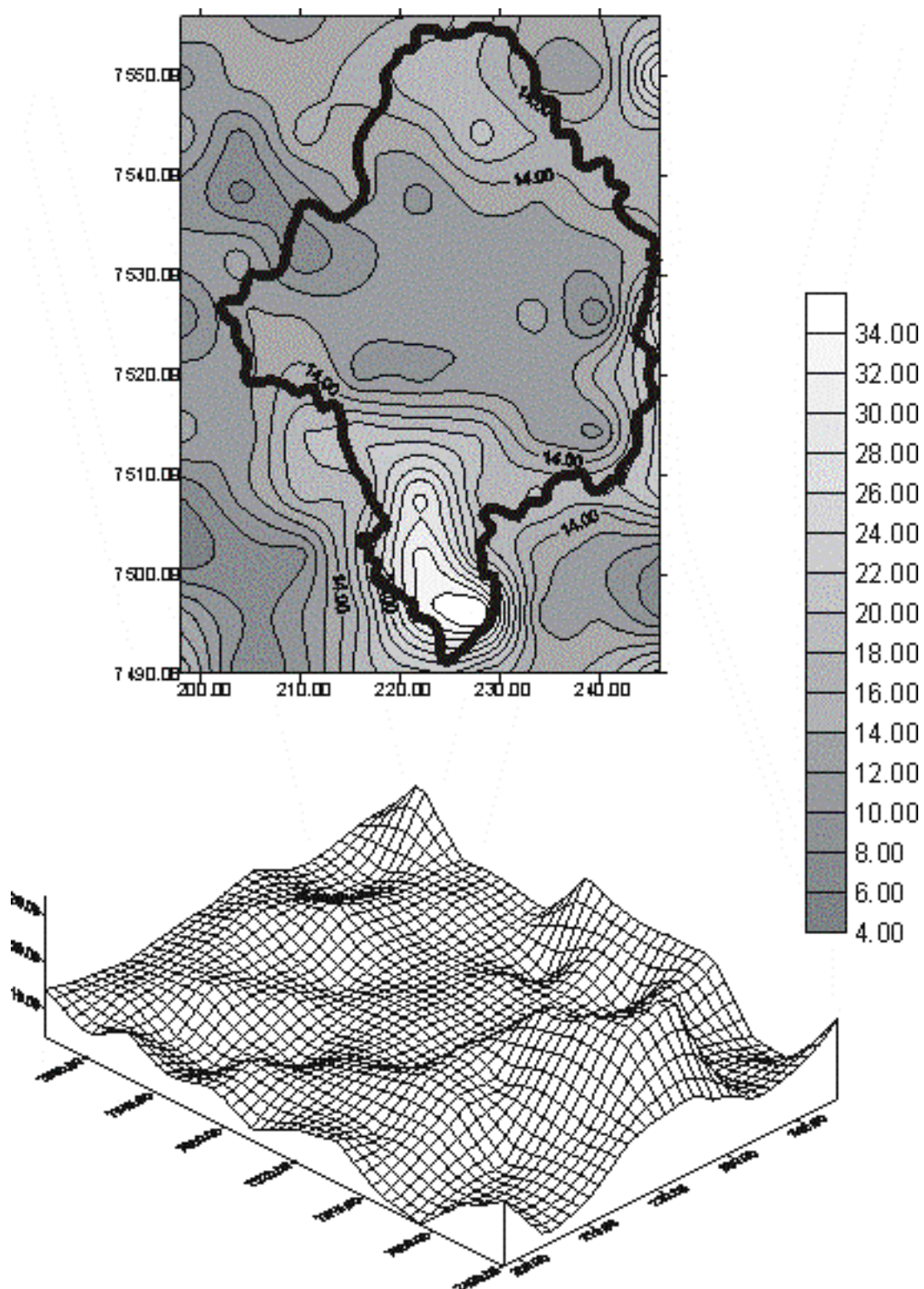


Fig. 5.7 - Mapa da taxa de dose (nGyh⁻¹) no ar 1 m acima do solo para os solos da bacia do Rio Corumbataí.

**6 - METAIS PESADOS, FLÚOR E RADIONUCLÍDEOS EM ROCHAS FOSFÁTICAS
E SEUS PRODUTOS INDUSTRIAIS, FERTILIZANTES E CORRETIVOS
AGRÍCOLAS UTILIZADOS NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ**

A adubos minerais e inorgânicos (fertilizantes fosfatados) são muito utilizados na agricultura brasileira e mundial como fonte de macro e micro nutrientes para culturas onde o solo é empobrecido. Fertilizantes fosfatados são manufaturados de rochas fosfáticas e, de acordo com sua origem, podem conter vários elementos menores e traços, incluindo-se nisso metais pesados e flúor (Camelo et al., 1997; Mirlean et al., 2001). Muitos estudos nacionais e internacionais mostram uma presença variável desses elementos nos diferentes fertilizantes fosfatados o que torna impossível realizar generalizações sobre o seu impacto ambiental (Allaway, 1968; Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Adriano, 1985; Mortvedt, 1987; Alloway, 1990; Bockman et al., 1990; Mortvedt, 1991; Freitas, 1992; Charter et al., 1993; Kponblekou & Tabatabai, 1994; Malavolta, 1994; Mc Laughlin et al, 1996; Gimeno-García et al., 1996; Camelo et al., 1997; Abdel-Haleem et al., 2001).

O uso destes produtos pode levar a um aumento de determinados elementos no solo, de onde passariam às plantas (principalmente em solos ácidos) e destas, como forragem ou alimento, ao animal e homem. Assim, é importante conhecer a proporção dessas transferências, o que representam para a saúde animal e humana e o que se pode fazer para evitar uma eventual acumulação excessiva (Malavolta, 1994). A contínua aplicação de fertilizantes fosfatados também pode elevar a concentração de metais pesados e flúor para a drenagem superficial em áreas fertilizadas. No estado de São Paulo, perdas de NO_3^- e PO_4^{3-} de solos agrícolas pelo lixiviamento e águas superficiais são responsáveis por entradas antrópicas de 50 % e 57 % de NO_3^- e PO_4^{3-} , respectivamente, para as águas do Rio Corumbataí, as quais podem resultar na eutrofização desse rio (Conceição & Bonotto, 2002 a). Assim, neste capítulo é apresentada a a concentração e variabilidade dos elementos maiores (P_2O_5 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , BaO e SrO), metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e flúor em amostras de rochas fosfáticas até os produtos finais MAP (fosfato monoamônico), DAP (fosfato diamônico), SSP (super fosfato simples), TSP (super fosfato triplo) e gesso (sub-produto).

A rocha fosfática também contém radionuclídeos que foram precipitados como minerais de fosfato de cálcio durante a sua formação. O principal fenômeno envolvido é a substituição isomórfica, ou seja, a substituição do cálcio pelo urânio devido à similaridade entre o tamanho de seus raios iônicos (Guzman, 1992). A apatita contida nos concentrados de rocha fosfática é destruída pela ação do ácido sulfúrico durante a preparação dos superfosfatos, podendo concentrar ainda mais os radionuclídeos nos produtos finais. Este ataque químico pode quebrar o equilíbrio radioativo secular encontrado no concentrado fosfático, levando a um fracionamento isotópico nas fases finais da produção. Vários autores relatam a existência de radionuclídeos em fertilizantes derivados de rochas fosfáticas por todo o mundo (Menzel, 1968; Pfister et al., 1976; Ring, 1977; Guimond, 1978; Rothbaum et al., 1979; Mortvedt, 1986; Guzman, 1992; Todorovsk & Kulev, 1993; Sam & Holm, 1995; Hull & Burnett, 1996; Alam et al., 1997; Ioannides et al., 1997; Ibrahim, 1998; Khan et al., 1998; Sam et al., 1999; Khater et al., 2001), sendo essa presença primeiramente notada em 1908 (Ring, 1977). Outros trabalhos estudaram o comportamento dos radionuclídeos no gesso (Bolívar et al., 1995; Rutherford et al., 1995; Haridasan et al., 2002) e no ácido fosfórico (Singh et al., 2001) que são subprodutos da indústria de fertilizantes. No Brasil, alguns trabalhos abordaram esse assunto (Cullen & Paschoa, 1978; Paschoa et al., 1984; Lapido-Loureiro, 1986), levando em consideração a ocorrência de radionuclídeos na rocha fosfática e no gesso (Pessenda et al., 1988; Godoy, 1989; Mazzilli & Saueia, 1997; Mazzilli et al., 2000).

A elevada concentração de radionuclídeos nos fertilizantes e seus derivados poderia levar à sua redistribuição no meio ambiente pela atividade agrícola, aumentando a radiação gama emitida pelos solos, conforme descrito no capítulo anterior. Assim, este capítulo também aprofunda o conhecimento sobre a distribuição de radionuclídeos nas rochas fosfáticas e seus produtos industriais, fornecendo ainda informações sobre a sua presença nos ácidos fosfórico e fluorssilícico, com o propósito de identificar possíveis transferências desses radionuclídeos para essas fases durante a produção de alguns tipos de fertilizantes.

6.1 – METAIS PESADOS E FLÚOR

Os resultados da análise dos principais óxidos, metais pesados e flúor na pilha de homogeneização de rocha fosfática, rejeito industrial, concentrado fosfático, MAP, DAP, SSP, TSP e gesso produzidos nos complexos de Tapira e Catalão estão ilustrados nas Tabelas 6.1 a 6.4 e Figuras 6.1 a 6.4.

As rochas fosfáticas apresentam concentração de 9% de P_2O_5 e 12 a 15% de P_2O_5 para os complexos de Tapira e Catalão, respectivamente, e alta concentração de elementos maiores (CaO, Fe_2O_3 , TiO_2 , BaO e SrO). As rochas fosfáticas de Tapira são compostas por apatita - $Ca_5F(PO_4)_3$, quartzo - SiO_2 , perovskita - $CaTiO_3$, anatásio - TiO_2 , goethita - $HFeO_2$, magnetita - Fe_3O_4 , Al-fosfatos - $MgAl_2(OH)_2(PO_4)_2$, granada - $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ e phlogopita - $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ e as rochas fosfáticas de Catalão contêm apatita - $Ca_5F(PO_4)_3$, quartzo - SiO_2 , goethita - $HFeO_2$, magnetita - Fe_3O_4 , Al-fosfatos $Al_3(OH)_2(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$, phlogopita $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ e barita $BaSO_4$. Essas rochas fosfáticas também possuem altos valores de F (devido à presença da apatita) e quando a concentração de metais pesados é comparada com sua média na Crosta Terrestre (Cd = 0,5 ppm, Cr = 200 ppm, Cu = 100 ppm, Ni = 80 ppm, Pb = 16 ppm e Zn = 50 ppm, como descrito por Sauerbeck, 1992), observa-se um enriquecimento na concentração de Cd, Cu (para as rochas fosfáticas de Catalão) Ni, Pb e Zn, com somente a concentração de Cr ficando abaixo de sua média na Crosta Terrestre. Quando comparada a variação mundial da concentração de rochas fosfáticas obtidas por vários autores e resumida por Malavolta (1994) (Cd = 1-100, Cr = 7-500, Cu = 1-1000, Ni = 0-100, Pb = 0-10 e Zn = 4-1000 ppm), com a concentração média dos metais pesados nas rochas fosfáticas de Tapira e Catalão, então, a concentração de Cd, Cr, Cu e Zn estão dentro dessa variação, mas a concentração de Ni e Pb são maiores que sua variação mundial.

Tabela 6.1 – Resultados da análise (%) de rochas fosfatadas do Complexo de Catalão e seus produtos industriais.

Amostra	Descrição	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO	SrO	Umidade
U - 1	Rocha	12,00	14,50	12,50	1,62	42,40	1,49	5,26	1,62	0,36	5,38
U - 2	Rocha	15,20	18,80	12,90	1,38	35,50	0,88	4,69	1,89	0,47	5,00
U - 3	Rejeito	7,30	9,18	34,50	0,88	29,50	2,36	9,39	1,20	0,26	3,22
U - 4	Rejeito	8,26	10,50	31,10	1,07	29,20	2,24	10,30	1,14	0,31	3,07
U - 5	Concentrado	36,80	49,40	2,19	<0,10	2,00	0,46	0,61	2,79	1,09	1,11
U - 6	Concentrado	34,30	45,40	3,40	0,29	3,66	0,63	0,57	3,85	0,98	1,86
U - 7	MAP	47,30	0,96	0,19	<0,10	2,29	0,68	0,14	<0,10	<0,10	
U - 8	MAP	47,10	0,95	0,22	<0,10	2,32	0,67	0,14	<0,10	<0,10	
U - 9	DAP	52,50	0,92	0,14	<0,10	2,64	0,55	0,32	<0,10	<0,10	
U - 10	DAP	51,00	0,83	0,14	<0,10	2,82	0,56	0,45	<0,10	<0,10	
U - 11	Gesso	1,56	32,40	1,37	<0,10	0,53	<0,10	0,23	0,97	0,61	20,2
U - 12	Gesso	1,42	32,50	1,17	<0,10	0,49	<0,10	0,20	0,99	0,61	21,1

Tabela 6.2 – Resultados da análise (%) de rochas fosfatadas do Complexo de Tapira e seus produtos industriais.

Amostra	Descrição	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO	SrO	Umidade
F - 1	Rocha	9,02	8,54	11,50	5,17	39,21	2,04	15,42	1,46	0,84	6,25
F - 2	Rocha	9,19	8,77	11,90	5,13	38,20	2,04	15,81	1,46	0,84	5,89
F - 3	Rejeito	2,51	14,20	32,50	3,06	18,7	9,41	12,70	<0,10	<0,10	4,98
F - 4	Rejeito	3,24	13,00	38,20	2,37	19	6,64	11,10	0,21	0,1	5,10
F - 5	Concentrado	34,70	50,40	3,23	<0,10	2,35	1,08	1,77	0,33	1,00	3,80
F - 6	Concentrado	35,30	51,60	1,64	<0,10	1,3	0,74	0,80	0,29	0,98	4,78
F - 7	SSP	20,90	25,70	2,36	0,16	2,09	0,60	0,33	1,13	0,55	43,60
F - 8	SSP	19,50	25,50	1,26	0,15	2,12	0,48	0,32	1,69	0,55	41,60
F - 9	TSP	50,40	20,70	0,53	<0,10	1,86	0,83	0,55	<0,10	0,31	
F - 10	TSP	49,90	20,30	0,53	<0,10	1,89	0,83	0,65	<0,10	0,32	
F - 11	MAP	56,80	0,86	<0,10	<0,10	2,26	0,80	0,37	<0,10	<0,10	
F - 12	MAP	58,60	0,81	<0,10	<0,10	2,31	0,82	0,39	<0,10	<0,10	
F - 13	Gesso	19,10	26,20	0,27	<0,10	0,93	0,31	0,60	<0,10	0,46	46,84
F - 14	Gesso	18,70	27,91	0,51	0,14	0,85	0,28	0,58	<0,10	0,49	45,56

Tabela 6.3 – Resultados da análise (ppm) de metais pesados e flúor em rochas fosfatadas do Complexo de Catalão e seus produtos industriais.

Amostra	Descrição	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
U - 1	Rocha	4	156	171	186	71	197	784
U - 2	Rocha	4	105	157	111	73	182	822
U - 3	Rejeito	4	139	105	137	74	207	614
U - 4	Rejeito	4	122	106	111	67	207	632
U - 5	Concentrado	3	17	24	31	41	46	1386
U - 6	Concentrado	4	14	35	48	49	83	1506
U - 7	MAP	3	15	27	34	24	62	1368
U - 8	MAP	3	13	26	32	21	57	1386
U - 9	DAP	2	23	24	32	19	46	1230
U - 10	DAP	2	23	22	31	19	44	1254
U - 11	Gesso	3	9	8	18	37	11	1014
U - 12	Gesso	3	9	6	15	34	6	942

Tabela 6.4 – Resultados da análise (ppm) de metais pesados e flúor em rochas fosfatadas do Complexo de Tapira e seus produtos industriais.

Amostra	Descrição	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
F - 1	Rocha	4	70	96	117	44	326	710
F - 2	Rocha	4	71	98	116	45	273	640
F - 3	Rejeito	3	34	55	41	32	104	560
F - 4	Rejeito	4	38	63	44	32	97	580
F - 5	Concentrado	3	5	13	19	33	25	1074
F - 6	Concentrado	3	4	9	15	31	12	1254
F - 7	SSP	2	11	24	36	38	48	510
F - 8	SSP	3	13	21	31	45	44	420
F - 9	TSP	2	6	10	16	23	25	492
F - 10	TSP	2	5	9	14	22	20	546
F - 11	MAP	2	7	10	15	20	23	330
F - 12	MAP	2	5	9	13	20	22	372
F - 13	Gesso	2	3	6	5	15	10	210
F - 14	Gesso	1	2	2	3	8	5	180

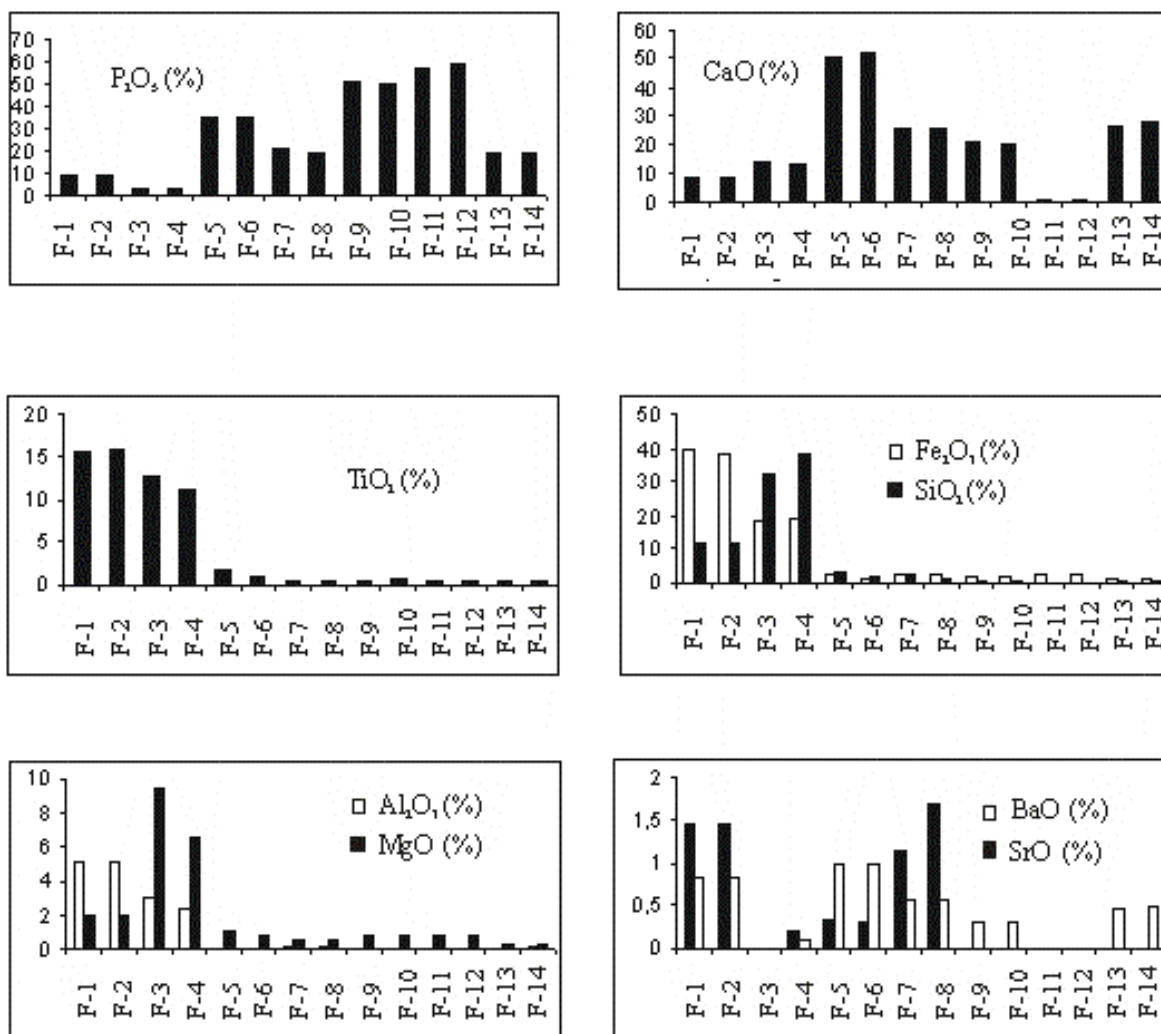


Fig. 6.1 – Resultados da análise de rochas fosfatadas e produtos industriais do Complexo de Tapira.

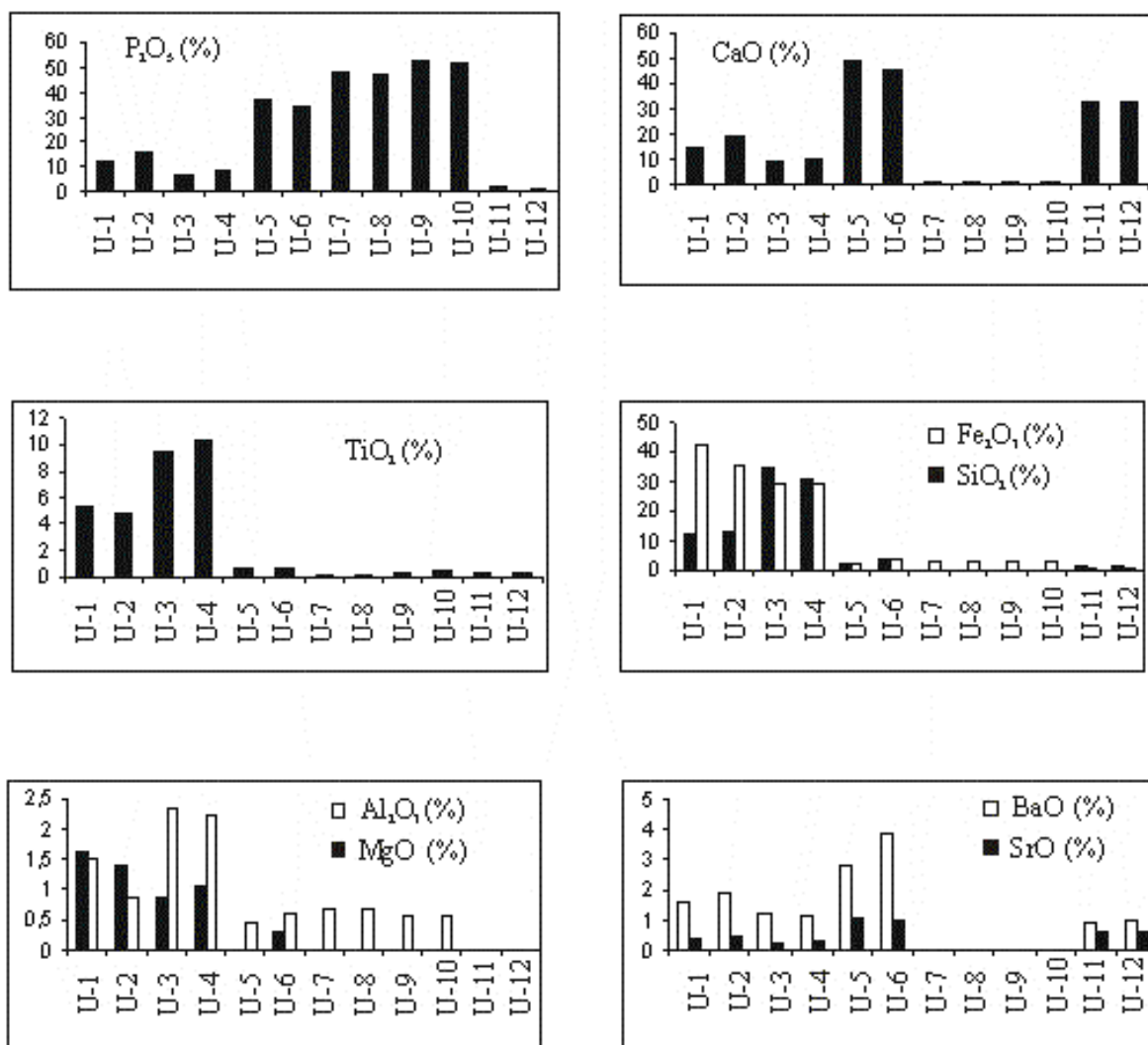


Fig. 6.2 – Resultados da análise de rochas fosfatadas e produtos industriais do Complexo de Catalão.

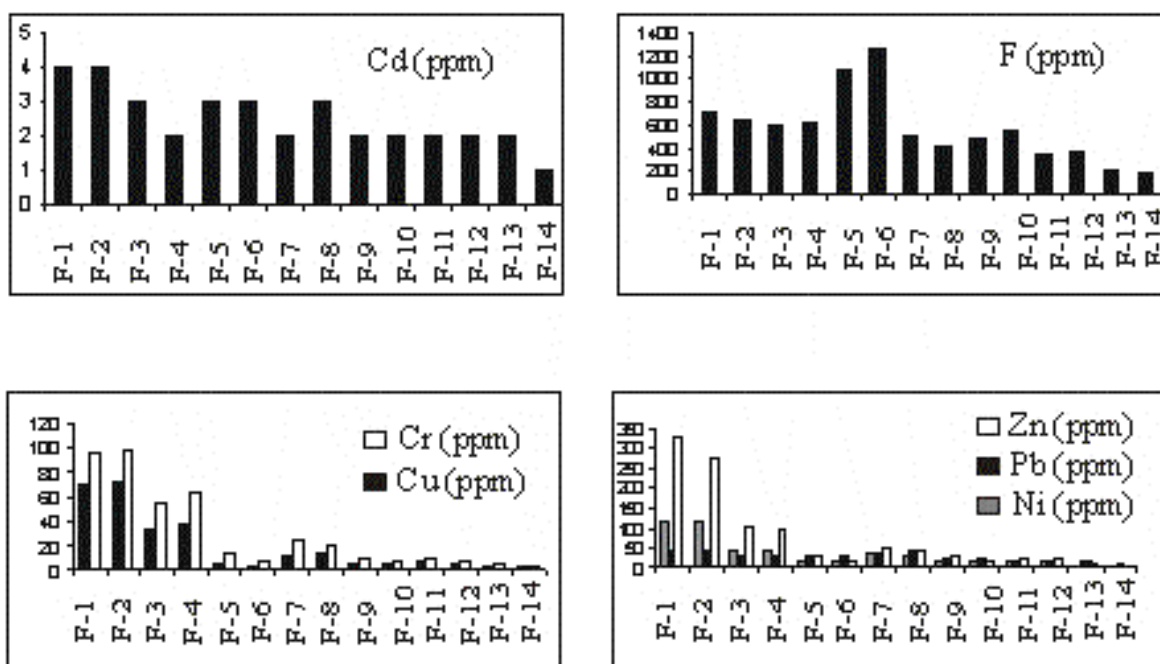


Fig. 6.3 - Metais pesados e flúor nas rochas fosfatadas e seus produtos industriais do Complexo de Tapira.

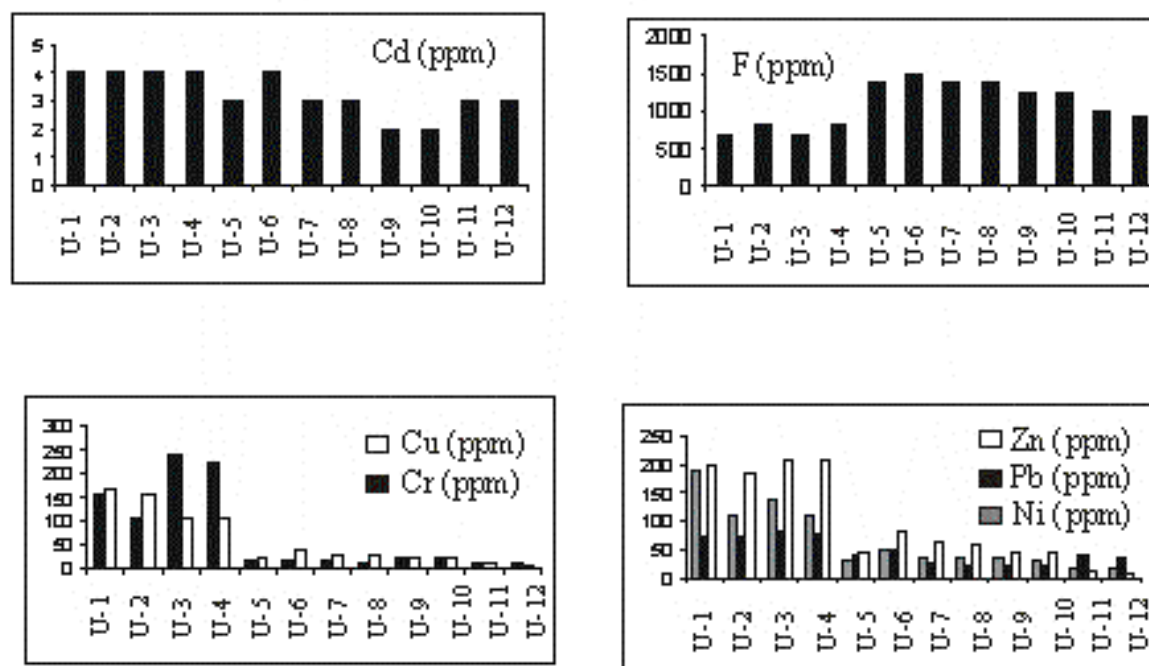


Fig. 6.4 - Metais pesados e flúor nas rochas fosfatadas e seus produtos industriais do Complexo de Catalão.

O primeiro passo para a obtenção dos produtos industrializados é o processo de concentração por flotação, onde as apatitas são concentradas. Com isto, o concentrado final fica enriquecido em P_2O_5 , CaO, BaO e SrO, que fazem parte da composição das apatitas, e SiO_2 (quartzo), Al_2O_3 , MgO (Al-fosfatos, granada e phlogopita), Fe_2O_3 (magnetita e goethita), e TiO_2 (perovskita e anatásio) estão indo para o rejeito. A Tabela 6.5 e Fig. 6.5 mostram o total de metais pesados e flúor contidos nas rochas fosfáticas (10^3 ton/ano) exploradas em Tapira e Catalão e produtos obtidos pelo processo de flotação (rejeito e concentrado fosfático) durante um ano. O processo de separação por flotação em Catalão fraciona aproximadamente 84, 84, 54, 70, 81, 91 e 64% de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e F, respectivamente, para o rejeito. Em Tapira, esse fracionamento também ocorre em proporções parecidas ao Complexo de Catalão, ou seja, 54, 44, 52, 31, 62, 29 e 72% de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e F, respectivamente, vão para o rejeito. Assim, através do processo de separação por flotação são incorporados nos concentrados fosfáticos de Tapira e Catalão não mais que 15% dos metais pesados e 30% do flúor do total contido na rocha fosfática.

Tabela 6.5 – Total de metais pesados e flúor (10^3 ton/ano) nas rochas fosfáticas exploradas em Tapira e Catalão e produtos obtidos pelo processo de flotação durante um ano (Robson Santos Aglisnkas, comunicação pessoal).

Material	Produção anual	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
Rocha fosfática¹	13,5 milhões de toneladas	54	952	1310	1573	601	4043	9113
Rejeito¹	11,6 milhões de toneladas	29	418	685	493	371	1166	6612
Concentrado fosfático¹	1,9 milhões de toneladas	6	9	21	32	61	35	2212
Rocha fosfática²	6 milhões de toneladas	24	783	984	891	432	1137	4818
Rejeito²	5 milhões de toneladas	20	653	528	620	350	1035	3115
Concentrado fosfático²	1 milhões de toneladas	3,5	30	30	40	45	65	1446

¹ Tapira

² Catalão

O P_2O_5 se concentra ainda mais no SSP, TSP, MAP e DAP, ocorrendo a maior retenção no MAP e DAP. CaO, BaO e SrO, após o ataque ácido inicial, se fracionam e vão para o gesso, SSP e TSP. O MAP e o DAP possuem pouco CaO (menos de 1%), portanto, essas frações não incorporam o CaO que fica retido no gesso. Relativamente aos metais pesados e flúor nos fertilizantes fosfatados, a concentração de Cr, Cu, Ni e Zn diminuem no SSP, TSP, MAP e DAP, sendo o gesso o produto industrial com menor concentração desses elementos. A concentração de metais pesados nos produtos industriais (SSP, TSP, MAP, DAP) corresponde aquela obtida em outros locais (Charter et al., 1993; Kponblekou & Tabatabai, 1994; Malavolta, 1994; Gimeno-García et al., 1996; Camelo et al., 1997; Abdel-Haleem et al., 2001). Para uma melhor discussão do fracionamento dos metais pesados e flúor, os valores da produção do Complexo de Tapira para o concentrado fosfático, SSP, gesso e H_3PO_4 serão utilizados, estando os valores representados na Tabela 6.6 e Fig. 6.6. Aproximadamente 12% de Cd, 38% de Cr, 30% de Cu, 29% de Ni, 19% de Pb, 37% de Zn e 6% de F permanecem incorporados no fertilizante fosfatado SSP, com um máximo de 13% de Zn fracionado para o gesso, ficando a maior parte retida na fase ácida.

Tabela 6.6 – Metais pesados e flúor (10^3 ton/ano) no concentrado fosfático e seus produtos para o Complexo de Tapira (Robson Santos Aglisnkas, comunicação pessoal).

Material	Produção anual	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
PC¹	1,9 x 10 ³ tons	6	9	21	32	61	35	2212
SSP	280.000 tons	0,7	3,4	6,3	9,4	11,6	12,9	130,2
Gesso	375.000 tons	0,6	0,9	1,5	1,5	4,3	4,7	73,1
H₃PO₄								

¹ Concentrado fosfático

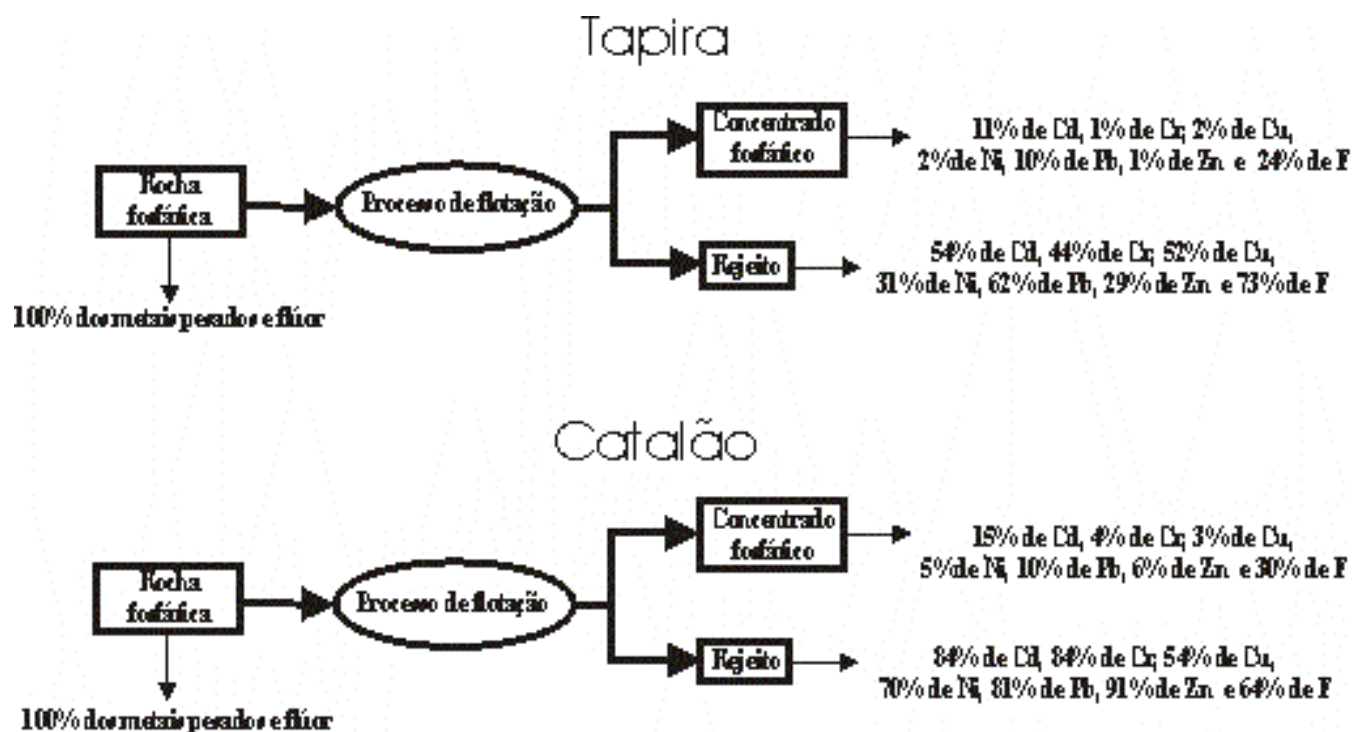


Fig. 6.5 - Distribuição dos metais pesados e flúor para as rochas fosfáticas e seu produto obtidos pelo processo de flotação.

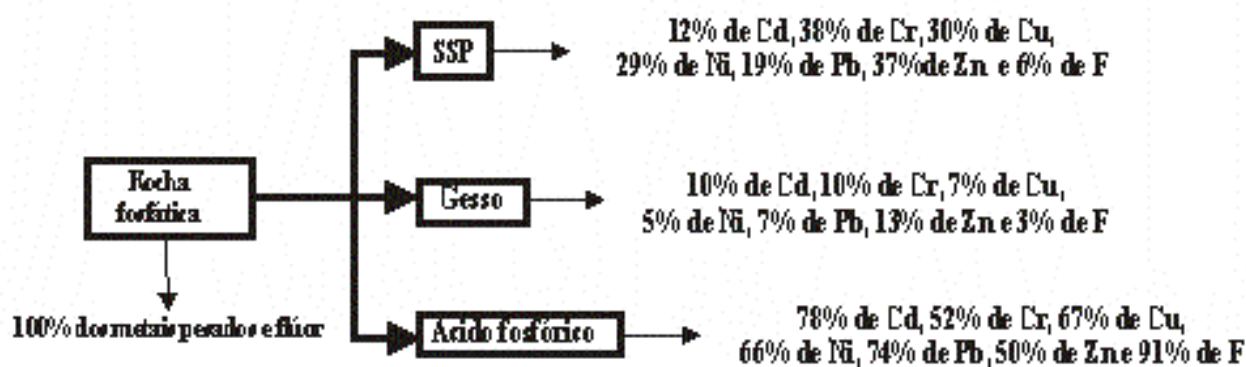


Fig. 6.6 - Distribuição de metais pesados e flúor no concentrado fosfático e seus produtos industrializados.

6.1.1 – Riscos ambientais associados

O sistema solo-planta é comumente descrito por vários compartimentos que se comunicam mediante reações de transferências, todas elas reversíveis, onde se pode incluir os fertilizantes e corretivos. A fase sólida consiste do complexo organo-mineral do solo, ou seja, de associação argila com o húmus. Assim, esses elementos podem ser (Malavolta, 1994):

Essenciais: sem ele a planta não vive, fazendo parte de compostos vitais ou de reações cruciais para a vida das plantas; pode ser um macro-nutriente ou micro-nutriente, de acordo com a qualidade exigida (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, etc.);

Benéficos ou úteis: não são essenciais; a planta vive sem eles; sua presença, entretanto, é capaz de contribuir para o crescimento, produção ou para a resistência a condições desfavoráveis do meio (Co, Ni e V);

Tóxicos: prejudiciais à planta, não se enquadrando em nenhuma das duas categorias anteriores (Al, Cd, Cr, Hg, Pb, etc.); prejudicam o crescimento e produção mesmo quando presentes na matéria seca em teores relativamente baixos (o Al é o elemento tóxico mais típico em condições naturais).

Todos os elementos essenciais devem estar presentes na planta, mas nem todos os elementos presentes são essenciais. Os elementos essenciais são fornecidos pelo solo, adubo ou corretivo, além do carbono, hidrogênio e oxigênio fornecidos pelo ar e água (Malavolta, 1994). Eles podem ser:

Macro-nutrientes: nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre;

Micro-nutrientes: boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel, sódio, selênio, silício e zinco.

Micro-nutrientes como o Cu, Ni e Zn são essenciais para diversas funções em vegetais, sem evidências de algum dano para a saúde humana. Por exemplo, O Cu têm papel no metabolismo de fenóis e lignificação, formação do grão de polén e fixação de N₂, já o Ni é responsável pela urease e o Zn pela síntese do citocromo C e formação do amido (Malavolta, 1994). Cd, Cr e Pb são elementos não essenciais (ou sem função) e dependendo das concentrações podem ser tóxicos para as plantas. Os solos brasileiros são normalmente ácidos com baixa concentração de material orgânica e deficientes de micro-nutrientes

(metais pesados ou não), o que ocasiona decréscimo da produtividade agrícola, daí sendo importante a adição de fertilizantes fosfatados (Malavolta, 1994), os quais são aplicados anualmente em taxas de 600 kg/ha (1 ha = 10.000 m²).

A Tabela 6.7 apresenta a concentração média dos metais pesados e flúor nos fertilizantes fosfatados produzidos nos Complexos de Tapira e Catalão, a qual pode ser empregada para estimar a respectiva entrada máxima por unidade de terra arável (Tabela 6.7). A alta adição de 826 g/ha de F pode ser responsável pela poluição de águas superficiais ou subterrâneas (Mirlean, et al., 2001), onde, sob condições geoquímicas favoráveis, poderia poluir 590 m³ de água numa concentração equivalente à do limite de tolerância brasileiro de 1,4 mg/L (CONAMA, 1992).

Na Tabela 6.8 aparecem dados ingleses, norte-americanos e brasileiros sobre valores permitidos de acúmulo de metais pesados, quando se trata da aplicação de lodo de esgoto, os quais serão utilizados na discussão a seguir por falta de dados relativos a outros adubos. Notam-se semelhanças e, até mesmo, coincidências nos limites ingleses e norte-americanos, os quais são inferiores aos valores adotados no Brasil (a única exceção é o Pb).

Tabela 6.7 – Concentração média (ppm) e aplicação por área arável (g/ha) de metais pesados e flúor nos fertilizantes fosfatados dos Complexos de Tapira e Catalão.

Fertilizante	(ppm)							(g/ha)						
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
SSP¹	3	12	23	34	42	46	465	1,8	7,2	13,8	20,4	25,2	27,6	279
TSP¹	2	6	10	15	23	23	519	1,2	3,6	6,0	9,0	13,8	13,8	311
MAP¹	2	6	10	14	20	23	351	1,2	3,6	6,0	8,4	12,0	13,8	211
MAP²	3	14	27	33	23	60	1377	1,8	8,4	16,2	19,8	13,8	36,0	826
DAP²	2	23	23	32	19	45	1308	1,2	13,8	13,8	19,2	11,4	27,0	785

¹ Tapira

² Catalão

Tabela 6.8 – Diretrizes gerais para a adição de metais ao solo sem danos potenciais.

Elemento	Inglaterra¹	EUA¹	Brasil²
	(kg/ha) por ano	(kg/ha) por ano	(kg/ha) por ano
Cd	0,166	0,166	1,9
Cr	33,33	-----	-----
Cu	9,33	9,33	75,0
Ni	2,33	9,33	21,0
Pb	33,33	37,33	15,0
Zn	18,66	18,66	140,0

¹ Davies (1980) e Adriano (1986) ² CETESB(1999)

Se o valor máximo encontrado para cada metal (Tabela 6.7) é considerado ser aplicado juntamente com os produtos de maneira contínua, ano a ano, então é possível comparar os resultados relativos à quantidade anual com os valores limites para o Brasil e a Inglaterra (Tabela 6.9). Segunda se verifica, a adição destes metais pesados é menor que o limite permitido por ano no Brasil, e o tempo necessário de aplicações contínuas para atingir o máximo permitido por ano variou de 592 anos para o Pb até 10556 anos para o Cd. Esses resultados sugerem que metais pesados, micro-nutrientes ou não, existentes nos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados nas plantações brasileiras e empregados de acordo com as taxas recomendadas, não aumentam suas concentrações em solos para níveis perigosos e nem oferecem risco ao ecossistema e à saúde animal e humana.

Tabela 6.9 – Estimativa da adição de metais pesados em relação aos limites estabelecidos pela Inglaterra (UK) e Brasil (BRA).

Elemento	Permitido (UK)¹	Permitido (BRA)²	Adição (kg/ha)	Anos para o	Anos para o
	(kg/ha) por ano	(kg/ha) por ano	por ano	permitido (UK)	permitido (BRA)
Cd	0,166	1,9	0,0018	92	10556
Cr	33,33	-----	0,0138	2415	-----
Cu	9,33	75,0	0,0162	576	4629
Ni	2,33	21,0	0,0204	114	1029
Pb	33,33	15,0	0,0252	1323	592
Zn	18,66	140,0	0,0360	518	3889

¹ Davies (1980) e Adriano (1986) ² CETESB(1999)

Esta conclusão encontra apoio em vários estudos internacionais (Mulla et al., 1908; Smilde & Van Luit, 1983; Mortvedt, 1985; Mortvedt, 1987; Alcorido & Reigheigl, 1993) e nacionais (Amaral Sobrinho, 1993; Malavolta, 1994), indicando que o aumento de Cd, Pb e Ni na cadeia alimentar humana (McLaughlin et al., 1996) não se deve a fertilizantes fosfatados ou corretivos agrícolas (menos de 1 %, segundo Malavolta, 1994), mas a outras fontes antrópicas, como resíduos e esgotos industriais e domésticos, galvanoplastia e defensivos agrícolas.

6.2 – RADIONUCLÍDEOS NAS ROCHAS FOSFÁTICAS

A atividade de ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K , o Ra_{eq} e as razões de atividade $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ e $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ nas rochas fosfáticas são apresentadas na Tabela 6.10 e Figs. 6.7 e 6.8. A atividade média de ^{238}U é de 727 Bq/kg (59 ppm) em rochas fosfáticas, inserindo-se no intervalo de 37 a 4900 Bq/kg (3-400 ppm), referido por Menzel (1968). Concentração de urânio maior que 200 ppm é de potencial interesse econômico (IAEA, 1979), apesar da maioria das minerações de urânio exibir concentrações variando entre 1000 e 5000 ppm (Sam & Holm, 1995). Assim, as rochas fosfáticas dos Complexos de Tapira e Catalão não podem ser consideradas economicamente viáveis como sub-produto da indústria de fosfato. Para os depósitos fosfatados (Tabela 6.11), essas rochas têm concentração de ^{238}U maior que as do Egito, URSS, norte da Flórida, Tunísia, Kurun - Sudão e menor que as do Marrocos, Israel, Jordânia, Argélia, Uro - Sudão e Tanzânia. Para os depósitos brasileiros de rochas fosfáticas, esses complexos possuem concentração de ^{238}U menor que Araxá (1849 Bq/kg ou 150 ppm) e maior que Jacupiranga (370 Bq/kg ou 30 ppm).

A atividade de ^{226}Ra (256 e 316 Bq/kg para os Complexos de Tapira e Catalão, respectivamente, está dentro da variação de 100 até 10000 Bq/kg encontrada por Rossler et al. (1979) em várias partes do mundo, sendo menor que nos outros depósitos citados na Tabela 6.11, com exceção do depósito fosfatado de Kola na USSR. A atividade de ^{40}K é superior à de inúmeros depósitos fosfáticos de várias partes do mundo (Tabela 6.11). Em relação ao ^{232}Th , a atividade é maior que a média registrada para rochas fosfáticas (74 Bq/kg ou 18 ppm, de acordo com Menzel, 1968) e depósitos referidos na Tabela 6.11. Isto

pode ser explicado pela sua origem, ou seja, os depósitos fosfatados de Tapira e Catalão são originados pela laterização de complexos ultrabásicos (alcalinos) carbonatíticos de idade Mesozóica bordeando a bacia do Paraná (Herz, 1977). As rochas encontradas nesses complexos são dunitos, piroxenitos, foscorititos, flogopititos e carbonatitos. Desde o Terciário, estes complexos estão sendo alterados, resultando na formação de um espesso perfil laterítico, com aproximadamente 100 m de profundidade, enriquecido em P, Nb, terras raras, Ti e radionuclídeos (Oliveira & Imbernon, 1998).

A alteração química leva à separação dos nuclídeos das séries radioativas naturais, os quais possuem diferentes propriedades químicas, de maneira que o estado de equilíbrio radioativo secular nas rochas pode ser rompido (Ivanovich & Harmon, 1992). Assim, a distribuição de nuclídeos em um perfil de alteração resulta de mudanças químicas ocorridas entre fases, num modelo de sistema aberto (Rosholt, 1967). A razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas rochas fosfáticas do Complexo de Tapira é menor que 1,00 (0,87) devido ao fato do lixiviamento preferencial do ^{234}U em relação ao ^{238}U , um resultado típico de rochas alteradas (Dooley et al., 1966). Para as rochas fosfáticas do Complexo de Catalão essa razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ é praticamente 1,00 (1,03), denotando equilíbrio radioativo secular. Nestes complexos, a razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ é muito menor que 1, indicando uma maior solubilidade e mobilidade do ^{226}Ra em relação ao ^{238}U durante os processo de alteração (Ivanovich & Harmon, 1992).

A atividade de Ra_{eq} nas rochas do Complexo de Catalão é menor que em Uro - Sudão e Arusha - Tanzânia e para o Complexo de Tapira é menor apenas que o de Arusha – Tanzânia. Esses dados indicam que os depósitos fosfatados estudados neste trabalho são bastante radioativos, principalmente devido ao ^{232}Th acumulado durante os processos intempéricos. Valores de 2184 e 874 nGyh^{-1} são obtidos para a taxa de dose nos Complexos de Tapira e Catalão, respectivamente, de maneira que estas áreas podem ser consideradas de alta radioatividade natural, pois, a radiação gama externa é maior que 230 nGyh^{-1} (UNSCEAR, 1993).

Tabela 6.10 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razões de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nas amostras de rocha fosfática.

Amostra	^{238}U	^{234}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Ra_{eq}	$^{234}U/^{238}U$	$^{226}Ra/^{238}U$
Catalão (U-1)	872	898	342	1232	282	2125	1,03	0,40
Catalão (U-2)	863	889	289	1070	291	1841	1,03	0,34
Tapira (F-1)	1270	1105	295	3344	1303	5177	0,87	0,24
Tapira (F-2)	1356	1166	217	3131	1100	4779	0,86	0,17

Incerteza analítica \pm 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1 σ .Tabela 6.11– Atividade dos radionuclídeos e Ra_{eq} (Bq/kg) nas rochas fosfáticas de diferentes países.

País	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Ra_{eq}	Referência
Brasil (Araxá)	1849					Cullen & Paschoa (1978)
Brasil (Jacupiranga)	370					Lapido-Loureiro (1986)
URSS (Kola)	40	30	80	40	147	Guimond (1990)
Marrocos	1700	1600	20	10	1629	Guimond (1990)
Sudão (Uro)	2598	2263	2,5	51,7	2270	Sam & Holm (1995)
Sudão (Kurun)	684	555	0,83	23	558	Sam & Holm (1995)
Egito (Abu-Tartor)	408	287	23,7	21,4	323	Khater et al. (2001)
USA (North Florida)	474	648				Rossler et al. (1979)
Tanzânia (Arusha)	4641	5022	717	286	6069	Makweba & Holm (1993)
Israel	1726	1852	11	4	1868	Olszewska (1995)
Tunísia	580	821	29	32	865	Olszewska (1995)
Argélia	1627	619	64	22	712	Olszewska (1995)
Jordânia	1837	1044	2	8	1048	Olszewska (1995)

Incerteza analítica \pm 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1 σ .

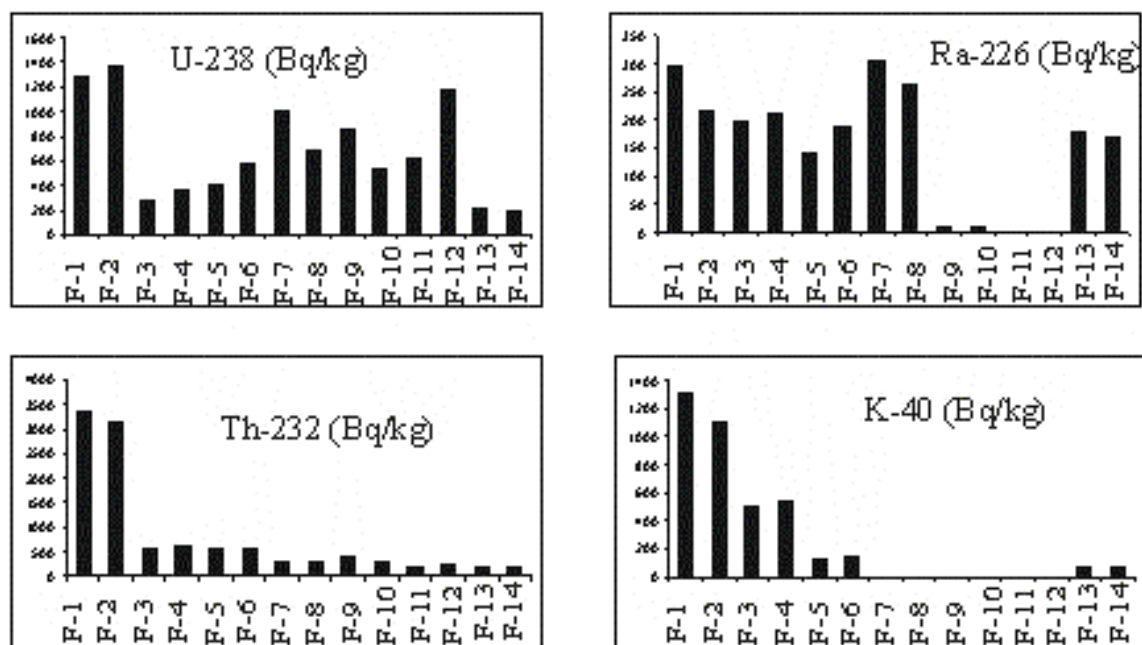


Fig. 6.7 – Atividade dos radionuclídeos nas rochas fosfáticas e produtos industriais do Complexo de Tapira.

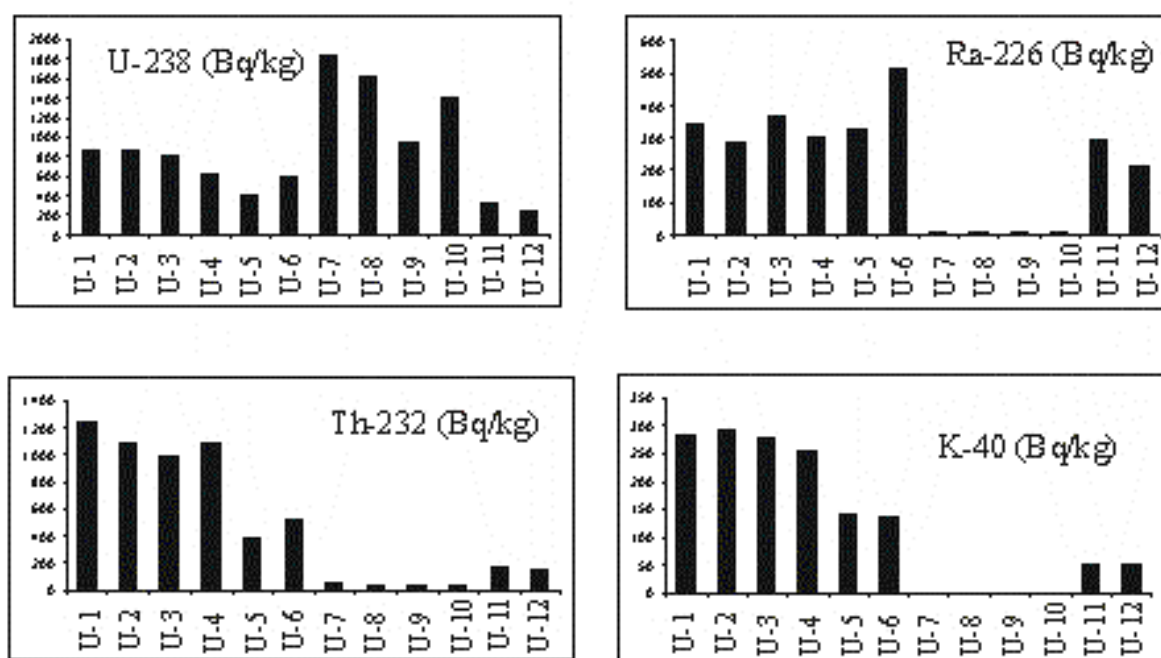


Fig. 6.8 – Atividade dos radionuclídeos nas rochas fosfáticas e produtos industriais do Complexo de Catalão.

6.3 – RADIONUCLÍDEOS NOS PRODUTOS INDUSTRIAIS DAS ROCHAS FOSFÁTICAS

A atividade de ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K no rejeito industrial, concentrado fosfático, MAP, DAP, SSP, TSP e gesso está expressa nas Tabelas 6.12 e 6.13 (Figs. 6.6 e 6.7), respectivamente, para os Complexos de Catalão e Tapira. A Tabela 6.14 apresenta a concentração desses radionuclídeos nos ácidos fosfórico (H_3PO_4) e fluorssilícico (H_2SiF_6) produzidos pelos Complexos de Catalão e Tapira.

O primeiro passo para obtenção dos produtos industrializados derivados das rochas fosfáticas dos Complexos de Tapira e Catalão é o processo de separação por flotação. A Tabela 6.15 e Fig. 6.9 mostram a atividade de ^{238}U , ^{232}Th e ^{226}Ra levando em consideração a produção anual de rocha fosfática, no concentrado fosfático e rejeito pelos Complexos de Tapira e Catalão. Para as rochas fosfáticas de Catalão, Valarelli (1971) caracterizou uma assembléia mineral com radionuclídeos em suas composições, tais como apatita, monazita goethita e pirocloro. O processo de separação por flotação para o Complexo de Catalão está fracionando aproximadamente 69, 87 e 75% de ^{238}U , ^{226}Ra e ^{232}Th para o rejeito (Tabela 6.15), respectivamente, pois, esses radionuclídeos devem estar incorporados, provavelmente nas monazitas, goethita e pirocloros que vão para o rejeito. Para o Complexo de Tapira, a atividade de ^{238}U e ^{232}Th obtida pela soma do concentrado fosfático e rejeito representa cerca de 19-26% da atividade determinada na rocha fosfática. Neste perfil de alteração, os radionuclídeos devem estar incorporados em complexos solúveis e estruturas sólidas cristalizadas (minerais transformados ou neoformados), amorfas ou coloidais, incluindo óxi-hidróxidos e óxidos de ferro (Short et al., 1989). A baixa atividade de radionuclídeos encontrada nos concentrados fosfáticos sugere que o processo de flotação deve estar carreando os radionuclídeos incorporados em complexos solúveis para a água utilizada no processo. Assim, através do processo de separação por flotação são incorporados menos que 10% dos radionuclídeos nos concentrados fosfáticos produzidos nos Complexos de Tapira e Catalão (Tabela 6.15), resultado que difere daqueles obtidos por Mazzilli et al., (2000) que encontraram que 90% do ^{226}Ra e 80% do ^{232}Th são fracionados para o gesso, permanecendo o ^{238}U predominantemente incorporado no ácido fosfórico durante o processo industrial. As diferenças possivelmente se devem ao fato de

que Mazzilli et al. (2000) consideraram em seu balanço apenas o gesso e a rocha fosfática. Os concentrados fosfáticos de Catalão e Tapira possuem razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ igual a 1, indicativa de equilíbrio radioativo secular para as apatitas, enquanto que a razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ igual a 0,34 para os dois complexos indica lixiviamento preferencial do ^{226}Ra em relação ao ^{238}U neste mineral.

Tabela 6.12 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ nos produtos industrializados do Complexo de Catalão.

Amostra	Descrição	^{238}U	^{234}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Ra_{eq}	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$
U – 3	Rejeito	801	785	364	989	276	1799	0,98	0,45
U – 4	Rejeito	624	636	297	1081	255	1862	1,02	0,47
U – 5	Concentrado	392	396	130	385	143	888	1,01	0,33
U – 6	Concentrado	606	612	215	520	134	1268	1,01	0,35
U – 7	MAP	1849	1849	11	65	<5	104	1,00	<0,01
U – 8	MAP	1615	1615	11	41	<5	70	1,00	<0,01
U – 9	DAP	953	924	11	42	<5	70	0,97	<0,01
U – 10	DAP	1398	1440	11	34	<5	60	1,03	<0,01
U – 11	Gesso	321	321	292	172	53	542	1,00	0,91
U – 12	Gesso	234	229	213	151	48	433	0,98	0,91

Incerteza analítica \pm 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1 σ .

Tabela 6.13 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ nos produtos industrializados do Complexo de Tapira.

Amostra	Descrição	^{238}U	^{234}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Ra_{eq}	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$
F – 3	Rejeito	274	284	195	579	504	1061	1,04	0,71
F – 4	Rejeito	353	339	214	631	532	1157	0,96	0,60
F – 5	Concentrado	394	394	140	588	132	991	1,00	0,35
F – 6	Concentrado	577	583	189	557	140	996	1,01	0,33
F – 7	SSP	1007	997	304	286	<5	713	0,99	0,30
F – 8	SSP	690	690	262	272	<5	651	1,00	0,37
F – 9	TSP	857	848	7	408	<5	590	0,99	<0,01
F – 10	TSP	538	527	9	311	<5	454	0,98	0,02
F – 11	MAP	613	607	<1	200	<5	286	0,99	<0,01
F – 12	MAP	1159	1124	<1	221	<5	316	0,97	<0,01
F – 13	Gesso	310	210	280	206	60	479	1,00	0,90
F – 14	Gesso	298	178	269	185	63	438	1,00	0,90

Incerteza analítica \pm 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1 σ .

A atividade dos radionuclídeos nos produtos industrializados (SSP, TSP, MAP, DAP) insere-se no intervalo de variação mundial para os fertilizantes fosfatados (Menzel, 1968; Pfister et al., 1976; Ring, 1977; Guimond, 1978; Rothbaum et al., 1979; Guzman, 1992; Mortvedt, 1992, Todorovsk & Kulev, 1993; Bolívar et al., 1995; Alam et al., 1997; Ioannides et al., 1997; Ibrahim, 1998, Khan et al., 1998). Se for considerada uma dose efetiva anual média para fontes naturais de 2,4 mSv por ano (UNSCEAR, 1993), então, o máximo de Ra_{eq} seria de 544 Bq/kg. Os fertilizantes fosfatados SSP e TSP possuem atividade de Ra_{eq} maior que 544 Bq/kg (Tabela 6.13), porém, o MAP e DAP (Tabela 6.12) possuem baixo nível de radioatividade. O ácido fosfórico produzido nos Complexos de Tapira e Catalão fica enriquecido em ^{238}U e deficiente em ^{226}Ra , conforme indicado pelo valor de 0,14-0,15 da razão de atividade $^{226}Ra/^{238}U$ (Tabela 6.14). O alto valor para a concentração ^{238}U no ácido fosfórico (Tabela 6.14) insere-se no intervalo de variação de 0,005 a 0,05 g de $^{238}U/L$ sugerido por Singh et al. (2001). O concentrado fosfático do Complexo de Tapira é mais enriquecido em U e Th e, conseqüentemente, o ácido fosfórico produzido por este complexo também é mais enriquecido nesses radionuclídeos relativamente ao produzido pelo Complexo de Catalão (Tabela 6.14).

Tabela 6.14 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ em H_3PO_4 e H_2SiF_6 derivados dos Complexos de Tapira e Catalão.

Ácido	^{238}U (Bq/L)	^{238}U (ppm)	^{232}Th (Bq/L)	^{232}Th (ppm)	^{226}Ra (Bq/L)	^{40}K (Bq/L)	$^{234}U/^{238}U$	$^{226}Ra/^{238}U$
H_3PO_4 – Catalão	157	12.757	158	38.566	24	<5	1,02	0,15
H_3PO_4 – Tapira	375	30.387	458	111.829	52	<5	1,01	0,14
H_2SiF_6 - Tapira	0.5	41	2,5	625	<1	<5	1,01	<0,01

Incerteza analítica \pm 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1 σ .

Tabela 6.15 – Atividade de ^{238}U , ^{232}Th e ^{226}Ra (Bq/ano) para as rochas fosfáticas de Tapira e Catalão e seus produtos obtidos pelo processo de separação por flotação.

Material	Produção anual	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th
Rocha fosfática¹	13,5 milhões de toneladas	$1,77 \times 10^{13}$	$3,46 \times 10^{12}$	$4,37 \times 10^{13}$
Rejeito¹	11,6 milhões de toneladas	$3,63 \times 10^{12}$ (21%)	$2,37 \times 10^{12}$ (69%)	$7,02 \times 10^{12}$ (16%)
Concentrado fosfático¹	1,9 milhão de toneladas	$9,22 \times 10^{11}$ (5%)	$3,13 \times 10^{11}$ (9%)	$1,08 \times 10^{12}$ (3%)
Rocha fosfática²	6 milhões de toneladas	$5,20 \times 10^{12}$	$1,89 \times 10^{12}$	$6,91 \times 10^{12}$
Rejeito²	5 milhões de toneladas	$3,56 \times 10^{12}$ (69%)	$1,65 \times 10^{12}$ (87%)	$5,18 \times 10^{12}$ (75%)
Concentrado fosfático²	1 milhões de toneladas	$4,99 \times 10^{12}$ (10%)	$1,73 \times 10^{11}$ (9%)	$4,52 \times 10^{11}$ (7%)
	¹ Tapira	² Catalão		

A atividade de ^{238}U é maior no SSP, TSP, MAP e DAP em relação ao concentrado fosfático (Tabelas 6.12 e 6.13). Comparando-se o gesso e o concentrado fosfático, verifica-se que a atividade de ^{226}Ra aumenta no gesso em relação à atividade de ^{238}U . A atividade de ^{232}Th e ^{40}K diminui no SSP, TSP, MAP, DAP e gesso em relação ao concentrado fosfático. Para uma melhor discussão do fracionamento desses radionuclídeos, serão utilizados os valores da produção do concentrado fosfático, SSP, gesso e H_3PO_4 do Complexo de Tapira, os quais estão representados na Tabela 6.16 e Fig. 6.10. O ^{238}U fica incorporado nos fertilizantes fosfatados (26%), gesso (12%) e H_3PO_4 (62%), permanecendo o ^{238}U nos fertilizantes fosfatados como $[(\text{UO}_2)\text{SO}_4]$ e $[\text{U}(\text{SO}_4)_2]$, ambos solúveis em água (Rothbaum et al., 1979). O ^{226}Ra está presente no gesso (33%), bem como incorporado no SSP (25%) e H_3PO_4 (42%). Ocorre uma distribuição preferencial do ^{226}Ra (33%) no gesso em relação ao ^{238}U (12%) e ^{232}Th (7%), devido seu comportamento químico similar ao do cálcio, onde é precipitado como $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Roessler, 1990) ou $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4$ (radiobarita) (Rutherford et al., 1995). Este processo é evidenciado pela comparação da razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ do concentrado fosfático e gesso nos dois complexos (Tabelas 6.12 e 6.13). A alta atividade de ^{232}Th no H_3PO_4 (86%) (Tabela 6.16) indica que o ^{232}Th permanece retido preferencialmente nesta fase.

Tabela 6.16 – Atividade de ^{238}U , ^{232}Th e ^{226}Ra (Bq/ano) para o concentrado fosfático e seus produtos industriais (SSP, gesso e H_3PO_4) para o Complexo de Tapira.

Material	Produção anual	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th
Concentrado fosfático	1,9 milhões de toneladas	$9,22 \times 10^{11}$	$3,13 \times 10^{11}$	$1,08 \times 10^{12}$
SSP	280.000 toneladas	$2,38 \times 10^{11}$ (26%)	$7,92 \times 10^{10}$ (25%)	$7,81 \times 10^{10}$ (7%)
Gesso	375.000 toneladas	$1,14 \times 10^{11}$ (12%)	$1,03 \times 10^{11}$ (33%)	$7,33 \times 10^{10}$ (7%)
H_3PO_4		(62%)	(42%)	(86%)

6.4 – RISCOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS RADIONUCLÍDEOS

Assumindo a mesma taxa de aplicação de fertilizantes fosfatados (600 kg/ha) do item 6.1.1, é possível estimar a quantidade máxima anual de radionuclídeos recebida pelo solo, isto é, 104 (MAP – Catalão), 17 (SSP – Tapira), 22 (TSP – Tapira) e $<1 \text{ Bq/m}^2$ de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K , respectivamente, serão distribuídos por unidade de terra arável (Tabela 6.17). Esses valores são menores que em muitas partes do mundo, onde rochas fosfáticas não tratadas têm sido usadas como fertilizantes para plantações (Pfister et al., 1976; Makweba & Holm, 1993; Sam et al., 1999; Khater et al., 2001). No Estado de São Paulo, perdas de ^{238}U de solos agrícolas por lixiviação e escoamento superficial representam uma entrada antrópica de 43 % para as águas superficiais do Rio Corumbataí no período de chuva (Conceição & Bonotto, 2002 a), confirmando o proposto por UNSCEAR (1966), que sugere que o ^{238}U não se acumularia nos solos devido ao seu lixiviamento nos níveis superiores pelas águas de chuva.

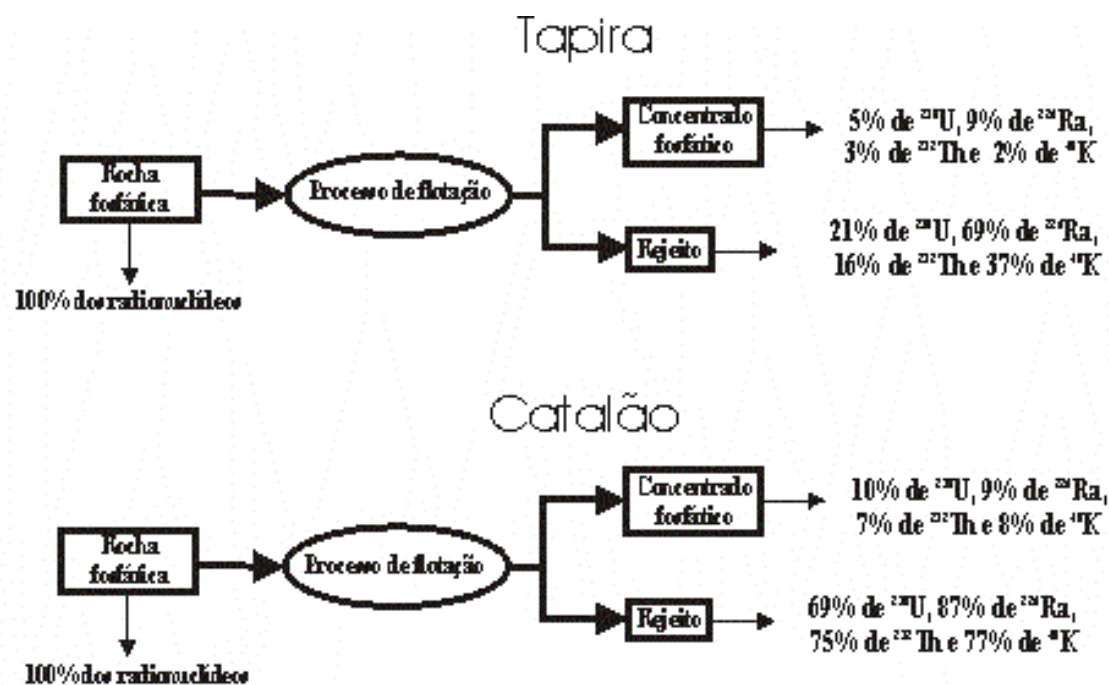


Fig. 6.9 - Distribuição dos radionuclídeos para as rochas fosfáticas e seu produto obtidos pelo processo de flotação.

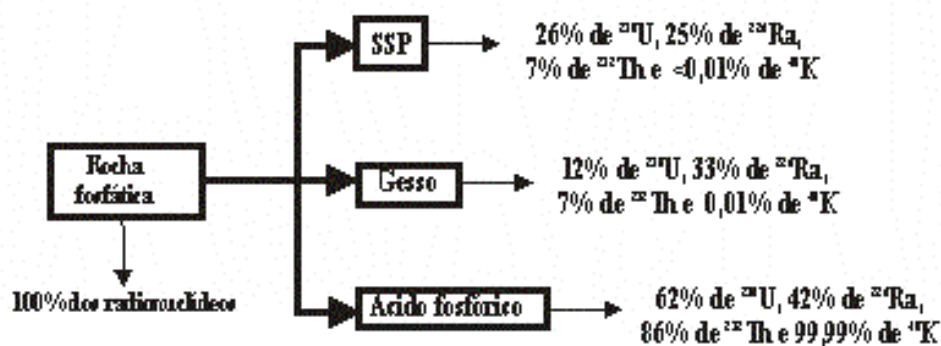


Fig. 6.10 - Distribuição de radionuclídeos no concentrado fosfático e seus produtos industrializados.

Tabela 6.17 – Adição anual, aumento e taxa de dose por unidade de terra arável produzida pela aplicação de fertilizantes fostatados dos Complexos de Tapira e Catalão.

Amostra	²³⁸ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	²³⁸ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	Taxa de dose nGyh ⁻¹
	(Bq/m ²)					(Bq/kg)					
SSP¹	51	51	17	17	<1	0,34	51	0,11	0,11	<0,01	0,12
TSP¹	42	42	<1	22	<1	0,28	42	<0,01	0,22	<0,01	0,14
MAP¹	53	53	<1	13	<1	0,35	53	<0,01	0,09	<0,01	0,06
MAP²	104	104	<1	3	<1	0,69	104	<0,01	0,02	<0,01	0,01
DAP²	71	71	<1	2	<1	0,47	71	<0,01	0,01	<0,01	0,01

¹ Tapira

² Catalão

Considerando as entradas anuais de ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K representadas na Tabela 6.17 e assumindo que os radionuclídeos sejam distribuídos homogeneamente sobre os primeiros 10 cm de solos com uma densidade aparente de 1,5 g/cm³ (Bolívar et al., 1995), um aumento máximo de aproximadamente 0,69 (MAP – Catalão), 0,11 (SSP – Tapira), 0,22 (TSP – Tapira) e < 0,01 Bq/kg de solo é estimado para ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K, respectivamente (Tabela 6.17). A quantidade adicionada de ²³⁸U representa apenas 3% da concentração normal de ²³⁸U em solos não perturbados (média mundial de 25 Bq/kg, de acordo com Ibrahim, 1998). Utilizando-se a fórmula derivada de Pfister et al. (1976) para a estimativa da radiação externa causada pelos fertilizantes fosfatados utilizados nas plantações brasileiras, encontra-se uma exposição à radiação adicional de 0,14 nGyh⁻¹ a 1 m acima da superfície, valor que representa apenas 0,25% da média mundial de exposição ao ar livre devido à radiação gama terrestre (55 nGyh⁻¹, de acordo com UNSCEAR, 1993). Assim, o impacto radioativo e a radiação externa adicional para a população devido aos fertilizantes fosfatados são baixos e, conseqüentemente, a contribuição de radionuclídeos contido nos fertilizantes fosfatados utilizados nas plantações brasileiras para a radioatividade natural em terras aradas é comparativamente pequena.

6.5 – FERTILIZANTES E CORRETIVOS AGRÍCOLAS NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

Os resultados da análise dos principais óxidos, metais pesados, flúor e radionuclídeos em fertilizantes fosfatados NPK (5:25:25) e corretivos agrícolas (KCl, calcário dolomítico, calcário calcítico e gesso) utilizados na cultura de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí estão representados nas Tabelas 6.18 a 6.20 e Figs. 6.11 a 6.13.

Os fertilizantes NPK e os corretivos agrícolas contribuem com distintos aportes de elementos nos solos: o NPK quase que exclusivamente com P_2O_5 (um pouco de TiO_2), o gesso mais expressivamente com CaO, TiO_2 , BaO e SrO e os calcários com altas concentrações de CaO, SiO_2 e MgO. Em relação aos metais pesados e flúor, o NPK e o gesso contribuem com todos os metais pesados e, principalmente, com F. Os calcários são responsáveis pelas principais entradas de Cd, não contribuindo o calcário calcítico e o KCl com F. Os fertilizantes fosfatados NPK contribuem com ^{238}U e ^{40}K e o gesso com ^{238}U , ^{226}Ra e ^{232}Th . A razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ nesses produtos indica geralmente equilíbrio radioativo (1), sendo a razão de atividade $^{226}Ra/^{238}U$ sempre menor que 1. Finalmente, os calcários contribuem pouco com estes radionuclídeos relativamente aos demais produtos.

Tabela 6.18 – Principais óxidos nos fertilizantes NPK e nos corretivos agrícolas.

Amostra	Descrição	P_2O_5	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	BaO	SrO	PF ¹
FC-11	NPK	18,71	5,48	0,53	0,15	1,44	0,39	0,14	0,19	0,09	
FC-12	NPK	18,52	5,64	0,46	0,14	1,44	0,28	0,16	0,20	0,08	
FC-21	KCl	0,02	0,38	0,25	0,05	0,14	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	
FC-22	KCl	0,01	<0,10	0,15	0,04	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	
FC-31	Calcário	0,16	55,99	16,79	1,55	0,75	23,41	<0,10	<0,10	<0,10	0,43
FC-32	Calcário	<0,10	29,11	7,26	0,89	<0,10	20,92	<0,10	<0,10	<0,10	42,23
FC-33	Calcário	<0,10	29,95	7,25	0,57	<0,10	21,00	<0,10	<0,10	<0,10	41,11
FC-41	Gesso	1,40	36,42	2,15	0,27	0,70	0,18	0,49	1,92	0,63	10,24
FC-42	Gesso	1,41	35,63	2,08	0,23	0,73	<0,10	0,51	2,07	0,65	9,77

¹ Perda ao fogo

Tabela 6.19 - Metais pesados e flúor nos fertilizantes fosfatados NPK e corretivos agrícolas.

Amostra	Descrição	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
FC-11	NPK	1	19	19	20	27	63	150,6
FC-12	NPK	2	8	20	23	27	57	142,8
FC-21	KCl	2	4	10	11	33	18	<0,018
FC-22	KCl	2	7	14	15	30	18	<0,018
FC-31	Calcário	6	9	52	7	20	5	64,8
FC-32	Calcário	5	3	5	18	43	34	<0,018
FC-33	Calcário	5	3	5	20	44	20	<0,018
FC-41	Gesso	3	8	10	18	33	29	125,4
FC-42	Gesso	3	7	6	14	27	19	156,8

Tabela 6.20 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e $^{226}Ra/^{238}U$ nos fertilizantes NPK e corretivos agrícolas.

Amostra	Descrição	^{238}U	^{234}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Ra_{eq}	$^{234}U/^{238}U$	$^{226}Ra/^{238}U$
FC-11	NPK	587	587	13	20	8915	728	1,00	0,02
FC-12	NPK	588	588	14	31	8936	746	1,00	0,02
FC-21	KCl	<0,1	<0,1	<1	<1	19341	1489		
FC-22	KCl	<0,1	<0,1	<1	<1	20204	1558		
FC-31	Calcário	191	210	69	<1	56	73	1,10	0,36
FC-32	Calcário	10	9,8	7	<1	62	12	0,98	0,70
FC-33	Calcário	11	11,3	8	<1	45	11	1,03	0,73
FC-41	Gesso	126	126	106	183	199	383	1,00	0,84
FC-42	Gesso	155	155	137	147	169	360	1,00	0,88

Incerteza analítica \pm 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1σ .

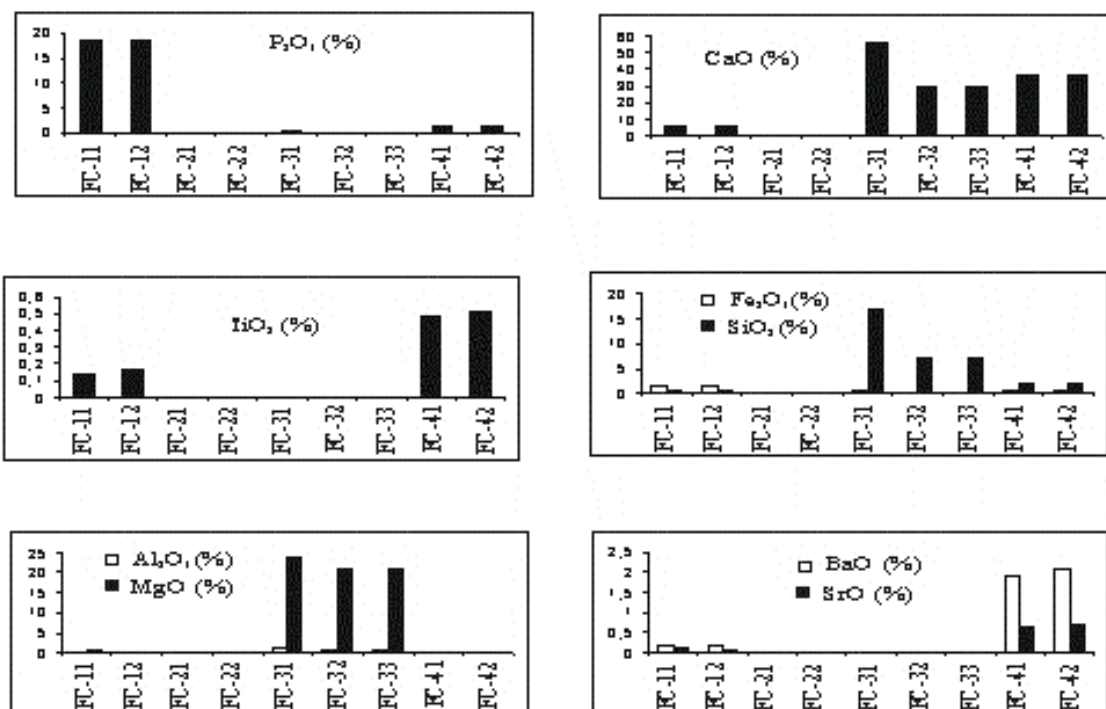


Fig. 6.11 – Principais óxidos nos fertilizantes NPK e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.

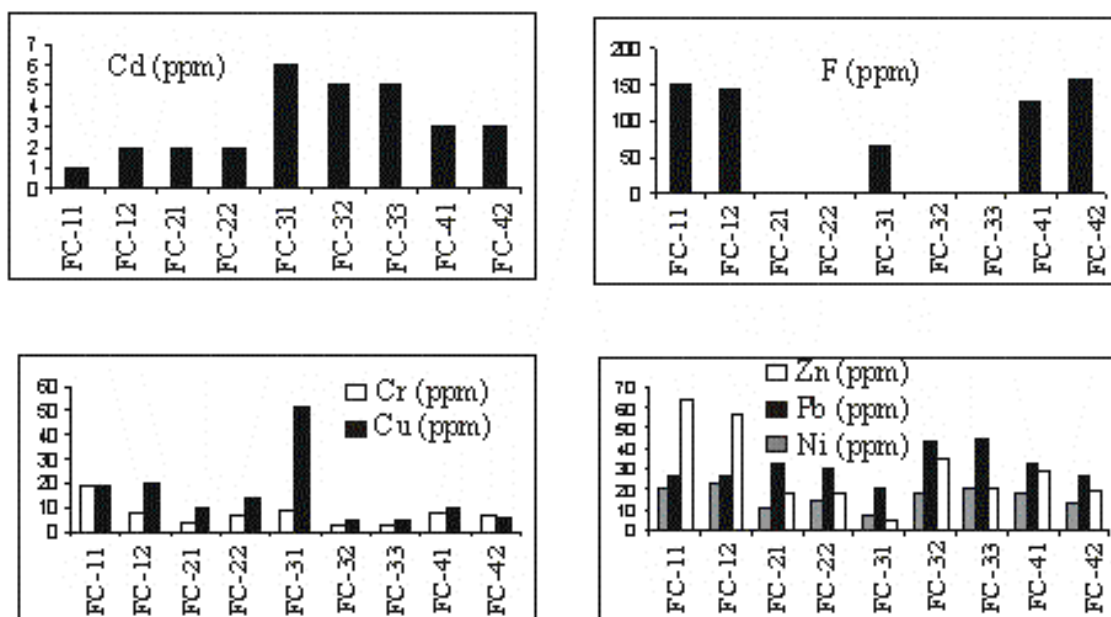


Fig. 6.12 - Metais pesados e flúor nos fertilizantes NPK e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.

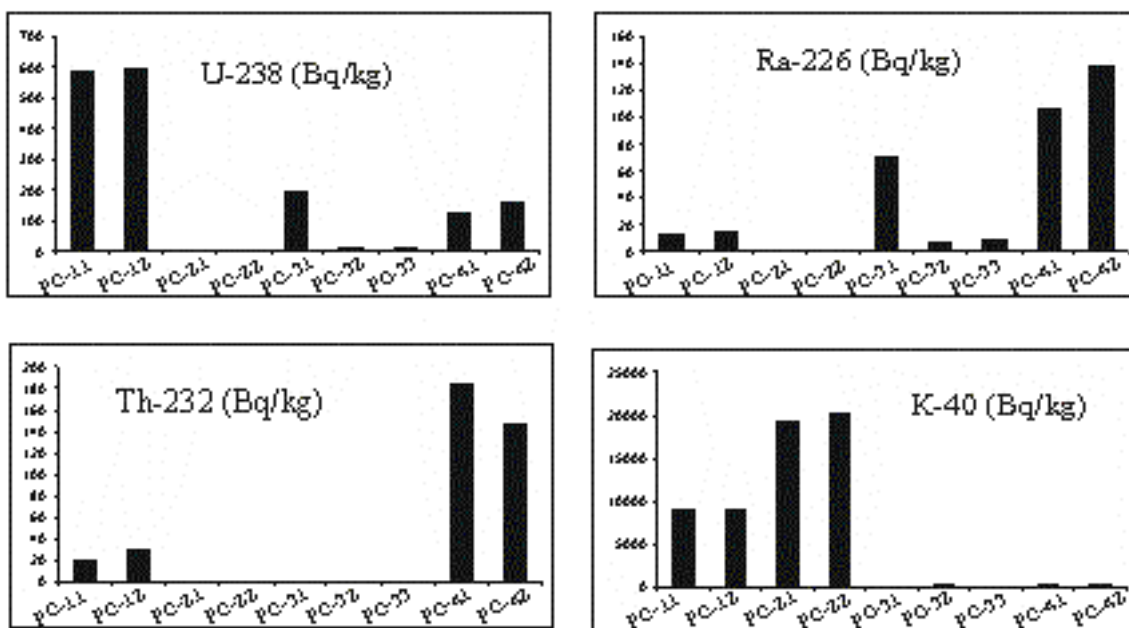


Fig. 6.13 - Radionuclídeos nos fertilizantes NPK e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí.

Na bacia do Rio Corumbataí, a produção agrícola predominante é a cana-de-açúcar, onde geralmente se aplica por ano 600 kg/ha de fertilizantes fosfatados NPK, 2 ton/ha de calcário, 200 hg/ha de KCl e 1,5 ton/ha de gesso (Helder Basaglia Zotelli, comunicação pessoal). Esses dados permitem estimar a quantidade anual de elementos recebida pelos solos, isto é, 133 kg/ha de P_2O_5 , 1341 kg/ha de CaO, 9 hg/ha de TiO_2 , 25 kg/ha de Fe_2O_3 , 243 kg/ha de SiO_2 , 25 kg/ha de Al_2O_3 , 440 kg/ha de MgO, 31 kg/ha de BaO, 10 kg/ha de SrO, 17,8 g/ha de Cd, 31,2 g/ha de Cr, 75,2 g/ha de Cu, 69,5 g/ha de Ni, 138,8 g/ha de Pb, 114,9 g/ha de Zn e 342,9 g/ha de F solúvel. A Tabela 6.21 apresenta a comparação entre os valores estimados e os limites estabelecidos pelo Brasil e Inglaterra. A adição dos metais pesados considerados é menor que o limite de tolerância permitido por ano no Brasil, e o tempo necessário de aplicação contínua para atingir o máximo permitido por ano variou de 107 anos para o Cd até 1218 anos para o Zn. Assim, a utilização de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí, de acordo com as taxa recomendada, não oferece risco ao ecossistema e saúde animal e humana.

Tabela 6.21 - Estimativa da adição de metais pesados em relação aos valores permitidos na Inglaterra (UK) e Brasil (BRA).

Elemento	Permitido (UK) ¹ (kg/ha) por ano	Permitido (BRA) ² (kg/ha) por ano	Adição cana (kg/ha) por ano	Anos para o permitido (UK)	Anos para o permitido (BRA)
Cd	0,166	1,9	0,0178	9	107
Cr	33,33	-----	0,0312	1068	-----
Cu	9,33	75,0	0,0752	124	997
Ni	2,33	21,0	0,0695	34	302
Pb	33,33	15,0	0,1388	240	108
Zn	18,66	140,0	0,1149	162	1218

¹ Davies (1980) e Adriano (1986) ² CETESB(1999)

Em relação aos radionuclídeos, a quantidade anual recebida pelo solo é de 71, 25, 26 e 969 Bqm⁻² de ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K, respectivamente. Considerando essas entradas anuais e assumindo que estes radionuclídeos sejam distribuídos homogeneamente sobre os primeiros 10 cm de solo com densidade aparente de 1,5 g/cm³ (Bolívar et al., 1995), então, um aumento de aproximadamente 0,47, 0,16, 0,17 e 6,33 Bq/kg de solo é estimado para ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K, respectivamente. A quantidade adicionada de ²³⁸U representa apenas 1,88% da concentração típica de ²³⁸U em solos não perturbados (média mundial de 25 Bq/kg, de acordo com Ibrahim, 1998). Utilizando-se a fórmula derivada de Pfister et al. (1976) para a estimativa da radiação externa causada pelos fertilizantes NPK e corretivos agrícolas utilizados no Estado de São Paulo, encontra-se uma exposição à radiação adicional de 0,89 nGyh⁻¹ a 1 m acima da superfície, valor que representa apenas 1,62% da média mundial de exposição ao ar livre devido à radiação gama terrestre (55 nGyh⁻¹, de acordo com UNSCEAR, 1993). Assim, o impacto radioativo e a radiação externa adicional para a população devido aos fertilizantes fosfatados NPK e corretivos agrícolas são mínimos.

7 – METAIS PESADOS, FLÚOR E RADIONUCLÍDEOS EM PERFIS DE SOLOS NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

Como descrito no Capítulo 3, a coleta dos perfis de solos foi realizada em neossolos flúvicos argilúvicos. A comparação destes perfis de solo (com diferentes características em relação ao seu uso) deve somente indicar prováveis entradas antrópicas ocasionadas pela aplicação de fertilizantes por mais de 35 anos e de vinhaça (mais recentemente), não possibilitando uma discussão mais detalhada dos processos intempéricos que estão atuando na bacia do Rio Corumbataí, visto que são solos alóctones e não se conhece a rocha parental (material de origem). O uso dos fertilizantes fosfatados pode levar a um aumento no teor de metais pesados, flúor e radionuclídeos no solo (fase sólida e solução) de onde passaria à planta e desta, como forragem ou alimento, ao animal e homem. É importante avaliar a proporção dessas transferências e o que pode representar para a saúde animal/humana e, conforme o caso, o que fazer para evitar uma eventual acumulação excessiva. Assim, este capítulo aborda o comportamento geoquímico de metais pesados, flúor e radionuclídeos para avaliar o destino das adições desses elementos (como demonstrado nos Capítulos 5 e 6) nos perfis de solos coletados na bacia do Rio Corumbataí, suas possíveis transferências para a cana-de-açúcar e, conseqüentemente, os riscos à alimentação humana devido ao consumo de açúcar.

7.1 - PRINCIPAIS ÓXIDOS NOS PERFIS DE SOLOS

Todos os perfis de solo foram quantificados em relação aos principais óxidos (Tabela 7.1). Nos perfis de solos, a concentração de Na, Ca, K e Mg é sempre menor que a média desses elementos nas rochas da bacia do Rio Corumbataí (Tabela 5.1). As amostras PS – 15, PS – 24 e PS – 34 foram caracterizadas em relação à sua composição mineralógica, obtendo-se para elas a mesma mineralogia, ou seja, quartzo, caulinita, goethita e gibbsita. Essas menores concentrações e a mineralogia desses perfis confirmam os resultados discutidos para os processos intempéricos no Capítulo 5, onde prevalece o processo de monossilificação para as rochas na bacia do Rio Corumbataí.

Tabela 7.1 – Principais óxidos (%) nos perfis de solo da bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Sigla	pH	PF ¹	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
Ap	PS-11	6,93	5,45	0,35	0,30	74,30	0,14	<0,10	6,23	9,54	0,26	3,37
2Bt1	PS-12	6,82	6,18	0,20	0,13	69,60	0,15	<0,10	9,24	11,20	0,16	3,15
Bt2 (alto)	PS-13	6,87	8,00	0,16	0,15	62,50	0,22	<0,10	13,50	12,90	0,23	2,78
Bt2 (baixo)	PS-14	6,46	8,40	0,14	0,11	61,50	0,22	<0,10	14,40	12,80	0,20	2,58
3Bt3 (alto)	PS-15	6,33	8,01	0,13	0,12	61,30	0,22	<0,10	14,30	12,90	0,18	2,64
3Bt3 (baixo)	PS-16	6,28	8,46	0,12	0,13	60,90	0,21	<0,10	14,90	13,10	0,19	2,81
Bt4	PS-17	6,37	8,62	0,13	0,16	59,40	0,22	<0,10	15,00	13,40	0,21	2,88
Ap	PS-21	5,81	7,98	<0,10	<0,10	73,40	0,32	<0,10	11,90	4,92	0,20	1,12
A/B	PS-22	6,20	8,40	<0,10	<0,10	70,10	0,35	<0,10	13,50	5,78	0,22	1,20
Bt1 (alto)	PS-23	5,93	13,10	<0,10	<0,10	54,30	0,48	<0,10	23,20	7,92	0,36	1,17
Bt1 (baixo)	PS-24	5,31	13,10	<0,10	<0,10	52,00	0,49	<0,10	24,80	8,82	0,39	1,23
2Bt2 (alto)	PS-25	4,92	13,80	<0,10	<0,10	49,90	0,47	<0,10	26,20	8,93	0,39	1,17
2Bt2 (baixo)	PS-26	4,81	13,60	<0,10	<0,10	50,30	0,47	<0,10	25,80	8,69	0,37	1,16
Bt3	PS-27	4,66	13,40	<0,10	<0,10	51,30	0,48	<0,10	25,60	8,58	0,37	1,16
A1	PS-31	4,88	15,40	<0,10	<0,10	50,90	0,26	<0,10	22,70	9,07	0,26	1,48
Btw	PS-32	4,82	14,60	<0,10	<0,10	48,10	0,26	<0,10	25,40	9,87	0,26	1,52
2Btw2 (alto)	PS-33	4,78	13,70	<0,10	<0,10	47,00	0,25	<0,10	26,40	10,20	0,27	1,51
2Btw2 (baixo)	PS-34	4,92	14,80	<0,10	<0,10	46,80	0,24	<0,10	26,80	10,40	0,27	1,59
Btw3 (alto)	PS-35	5,11	14,70	<0,10	<0,10	44,20	0,25	<0,10	27,50	10,70	0,27	1,65
Btw3 (baixo)	PS-36	5,10	14,30	<0,10	<0,10	46,20	0,24	<0,10	27,30	10,60	0,27	1,65

¹Perda ao fogo

O pH no horizonte superficial do perfil natural (PS-3) é muito ácido (pH < 5,5) e menor que nos outros horizontes, sendo esse fenômeno comum em regiões de clima úmido, onde grande quantidade de chuva acarreta a lavagem progressiva (pela água gravitacional) de quantidades apreciáveis de cátions básicos e fósforo como demonstrado na Tabela 7.1 (Na₂O, CaO e P₂O₅ abaixo do limite de detecção e baixa concentração de K e Mg). Estes, quando lixiviados do perfil, são substituídos inicialmente pelo hidrogênio que é responsável pela reação ácida dos solos. No perfil com aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas (PS -2), os horizontes superficiais possuem pH ligeiramente superior a 5,5, proporcionando uma retenção um pouco maior de K₂O e MgO neste perfil, com o Na₂O, CaO e P₂O₅ também abaixo do limite de detecção (Tabela 7.1). Esses resultados indicam

que, apesar de ocorrer aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas para melhorar a produtividade destes solos, não há a retenção de alguns importantes macronutrientes. No perfil com aplicação de vinhaça (PS – 1), todos os horizontes têm pH maior que 6 e os mais superficiais quase são neutros (pH = 7), possibilitando, apesar da menor adição de P_2O_5 , CaO e K_2O (Orlando Filho et al., 1983), uma maior retenção de nutrientes em relação aos solos com aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas (presença de P_2O_5 e CaO e somente Na_2O abaixo do limite de detecção, Tabela 7.1), devido a decomposição da matéria orgânica contida na vinhaça ($37-55 \text{ kg/m}^3$, de acordo com Orlando Filho et al., 1983) nestes solos.

A concentração de Fe_2O_3 no perfil PS-3 (Fig. 7.1) apresenta pequena variação com a profundidade relativamente aos demais perfis, visto que há presença de mata constituída. Já para os outros perfis (PS – 1 e PS –2), o TiO_2 não apresenta muita variação em relação à profundidade e Al_2O_3 e Fe_2O_3 são translocados para os horizontes mais profundos, proporcionando uma menor toxicidade devido ao Al (intoxica as plantas e afeta o crescimento da parte aérea e subterrânea) e, conseqüentemente, um aumento na produtividade de cana-de-açúcar.

7.2 - METAIS PESADOS E FLÚOR NOS PERFIS DE SOLOS

A Tabela 7.2 apresenta os resultados da quantificação de metais pesados e flúor nos perfis de solos e a Fig. 7.2 ilustra a distribuição em profundidade dos valores obtidos. Em todos os perfis, a concentração de flúor ficou abaixo do limite de detecção. Esses resultados sugerem que, apesar da alta adição de flúor pela aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas, esse elemento não permanece nos solos, sendo totalmente solubilizado e lixiviado dos perfis, podendo poluir as águas superficiais e/ou subterrâneas na bacia do Rio Corumbataí.

A Tabela 7.3 apresenta dados sobre a média e tolerância dos metais pesados em solos, a qual denota que os valores de concentração encontrados para os metais pesados geralmente inserem-se no intervalo das médias e também que em nenhum dos perfis foi obtida uma concentração de metais pesados considerada tóxica para as plantas.

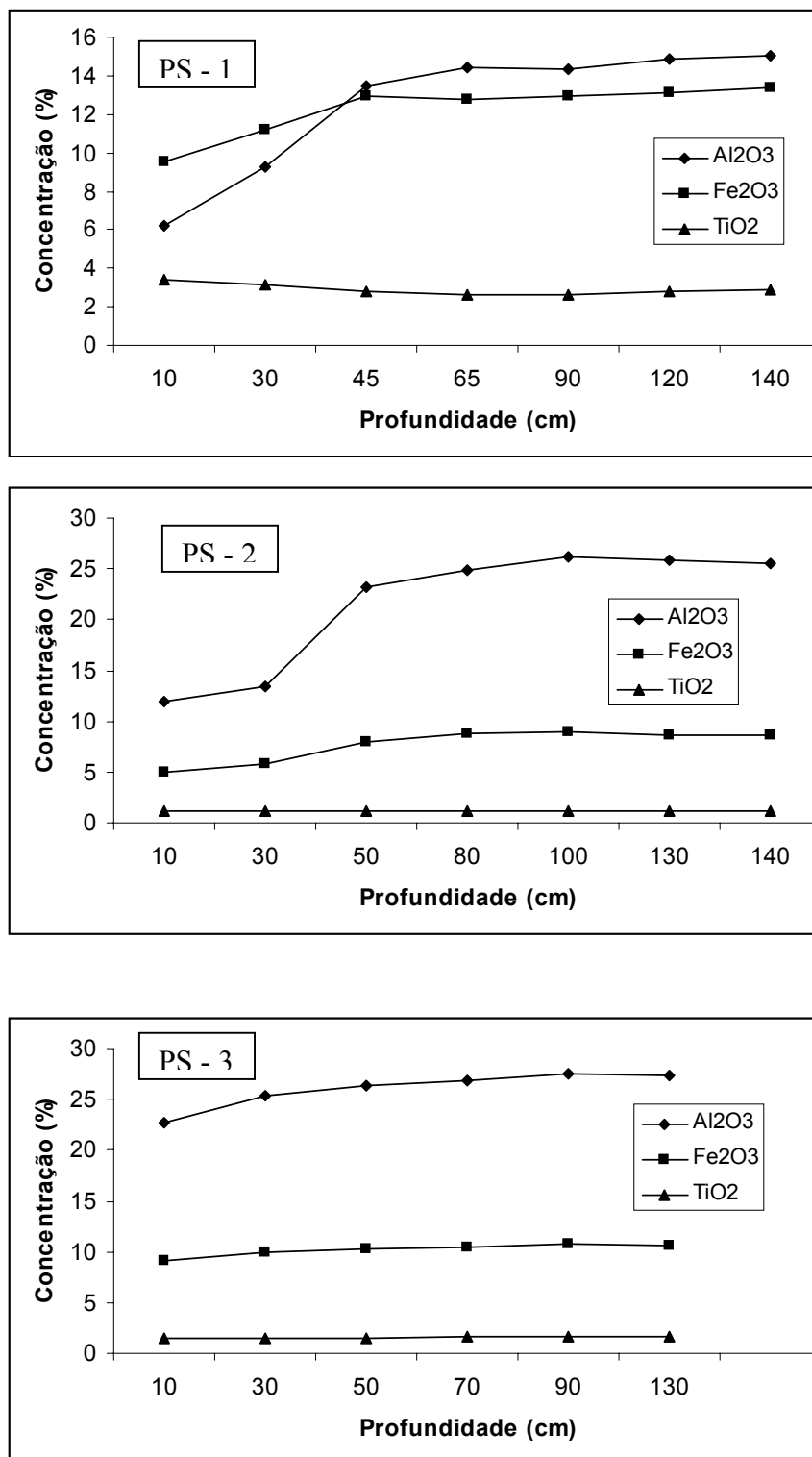


Fig. 7.1 – Distribuição em profundidade de Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂ nos perfis de solo.

Tabela 7.2 – Metais pesados e flúor (ppm) nos perfis de solo da bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Sigla	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
Ap	PS-11	1	50	38	11	25	39	<0,018
2Bt1	PS-12	1	42	47	13	23	33	<0,018
Bt2 (alto)	PS-13	1	58	69	24	34	43	<0,018
Bt2 (baixo)	PS-14	1	45	67	19	31	37	<0,018
3Bt3 (alto)	PS-15	1	41	57	13	27	28	<0,018
3Bt3 (baixo)	PS-16	1	35	66	18	28	35	<0,018
Bt4	PS-17	1	32	67	18	28	35	<0,018
Média	PS-1	1,0	43,3	58,7	16,6	28,0	35,7	<0,018
Ap	PS-21	1	43	13	9	25	14	<0,018
A/B	PS-22	1	42	14	11	26	16	<0,018
Bt1 (alto)	PS-23	1	49	18	14	41	27	<0,018
Bt1 (baixo)	PS-24	1	42	17	12	29	18	<0,018
2Bt2 (alto)	PS-25	1	51	22	17	33	24	<0,018
2Bt2 (baixo)	PS-26	1	48	21	17	33	25	<0,018
Bt3	PS-27	1	47	20	15	32	23	<0,018
Média	PS-2	1,0	46,0	17,9	13,6	31,3	21,0	<0,018
A1	PS-31	2	69	21	15	33	18	<0,018
Btw	PS-32	2	70	22	16	33	17	<0,018
2Btw2 (alto)	PS-33	1	72	19	13	33	13	<0,018
2Btw2 (baixo)	PS-34	1	68	22	15	32	16	<0,018
Btw3 (alto)	PS-35	2	82	31	22	36	25	<0,018
Btw3 (baixo)	PS-36	1	80	29	21	34	23	<0,018
Média	PS-3	1,5	73,5	24,0	17,0	33,5	18,7	<0,018

Tabela 7.3 – Média dos metais pesados em solos e concentração total considerada excessiva do ponto de vista de fitotoxidez.

Metal Pesado	Média nos solos (ppm) ¹	Toxidez (ppm) ²
Cd	1-2	3-8
Cr	100-300	500
Cu	6-46	80-125
Ni	20-40	100
Pb	2-200	100-400
Zn	26-94	70-400

¹ Malavolta (1994)² Kabata-Pendias & Pendias (1984)

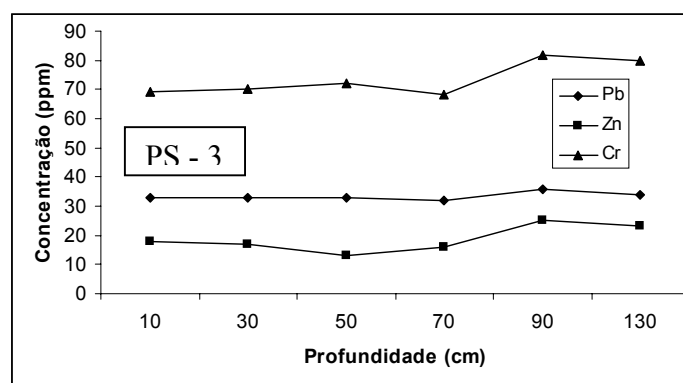
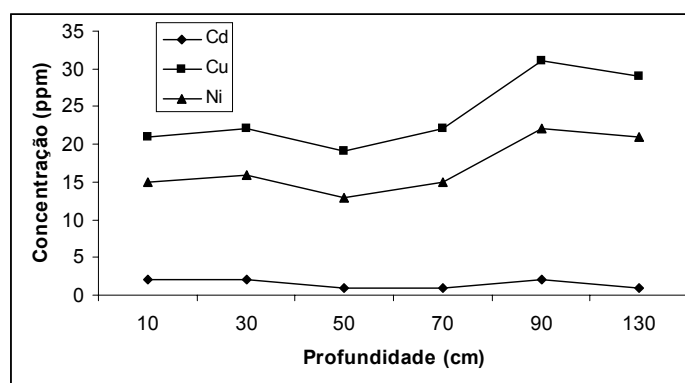
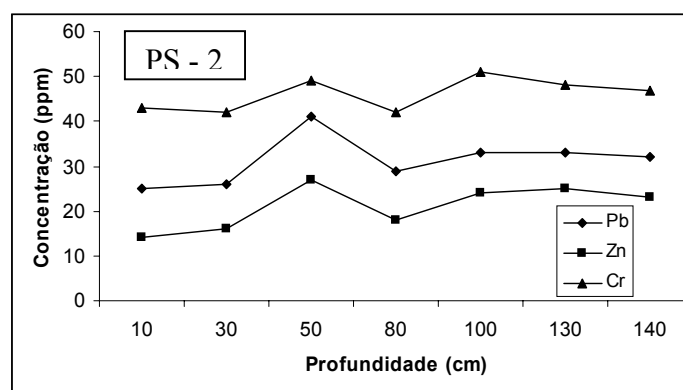
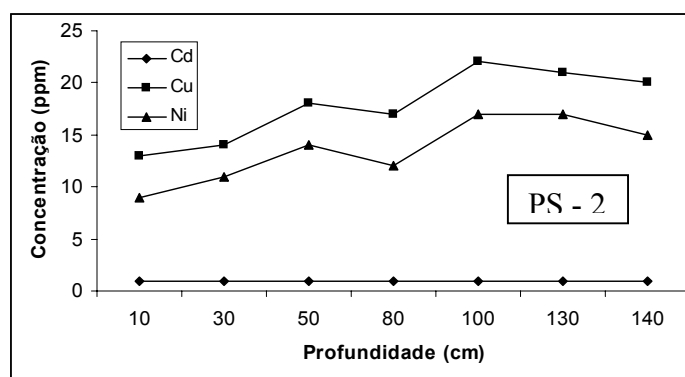
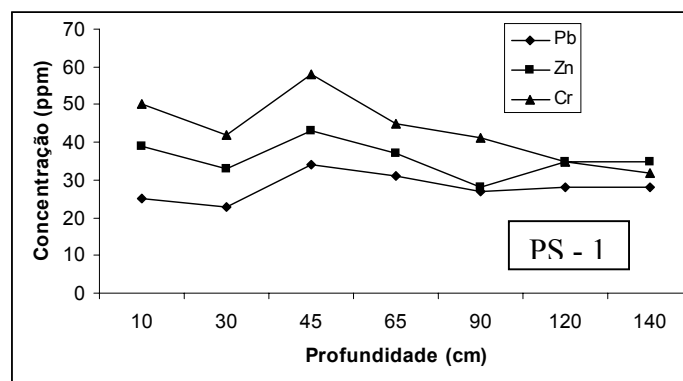
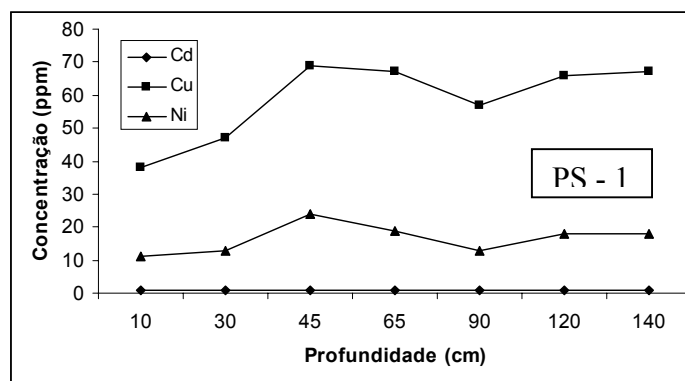


Fig. 7.2 – Distribuição em profundidade dos metais pesados nos perfis de solo.

As reações no solo que acontecem com os metais pesados, micro-nutrientes ou não, podem ser resumidas da seguinte maneira (Malavolta, 1994):

- perdas por erosão, lixiviação e volatilização;
- conservação em formas não disponíveis, minerais ou orgânicas;
- adsorção aos complexos de troca;
- entrada na solução do solo;
- absorção pelas plantas.

Os maiores teores de Cu e Zn no perfil PS - 1 (aplicação de vinhaça) podem ser explicados pela própria aplicação de vinhaça, uma vez que esse resíduo possui Cu, Zn e matéria orgânica em concentração apreciável (Malavolta, 1994), a qual fixa e conserva esses metais nos solos em formas não disponíveis, minerais ou orgânicas. Outro fato interessante é a fixação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (por adsorção aos complexos de troca ou na solução do solo) na parte superior do horizonte Bt2.

Para o perfil PS - 2 (aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas), a concentração de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn é maior nos horizontes 2Bt2 e Bt3 talvez devido aos diferentes ciclos deposicionais entre esses horizontes e os superiores. Neste perfil também ocorre a fixação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na parte superior do horizonte Bt1 em relação ao horizonte superior (A/B).

A concentração média de Cd, Cr, Ni e Pb no perfil natural coletado na mata (PS - 3) é maior que nos dois outros perfis, observando-se um aumento na concentração de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no horizonte Btw3, indicando uma translocação destes elementos do horizonte 2Btw2 para esse horizonte (por adsorção aos complexos de troca ou na solução do solo), visto que ambos perfis pertencem ao mesmo ciclo deposicional.

Para avaliar a absorção pelas plantas dos metais pesados nos solos da bacia do Rio Corumbataí, procedeu-se a sua quantificação na vegetação predominante na região, ou seja, a cana-de-açúcar. Para isso, duas amostras de açúcar produzido na bacia do Rio Corumbataí foram analisadas quanto a esses metais pesados (Tabela 7.4). Os metais pesados considerados tóxicos (Cd, Cr e Pb) ficaram abaixo do limite de detecção, indicando que se houver absorção desses elementos pelas plantações de cana-de-açúcar não há transferência para o açúcar e, conseqüentemente, nenhum risco à saúde humana. O açúcar possui baixa concentração de micro-nutrientes como o Cu, Ni e Zn devido à absorção desses elementos

pela cana-de-açúcar. Assumindo um consumo de 25 kg de açúcar por ano por pessoa (IBGE, 1998), então, obtêm-se um valor de 0,205 mg/dia de Cu e 0,137 mg/dia de Ni e Zn. Esses valores estão muito abaixo da média diária recomendada para a ingestão, ou seja, Cu = 1,325 mg/dia, Ni = 0,6000 mg/dia e Zn = 14,500 mg/dia, de acordo com Stoker & Seager (1972), também não oferecendo nenhum risco à saúde humana.

Tabela 7.4 – Metais pesados (ppm) no açúcar produzido na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Açúcar (CP-11)	<1	<2	3	2	<5	2
Açúcar (CP-12)	<1	<2	3	2	<5	2

7.3 - RADIONUCLÍDEOS NOS PERFIS DE SOLOS

Os resultados da análise dos radionuclídeos nos perfis de solo estão apresentados na Tabela 7.5 e a Fig. 7.3 ilustra a distribuição em profundidade dos valores obtidos. Quando se compara a atividade específica do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K nos perfis de solo com a média mundial ($^{238}\text{U} = 25 \text{ Bq/kg}$, $^{232}\text{Th} = 28 \text{ Bq/kg}$ e $^{40}\text{K} = 400 \text{ Bq/kg}$, de acordo com AECB, 1995), observa-se uma atividade de ^{238}U e ^{232}Th ligeiramente maior nos solos naturais e com aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas. Nesse último caso, a atividade de ^{238}U , ^{226}Ra e ^{40}K é superior à dos dois outros perfis, sugerindo que o aumento ocorre onde há plantações de cana-de-açúcar. Apesar destes valores, todos os perfis apresentam atividade de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K no intervalo proposto por vários autores para solos de várias partes do mundo como Bahia – Brasil (Moreira-Nordemann, 1977), Louisiana – EUA (Delaune et al., 1986), Bangladesh (Miah et al., 1998), Grécia (ERL, 1989 e Papastefanou et al., 1983), Cairo – Egito (El-Tahawy & Higgy, 1995), Delta do Rio Nilo – Egito (Ibrahiem et al., 1993), Inglaterra (Cliff et al., 1985), Noruega (Stradem, 1976), China (Pan et al., 1984), Austrália (Beretka & Mathew, 1985), Holanda (Ackers et al., 1985), Leste dos EUA (Greeman et al., 1999), Kulu – Índia (Singh et al., 2001),

Iugoslávia (Espósito et al., 2002), etc. Para todos os perfis, há uma maior fixação de ^{226}Ra , em relação ao ^{238}U (razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} > 1$ na Tabela 7.5), pode ser atribuído à maior adsorção de ^{226}Ra pelo material argiloso (Nathwani & Phillips, 1979; Greeman et al., 1999).

Tabela 7.5 – Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg) e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ nos perfis de solo da bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
Ap	1	<1	21	15	49	0,93	21,00	15,00
2Bt1	11	11	18	20	51	0,96	1,64	1,82
Bt2 (alto)	13	13	18	19	60	1,01	1,38	1,46
Bt2 (baixo)	13	13	18	20	65	0,97	1,38	1,54
3Bt3 (alto)	16	15	21	23	65	0,96	1,31	1,44
3Bt3 (baixo)	15	15	24	25	76	0,99	1,60	1,66
Bt4	16	16	26	25	78	1,01	1,62	1,56
Média PS-1	12	12	21	21	63	0,98	4,28	3,50
Ap	16	16	39	20	122	0,97	2,44	1,25
A/B	29	30	34	25	115	1,02	1,17	0,86
Bt1 (alto)	46	46	51	31	133	1,01	1,11	0,67
Bt1 (baixo)	46	47	59	31	140	1,03	1,28	0,67
2Bt2 (alto)	38	39	57	31	148	1,02	1,50	0,81
2Bt2 (baixo)	38	39	57	36	153	1,04	1,50	0,95
Bt3	50	51	61	36	149	1,02	1,22	0,72
Média PS-2	38	38	51	30	137	1,02	1,46	0,85
A1	7	8	49	31	110	1,09	7,00	4,43
Btw	25	27	44	36	108	1,08	1,76	1,44
2Btw2 (alto)	27	28	48	31	117	1,05	1,78	1,15
2Btw2 (baixo)	29	33	46	31	117	1,15	1,59	1,07
Btw3 (alto)	29	33	46	31	115	1,16	1,59	1,07
Btw3 (baixo)	26	31	43	25	120	1,18	1,65	0,96
Média PS-3	24	27	46	31	114	1,12	2,56	1,69
Média geral	25	25	39	27	105	1,03	2,78	2,03

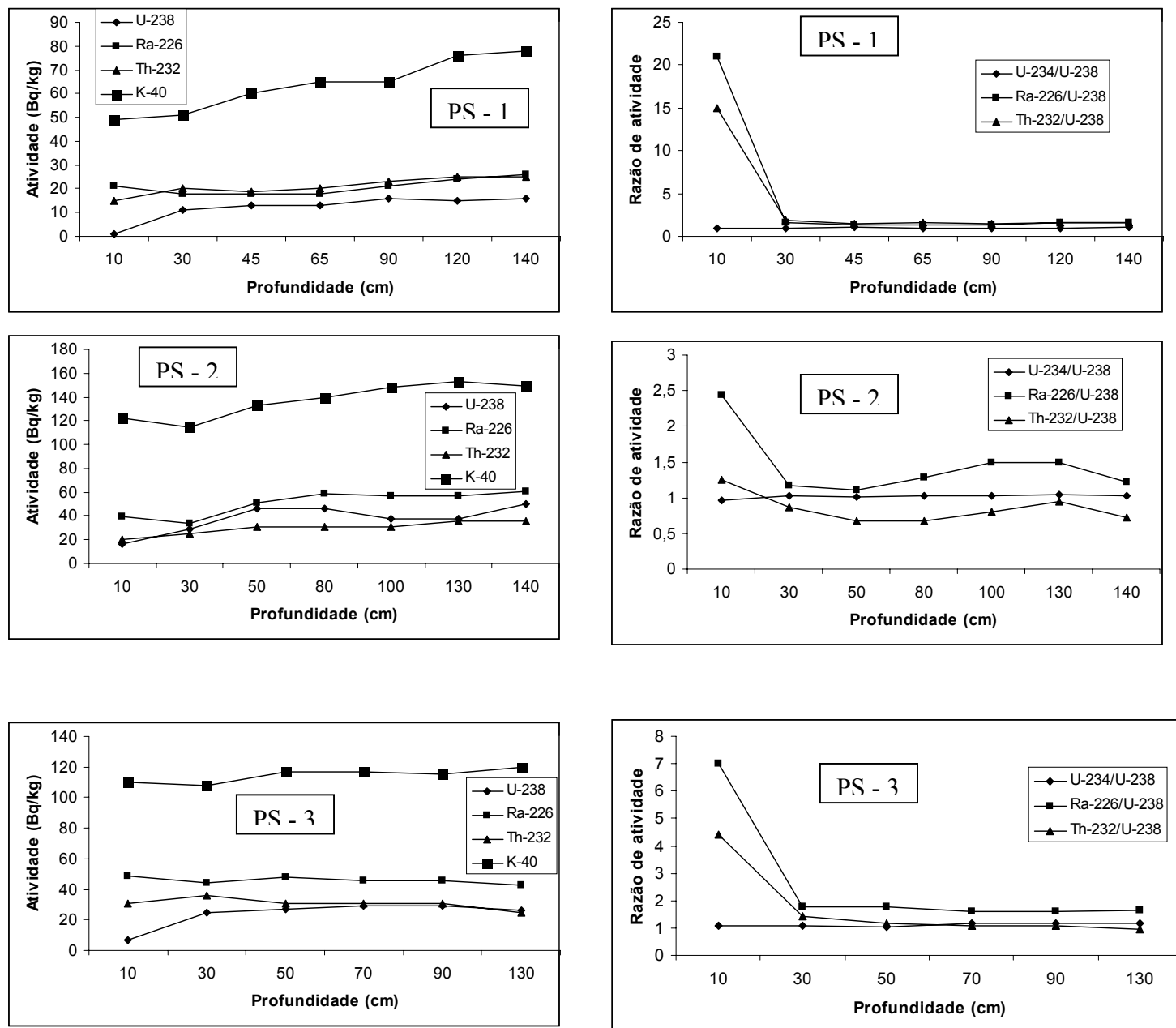


Fig. 7.3 – Distribuição em profundidade dos radionuclídeos e razão de atividade (RA) nos perfis de solo.

O comportamento do ^{226}Ra em solos superficiais é importante porque há perda de seus produtos radioativos, especialmente o ^{222}Rn , o qual representa uma estimativa média de 55 % da dose humana de radioatividade (NCRP, 1987). Emanações de ^{222}Rn provenientes do decaimento do ^{226}Ra em solos com matéria orgânica é muito mais efetivo que a emissão proveniente dos minerais (Greeman & Rose, 1996), então, a forma do ^{226}Ra em solos deve ser importante na avaliação do ^{222}Rn perdido. O comportamento do ^{226}Ra é fundamental para o entendimento do excesso de ^{226}Ra na vegetação, o qual em conjunto com o ^{40}K é a maior fonte de radioatividade em cadeias alimentares (Linsalata, 1994). Perfis da abundância de ^{226}Ra em solos mostraram valores constantes com a profundidade, com maior similaridade para o ^{238}U que para o ^{232}Th (Muhs et al., 1990). Michel (1984) apresentou um estudo relatando aumento recente de ^{226}Ra no horizonte A, não mostrando um claro mecanismo para esse excesso. O ^{226}Ra é fortemente adsorvido pelos solos orgânicos que apresentam 10 vezes mais afinidade para ^{226}Ra que os solos argilosos (Nathwani & Phillips, 1979).

Nos horizontes superficiais há uma maior fixação de ^{226}Ra e ^{232}Th relativamente ao ^{238}U (ver razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ na Tabela 7.5), de maneira que esses radionuclídeos são separados do ^{238}U durante os processos de formação dos solos. Esses resultados são similares aos referidos por Rosholt et al. (1966), Hansen & Stout (1968), Hansen & Huntington (1969), Gueniot et al. (1988), Michel (1984), Muhs et al., (1990) e Greeman et al. (1999). Rosholt et al. (1966) e Ghaleb et al. (1990) verificaram que a deficiência de ^{238}U em solos superficiais deve-se à sua alta mobilidade próximo à superfície. O ^{232}Th é um elemento de pouca mobilidade, permanecendo preferencialmente nos horizontes superficiais em relação ao ^{238}U (Langmuir & Herman, 1980). Greeman et al. (1999) propuseram que a mobilidade deve-se à parcial incorporação desses radionuclídeos nos Fe-óxidos, sendo eles transportados como partículas coloidais em suspensão durante o processo de formação dos solos superficiais. Outro fator que pode causar o enriquecimento de ^{226}Ra é o processo de circulação desse radionuclídeo promovido pela vegetação, onde ele é transportado dos horizontes profundos para os solos superficiais, uma vez que o ^{226}Ra possui uma forte afinidade com a matéria orgânica (Greeman et al., 1999).

A Tabela 7.6 e as Figs. 7.4 e 7.5 ilustram os resultados obtidos para a atividade de ^{238}U e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ durante o processo de extração progressiva e seletiva em

três amostras de solo da bacia do Rio Corumbataí, isto é, uma amostra para cada perfil coletado (PS – 15, PS – 24 e PS – 34).

Tabela 7.6 – Porcentagem de ocorrência de ^{238}U e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (RA) em diferentes fases nos solos da bacia do Rio Corumbataí.

Perfil	Amostra	U (%)							RA				
		CT ¹	FO ²	MO ³	AR ⁴	SA ⁵	Ped ⁶	Min ⁷	CT ¹	FO ²	MO ³	AR ⁴	SA ⁵
PS-1	PS – 15	4	40	22	5	29	66	34	1,00	1,17	1,00	1,00	1,04
PS-2	PS - 24	5	40	19	6	30	64	36	0,99	1,18	1,02	1,00	1,07
PS-3	PS - 34	5	35	21	5	34	61	39	0,97	1,14	1,04	1,00	1,08

¹ Cátions trocáveis ² Fe-óxidos ³ Matéria orgânica ⁴ Areia ⁵ Silte/Argila

⁶ Fase pedogenética = soma de cátions trocáveis + Fe-óxidos + matéria orgânica

⁷ Fase mineral

Moreira-Nordemann (1977) estudou a distribuição de urânio em solos e encontrou que cerca de 60 % desse elemento está contido nos minerais pesados, apresentando as argilas teores entre 15 % e 27 % do teor total de urânio nos solos. A extração progressiva e seletiva mostrou que, em média, 64% do total de ^{238}U está incorporado na fase pedogenética (cátions trocáveis, Fe-óxidos e matéria orgânica) nos solos da bacia do Rio Corumbataí, sendo esse valor compatível com o proposto por Hansen & Stout (1968), Hansen (1970), Megumi (1979), Lawson et al. (1986), Gueniot et al. (1988), entre outros. A ocorrência de 5% do total de ^{238}U nos cátions trocáveis indica uma fraca associação de ^{238}U nessa fase e, conseqüentemente, a adsorção desse radionuclídeo ocorre pelos Fe-óxidos e matéria orgânica. A maior adsorção de ^{238}U ocorre nos Fe-óxidos em relação à matéria orgânica, fato também indicado por Greeman et al. (1999). Fato interessante diz respeito à razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nessas fases, onde somente nos Fe-óxidos ocorre ruptura no equilíbrio radioativo secular entre esses dois isótopos. Segundo Gremann et al. (1999), a adsorção dos isótopos de Th ocorre preferencialmente nos Fe-óxidos para os solos em condições naturais, assim os núcleos de ^{234}Th lixiviados para as soluções dos solos seriam adsorvidos nos Fe-óxidos, produzindo traços de recuo alfa e, ao decair para ^{234}U e

proporcionaria um desequilíbrio radioativo entre ^{234}U e ^{238}U , o que confirma o proposto por Fleischer (1982; *apud* Bonotto, 1986) e Lawson et al. (1986).

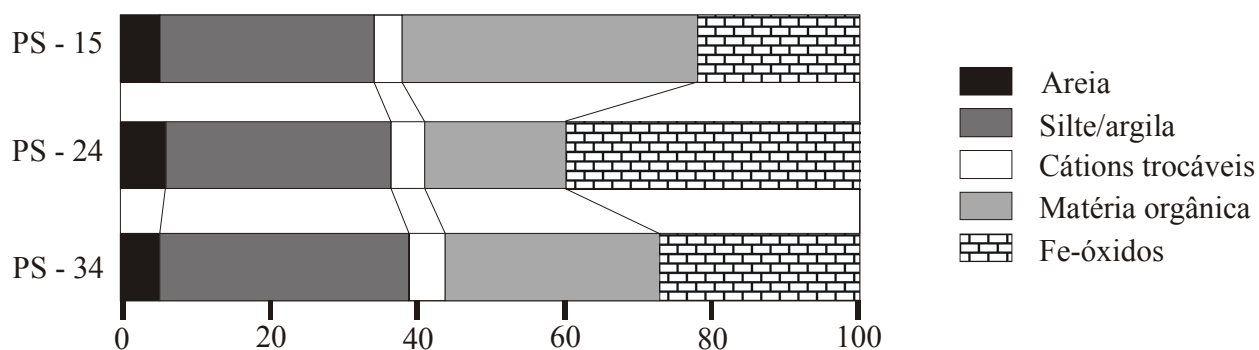


Fig. 7.4 – Percentagem de ^{238}U nas diferentes fases obtidas durante o processo de extração progressiva e seletiva em solos na bacia do Rio Corumbataí.

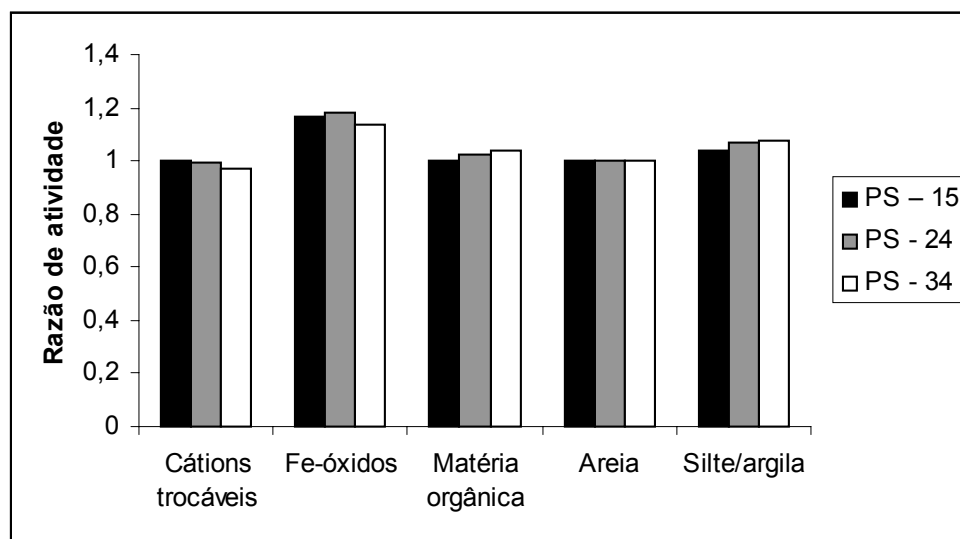


Fig. 7.5 – Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas diferentes fases obtidas durante o processo de extração progressiva e seletiva em solos na bacia do Rio Corumbataí.

7.4 – RADIONULÍCEOS NA VEGETAÇÃO

Os resultados da quantificação dos radionuclídeos nas culturas de cana-de-açúcar são apresentados na Tabela 7.7. Normalmente, os radionuclídeos nas plantas são quantificados nas cinzas após sua queima, pois, é nessa fração não-orgânica que eles permanecem no solo depois da decomposição. Neste trabalho, foram analisadas todas as fases de produção de uma usina de cana-de-açúcar, tendo sido amostrado a parte não-orgânica que restaria no solo e a parte orgânica. Os resultados confirmam a não incorporação de ^{238}U e ^{226}Ra no açúcar, álcool e vinhaça, o ^{232}Th não foi incorporado em nenhuma fração e o ^{40}K se faz presente no açúcar, torta de filtro e vinhaça.

O ^{232}Th encontra-se abaixo do limite de detecção em todas as amostras, tendo sido quantificado ^{238}U e ^{226}Ra apenas na torta de filtro. Como 1 ton de cana-de-açúcar produz 110 kg de açúcar e 40 kg de torta de filtro, então, a atividade média incorporada anualmente pelas culturas de cana-de-açúcar pode ser estimada pela equação:

$$1000U_C = 40U_T$$

Onde: U_C = atividade do radionuclídeo nas plantações de cana-de-açúcar; U_T = atividade do radionuclídeo na torta de filtro.

Assim, a atividade média incorporada anualmente pelas culturas de cana-de-açúcar é de 0,48 Bq/kg de ^{238}U e 0,16 Bq/kg de ^{226}Ra . Utilizando-se a média desses radionuclídeos nos solos na bacia do Rio Corumbataí (Tabela 7.5), é possível obter a razão entre a atividade nas plantações de cana-de-açúcar e a atividade nos solos, a qual corresponde a 0,02 e 0,004 para ^{238}U e ^{226}Ra , respectivamente. A vegetação tem uma significativa afinidade pelo ^{226}Ra , que comumente excede o ^{238}U e este ^{232}Th (Rosholt et al., 1966; D'Souza & Mistry, 1970; Titayeva & Veksler, 1977; Taskayev et al., 1977; Mahon & Mathewes, 1983; Drichko & Lisachenko, 1984; Mortvedt, 1994; Greeman et al., 1999). As razões $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} > 1$ nos solos sugerem a absorção de ^{238}U pelas plantações de cana-de-açúcar preferencialmente ao ^{226}Ra , o que é confirmado pelas razões de atividade $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} < 1$ na torta de filtro (Tabela 7.7).

Tabela 7.7 – Atividade dos radionuclídeos e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ nas amostras derivadas dos processos industriais relacionados com a usina de cana-de-açúcar.

Amostra	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$
CP-11 (Açúcar)	<1	<1	<1	<1	71		
CP-12 (Açúcar)	<1	<1	<1	<1	71		
CP-21 (Torta de filtro)	11	12	4	<1	107	1,09	0,37
CP-22 (Torta de filtro)	13	14	4	<1	115	1,10	0,31
CP-31 (Álcool)*	<1	<1	<0,01	<1	<0,10		
CP-32 (Álcool)*	<1	<1	<0,01	<1	<0,10		
CP-41 (Vinhaça)*	<1	<1	<0,01	<1	0,79		
CP-42 (Vinhaça)*	<1	<1	<0,01	<1	0,85		

* em Bq/L

Utilizando uma média de produtividade de 80 ton/ha de cana-de-açúcar (Helder Basaglia Zotelli, comunicação pessoal), o valor do fluxo para a cana-de-açúcar é de 3,84 Bq/m²/ano e 1,28 Bq/m²/ano para ^{238}U e ^{226}Ra , respectivamente. Como as culturas de cana-de-açúcar são cortadas ano a ano, é retirado homogeneamente sobre os primeiros 10 cm de solo (densidade aparente de 1,5 g/cm³, de acordo com Bolívar et al., 1995) uma atividade de ^{238}U e ^{226}Ra correspondente a 0,03 Bq/kg/ano e 0,01 Bq/kg/ano de solo, respectivamente.

A média da atividade de ^{238}U no perfil com aplicação de fertilizante (38 Bq/kg, Tabela 7.5) é 58% maior que a média no perfil com mata (24 Bq/kg, Tabela 7.5), sugerindo uma adição originada pela aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nos últimos 35 anos (Helder Basaglia Zotelli, comunicação pessoal), com aumento médio de 1,66% para a atividade de ^{238}U nesses solos por ano ou 0,40 Bq/kg/ano. Conceição & Bonotto (2003) indicam haver um transporte de 0,001 Bq/L de ^{238}U antropogênico anualmente pelo Rio Corumbataí e, considerando uma vazão anual de $8,32 \times 10^{11}$ L/ano, obtém-se um transporte de $8,32 \times 10^8$ Bq/ano de ^{238}U . A bacia do Rio Corumbataí é recoberta por aproximadamente 55% de sua área com plantações de cana-de-açúcar, mas nas regiões próximas às usinas de cana-de-açúcar somente há aplicação de vinhaça, não

havendo adição de ^{238}U associado aos fertilizantes nesses solos. Com isso, será considerado um valor de aproximadamente 30% (450 km^2) como a área da bacia do Rio Corumbataí onde há aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar, o que resultaria numa remoção de ^{238}U correspondente a $0,01 \text{ Bq/kg/ano}$ (também assumido uma retirada homogênea sobre os primeiros 10 cm de solo com densidade aparente de $1,5 \text{ g/cm}^3$). Assim, são adicionados $0,47 \text{ Bq/kg/ano}$ de ^{238}U (Capítulo 6) nos solos da bacia do Rio Corumbataí, esperando-se que $0,03 \text{ Bq/kg/ano}$ (6,5%) seja adsorvido pelas culturas de cana-de-açúcar, $0,40 \text{ Bq/kg/ano}$ (85%) permaneça retido no solo, $0,01 \text{ Bq/kg/ano}$ (2%) seja lixiviado para o Rio Corumbataí e o restante ($0,03 \text{ Bq/kg/ano}$ ou 6,5%) dirija-se aos aquíferos na bacia do Rio Corumbataí (Fig. 7.6).

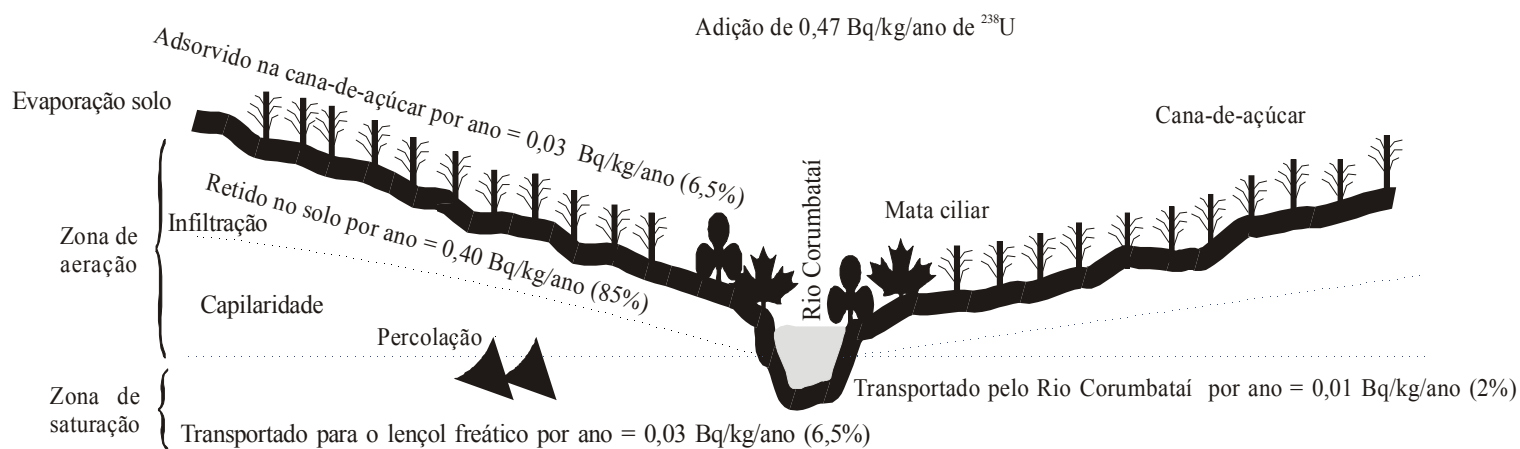


Fig. 7.6 – Esquema da distribuição do ^{238}U adicionado para os solos na bacia do Rio Corumbataí pela aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas.

7.5 – RADIONUCLÍDEOS NO AÇÚCAR

Radionuclídeos naturais existem no meio ambiente e contribuem significativamente para as doses internas e externas de radiação para a população. Do ponto de vista radiométrico, os mais importantes radionuclídeos considerados são o ^{40}K e os das séries do ^{238}U e ^{232}Th , os quais podem ser encontrados nas rochas, solos, águas e ar, proporcionando transferências para plantas/animais utilizados na dieta humana. Assim, esses radionuclídeos entram no corpo humano através da ingestão (comida e água) ou inalação (menor grau), aumentando a exposição interna à radiação para os humanos e podendo levar a sérios problemas de saúde.

Para quantificar a entrada desses radionuclídeos através da ingestão de açúcar, será utilizada uma quantidade de 25 kg por ano por pessoa (IBGE, 1998) e os resultados obtidos na Tabela 7.7 para os radionuclídeos contidos no açúcar. Para a ingestão diária de ^{238}U , a quantidade sugerida é de 32 mBq/dia (Health Canada, 1999), sendo essa ingestão devido a alimentos (25 mBq/dia) e água (7 mBq/dia), ou 40 mBq/dia (NCPR, 1975) para uma pessoa com 60 kg. Já de acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO, 1998), a tolerância de entrada diária de ^{238}U é de aproximadamente 6 mBq/kg de massa corporal, e foi baseada em vários estudos que não mostraram efeitos tóxicos renais até esse limite. O ^{238}U é considerado um elemento tóxico, similarmente ao tungstênio, mercúrio, chumbo e cádmio, provocando diminuição na taxa de filtração glomerular e, conseqüentemente, nefrite e outros efeitos bioquímicos no rim, fígado, tiróide e na veia aorta (Mirto et al., 1999; Zarkadas et al., 2001). Os rins excretam eficientemente para a urina o ^{238}U solubilizado no sangue, em uma taxa de 90% em um período de três dias (Zarkadas et al., 2001).

A atividade de ^{232}Th , ^{238}U e ^{226}Ra (limite diário de ingestão de 50 mBq/dia, de acordo com Petrow et al., 1965; Holtzman, 1980) detectados no açúcar é inferior ao limite de detecção das técnicas empregadas. A atividade de ^{40}K (4,86 Bq/dia) não ultrapassa o limite proposto de 115,3 Bq/dia (Akinloye et al., 1999) para ingestão diária desse radionuclídeo. Ainda, a atividade destes radionuclídeos é menor que a encontrada em muitos alimentos (legumes, vegetais, frutas e carnes) analisados em várias partes do mundo (Inglaterra - Smith-Briggs & Bradley, 1984; EUA - Fisenne et al., 1987; Japão - Shiraishi et al., 1992; Ucrânia - Shiraishi et al., 1997; Taiwan - Kuo et al., 1997; Nigéria - Akinloye

et al., 1999; Canadá - van Netten, et al., 2000; Polônia - Pietrzak-Flis et al., 2001; Índia - Singh et al., 2001, Brasil – Santos et al., 2002 entre outros).

A média mundial anual da dose efetiva para entrada desses radionuclídeos através da alimentação é de 0,23 mSv (UNSCEAR, 1993). Os níveis de dose permitidos para a ingestão são os seguintes: dose letal 100 sV, de 4 a 6 sV representa 50% de morte nas quatro primeiras semanas de exposição, 500 msV afeta diretamente o corpo humano (catarata, diminuição dos glóbulos vermelhos, etc..) (Heneine, 19843). Utilizando fatores de conversão propostos pela ICRP (1996) para calcular a dose efetiva média anual, pode-se estimar que a dose máxima anualmente ingerida através do consumo de açúcar é de 15,09 μ Sv (Tabela 7.8) e representa apenas 6% da dose efetiva anual estimada mundialmente devido à ingestão (0,23 mSv, de acordo com UNSCEAR, 1993). Assim, o consumo de açúcar não oferece risco à saúde humana do ponto de vista dos radionuclídeos analisados.

Tabela 7.8 – Consumo anual médio de ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra e ^{232}Th através do açúcar por um adulto correspondente a dose anual efetiva.

Radionuclídeo	Atividade (Bq/kg)	Consumo (kg/ano)	Entrada (Bq)	Fator de conversão¹ (μSv/Bq)	Dose (μSv)
^{238}U	<1	25	25	0,045	1,12
^{234}U	<1	25	25	0,049	1,22
^{226}Ra	<1	25	25	0,280	7,00
^{232}Th	<1	25	25	0,230	5,75
Total			100		15,09

¹ICRP (1996)

8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A falta ou baixa disponibilidade dos micro-nutrientes nos solos brasileiros se traduz em sintomas de deficiência e diminuição na produção de muitas culturas, tanto temporárias quanto perenes em todas as regiões. As culturas de cana-de-açúcar exigem uma adição anual de micro-nutrientes da ordem de 2,16 g de Cu e 5,76 g de Zn por tonelada produzida e considerando uma produção média de cana-de-açúcar de 80 ton/ha, então, a necessidade anual dessas culturas é de 172,8 e 460,8 g/ha de Cu e Zn, respectivamente. Fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados em plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí são responsáveis pela adição de apenas 75,2 e 114,9 g/ha de Cu e Zn, respectivamente, valores menores que os exigidos por essa cultura, o que torna indispensável o uso de outras fontes de micro-nutrientes (óxidos, ácidos, sais, quelatos). Assim, apesar de baixo, o uso de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí é responsável pela adição de micro-nutrientes (metais pesados) que aumentam a produtividade da terra, contribuindo para a diminuição da necessidade de expandir a fronteira agrícola, aumento da relação custo/benefício, redução nos custos de produção, barateamento dos produtos agrícolas no mercado interno, maior competitividade dos produtos de exportação e melhoria na qualidade dos produtos.

A acumulação de metais pesados nos solos, como consequência do uso continuado de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí é menor que o limite de tolerância permitido por ano no Brasil, e o tempo necessário de aplicações contínuas para atingir o máximo permitido por ano variou de 107 anos para o Cd até 1218 anos para o Zn. Com isso, pode-se concluir que os metais pesados e radionuclídeos contidos em fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas, se utilizados nas doses e modos recomendados, não elevam os teores desses elementos no solo e nas plantações de cana-de-açúcar a níveis indesejáveis em curto, médio ou longo prazo, ao contrário, esses produtos contribuem para a produção de alimentos, fibras e energia renovável. O aumento da entrada de metais pesados tóxicos (Cd e Pb) para as cadeias alimentares humanas não deve estar associado ao uso de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas (em escala mundial eles contribuem com menos que 1 % da adição de metais

pesados no solo), mas sim a outras fontes naturais (precipitação atmosférica e queima de carvão) e antrópicas (esgoto ou resíduos domésticos – lodos de estação de tratamento de esgoto ou industriais – galvanoplastia ou agrícolas – pesticidas).

Em relação aos radionuclídeos, ficou claramente evidenciado uma maior taxa de exposição na região sul da bacia do Rio Corumbataí, local onde há aplicação de fertilizantes fosfatados, corretivos agrícolas e vinhaça em plantações de cana-de-açúcar. A atividade de ^{238}U , ^{226}Ra e ^{40}K no perfil de solo coletado nesta região com aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas é maior que nos dois outros perfis, comprovando o aumento da atividade desses radionuclídeos nos solos da bacia do Rio Corumbataí onde há plantações de cana-de-açúcar nos últimos 35 anos. A quantidade adicionada de ^{238}U representa apenas 1,9% da concentração normal de ^{238}U em solos não perturbados e a estimativa da radiação adicional causada pela aplicação de fertilizantes fosfatados NPK e corretivos agrícolas é de apenas 1,6% da média mundial de exposição ao ar livre devido à radiação gama terrestre. Apesar desses baixos valores, anualmente, são acumulados nos solos onde há aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas cerca de 0,40 Bq de ^{238}U por quilo de solo por ano. Hoje, após 35 anos de contínua aplicação destes produtos, esses solos já apresentam acúmulos de ^{238}U da ordem de 58% e possuem atividade próxima ao máximo observado para os solos não perturbados. Se essa aplicação continuar ocorrendo na faixa verificada atualmente, os solos continuarão a acumular ^{238}U até atingirem altos valores de atividade, com possibilidade de aumentar a absorção de radionuclídeos pelas culturas de cana-de-açúcar e, conseqüentemente, pelo açúcar. Estudos enfocando a absorção de radionuclídeos deveriam ser realizados em outras culturas para avaliação das conseqüências da aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas.

Finalmente, não se constatou absorção de metais pesados tóxicos (Cd, Cr e Pb) no açúcar, a concentração de Cu, Ni e Zn neste produto foi baixa e a dose anualmente ingerida através do consumo de açúcar representou apenas 6% da dose efetiva anual estimada mundialmente para a ingestão de açúcar. Assim, o consumo de açúcar não oferece risco à saúde humana do ponto de vista dos metais pesados e radionuclídeos analisados, sendo essa conclusão importante em um sistema agrícola tradicionalmente com uma imagem "clara", como é o caso do Brasil.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-HALEEM, A. S.; SROOR A.; EL-BAHI S. M.; ZOHNY E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizers components using instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 55:569-573.
- ACKERS, J. G.; DEN BOER, J. F.; DE JONG, P.; WOLSHRIJÏN R. A. Radioactivity and radon exhalation rates of building materials in the Netherlands. *The Science of Total Environment*, 1985, 45:151-156.
- ADRIANO, D. C. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, Nova York, 1986.
- AECB – ATOMIC ENERGY CONTROL BOARD. Canada: living with radiation. 1995.
- AKINLOYE, M. K.; OLOMO, J. B.; OLUBUNMI, P. A. Meat and poultry consumption contribution to the natural radionuclide intake of the inhabitants of the Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 1999, 422:95-800.
- ALAM, M. N.; CHOWDHURY, M.; KAMAL, S.; GHOSE, S.; BANU, H.; CHAKRABORTY, D. Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh. *Applied Radiation and Isotopes*, 1997, 8:1165-1168.
- ALMEIDA, F. F. M. Fundamentos geológicos do relevo paulista. *Boletim Instituto Geográfico e Geológico*, 1964, 41:167 – 263.
- ALMEIDA, F. F. M. Fundamentos geográficos do relevo paulista. São Paulo: IG - USP, 1974. 110p. (Série Teses e Monografias, nº 14).
- ALCORDO, I. S.; REICHEIGL, J. E. Phosphogypsum in agriculture: a review. *Adv. Agronomy*, 1993, 49:55-118.
- ALLAWAY, W. H. Agronomic controls over the environment cycling of trace elements. *Adv. Agronomy*, 1968, 49:55-118.
- ALLOWAY, B. Y. Heavy metals in soils. Halsted Press, London, UK, 1990.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho amarelo. Tese de Doutorado, Universidade de Viçosa.

- BARBOSA, O.; BRAUN, O. P. G.; DYER, R. C.; CUNHA, C. A. B. R. Geologia da região do triângulo mineiro. DNPM, Boletim 136, Divisão de Fomento da Produção Mineral, 1970.
- BARBOSA, O; GOMES, F.A. Pesquisa de petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo. DNPM-DGM, 1958, Bol. 171.
- BEREKTA, J., MATHEW, P. J. Natural radioactivity of Australian building materials waste and by-products. Health Physics, 1985, 48:87.
- BOCKMAN, O. C.; KAARSTAD, O.; LIE, O. H.; RICHARDS, I. Agriculture and fertilizers. Nork Hydro. Oslo, 1990.
- BOLÍVAR, J. P.; GARCÍA-TENÓRIO, R.; GARCÍA-LÉON, M. Enhancement of natural radioactivity in soils and sand-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. The Science of the Total Environment, 1995, 173/174:125-136.
- BONOTTO, D. M. Aplicação dos dados do fracionamento isotópico $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nos problemas geoquímicos dos aquíferos de águas da prata (SP) - Dissertação de Mestrado, IAG - USP, 1982.
- BONOTTO, D. M. Aplicações hidrogeoquímicas dos isótopos naturais das séries do U ($4n+2$) e Th ($4n$) no Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG). Tese de doutorado, IAG - USP, 1986.
- BONOTTO, D. M. Espectrometria gama com detector de cintilação de Na(Tl). Apostila da disciplina Radioelementos no ambiente, IGCE – UNESP, Rio Claro, 1990.
- BONOTTO, D. M. Comportamento hidrogeoquímico do ^{222}Rn e isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais. Tese de Livre Docência, IGCE – UNESP, 1996.
- CAMELO, L. G. L.; MIGUEZ, S. R.; MARBÁN, L. Heavy metals inputs in phosphate fertilizers used in Argentina. The Science of Total Environment, 1997, 204:245-250.
- CEAPLA [On line] Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/igce/ceapla/atlas/index.html>, 2002.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológicos em áreas agrícolas – Critérios para projetos e operação. Manual Técnico, 1999.

- CHARTER, R. A.; TABATABAI, M. A.; SCHAFER, J. A. Metal contents of fertilizers marketed in Iowa. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 1993, 24:961-972.
- CIOLKOZS, E. J.; CRONCE, R. J.; DOBOS, R. R. Pennsylvania State University soil characterization manual. *Agronomy Series # 101*, Pennsylvania State University, 1988.
- CLARK, I. - *Practical geostatistics*. London, Applied Science Publ., 1979.
- CLIFF, K. D.; GREEN, B. M. R.; MILES, J, C. H. The levels of radioactive materials in some UK building materials. *The Science of Total Environment*, 1985, 45:181-186.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). *Registro Nacional para Águas Superficiais n° 20. Resoluções CONAMA*, Brasília, IBAMA, 1992.
- CONCEIÇÃO, F. T. O método do desequilíbrio isotópico do urânio aplicado no estudo do intemperismo na bacia do Rio Corumbataí (SP). *Dissertação de Mestrado, IGCE - UNESP, Rio Claro*, 2000.
- CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. Anthropogenic influences on the uranium concentration in waters of the Corumbataí river basin (SP), Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 2000, 30, 551-553.
- CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. *Relações hidroquímicas aplicadas na avaliação da qualidade da água e diagnóstico ambiental na bacia do Rio Corumbataí (SP). Geochimica brasiliensis*, 2002 (a). In press.
- CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. Parâmetros hidrológicos e estatísticos para estimativa de vazão nos rios da bacia do Rio Corumbataí (SP). *Geociências*, 2002 (b), 21(1/2):147-157
- CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. Use of U-isotopes disequilibrium to evaluate the weathering rates and fertilizer-derived uranium at São Paulo State, Brazil. *Environmental Geology*, 2003, 44(4), 408-418.
- COWART, J. B.; OSMOND, J. K. U-234 and U-238 in the Carrizo sandstone aquifer of south Texas - *Isotope Techniques in groundwater hydrology II - Proceedings of a symposium, IAEA, Vienna*, 1974, p. 131-149.
- CULLEN, T. L.; PASCHOA, A. S. Radioactivity in certain products in Brazil, *Radioactivity in Consumer Products, US Nuclear Regulatory Commission, Washington*, p. 376-379, 1978.

- DAVID, M. - Geoestatistical ore reserve estimation. Amsterdam, Elsevier, 1977.
- DAVIES, H. S. Trace elements pollution. In: Applied soil trace elements. B. E. Davies (ed), John Wiley & Sons. Chichester, Nova York, 1980.
- DELAUNE, R. D.; JONES, G. L.; SMITH, C. J. Radionuclide concentration in Louisiana soils and sediments. Health Physics, 1986, 21:239-244.
- DNPM/CVRD. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Vol. 2 DNPM, 1986.
- DNPM. Mineral Summary. DNPM, 2000.
- DNPM. Sumário Mineral. DNPM, 2001.
- DOOLEY, J. R.; GRANGER, H. C.; ROSHOLT J. N. Uranium-234 fractionation in sandstones-type uranium deposits of the Ambrosia Lake District, New Mexico. Economic Geologic, 1966, 61:1362-1382.
- DRICHKO, V. F.; LISACHENKO, E. P. Base level concentration of radium-226, thorium-228 and potassium-40 in plowed soils and agricultural crops. Ekologiya (Sverdlovsk), 1984, 2:47-52.
- D'SOUZA, T. J.; MISTRY, K. B. Comparative uptake of thorium-230, radium-226, lead-210 and polonium-210 by plants. Radiation Botany, 1970, 10:293-295.
- DUARTE, C. R. Relações radiométricas e isotópicas na área do Projeto Rio Preto (GO). Dissertação de Mestrado, IGCE – UNESP, 1997.
- DUARTE, C. R. Radioelementos naturais na área do projeto Rio Preto (GO). Tese de Doutorado, IGCE – UNESP, 2002.
- EL-TAHAWY, M. S.; HIGGY, R. H. Natural radioactivity in different types of bricks fabricated and used in the Cairo region. Applied Radiation Isotopes, 1995, 46:1401-1406.
- EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, EMBRAPA, 1999.
- ENGEA Relatório síntese APA Corumbataí – Perímetro Corumbataí. São Paulo. 2v. Cliente: Secretária de Estado e Meio Ambiente de São Paulo – SMA, 1989.
- ERL – Environmental Radioactivity Laboratory. Environmental monitoring program of the country (data available). NCSR, Demokritos, Athens, 1989.

- ESPOSITO, M; POLIC, P.; BARTOLOMEI, P.; BENZI, V.; MARTELLINI, M.; CVETKOVIC, O.; DAMJANOV, V.; SIMIC, M.; ZUNIC, Z.; ZIVANCEVIC, B.; SIMIC, S.; JOVANOVIC, V.; Survey of natural and anthropogenic radioactivity in environmental samples from Yugoslavia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2002, 61:21-282.
- FERREIRA, F. J. F.; SOUZA, J. L.; ROCHA, H. O.; MANTOVANI, L. E. Airborne gamma-ray spectrometry and remote sensing to map uranium accumulation in soils from long-continued application of fertilizers in Araras region, Brazil. In: Twelfth International Conference Applied Geologic Remote Sensing, Denver, USA, 1997, 1:323-330.
- FERTIZA (COMPANHIA NACIONAL DE FERTILIZANTES). Manual de adubação. 1º ed. São Paulo, 1986, 59p.
- FISENNE, I. M.; PERRY, P. M.; DECKER, K. W.; KELLER, H. W. The daily intake of ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th and ^{226}Ra , ^{228}Ra by New York City residents. *Health Physics*, 1987, 53(4):35.
- FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. Estratigrafia, Ambiente Depositional e Análise de Reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (parte 1). *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 1988, v. 2 (2/4), p. 147 – 192.
- FREITAS, B. J. A disposição do fosfogesso e seus impactos ambientais. II Semin. Sobre o uso do gesso na agricultura (Uberaba), 1992, 324-339.
- FÚLFARO, V. J.; SUGUIO, K. A Formação Rio Claro, neoceno-zóico, e seu ambiente de deposição. *OIGG*, São Paulo, 1968, v. 20, p. 45- 60.
- GABELMAN, J. Migration of U and Th exploration significance. *Study in geology* N° 3. 1977, AAPG, 168 p.
- GAMA JR., E. G. A sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati); um modelo geomórfico. *Revista Brasileira de Geociências*, 1979, v. 9(1), p. 1-16.
- GAMA JR., E. G.; BANDEIRA JR., A. N.; FRANÇA, A. B. Distribuição espacial e temporal das unidades litoestratigráficas paleozóicas na parte central da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 1982, v.12 (4), p. 578-589.

- GHALEB, B.; HILLAIRE-MARCEL, C.; CAUSSE, C.; GARIEPY, C.; VALLIERES, S. Fractionation and recycling of U and Th isotopes in a semi-arid endoreic depression of central Syria. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1990, 54:1025-1035.
- GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 1996, 92(1):19-25.
- GODOY, J. M. Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in gypsum. *Ciência e Cultura*, 1989, 41(1):86-87.
- GREEMAN, D. J.; ROSE, A. W.; WASHINGTON, J. W.; DOBOS, R. R.; CIOLKOSZ, E. J. Geochemistry of radium in soils of the Eastern United States - Applied Geochemistry, 1999, 14: 365-385.
- GREEMAN, D. J.; ROSE, A. W. Factors controlling the emanation of radon and thorium in soils of the eastern USA. *Chemical Geology*, 1996, 129:1-14.
- GUENOIT, B.; MUNIER-LAMY, C.; BERTHELIN, J. Geochemical behavior of uranium in soil, Part I: Influence of pedogenetic processes on the distribution of uranium in aerated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 1988, 31:21-37.
- GUIMOND, R. J. Radium in fertilizers. Technical Report n° 310, International Atomic Energy Agency (IAEA), Environmental behavior of radium, 1990, p. 113-128.
- GUIMOND, R. J. The radiological aspects of fertilizer utilization. Radioactivity in Consumer Products. US Nuclear Regulatory Commission, Washington, 1978 p:380-392.
- GUZMAN, E. T. R. Recovery of uranium in phosphate rocks and their products. Monograph (Bachelor in Chemistry), Universidad Autónoma del Estado de México, 1992.
- HANSEN, R. O. Radioactivity of a California terrace soil. *Soil Science*, 1970, 110:31-36.
- HANSE, R. O.; HUNTINGTON, G. O. Thorium movements in morainal soils of the High Sierra, California. *Soil Science*, 105:25-265.
- HANSEN, R. O.; STOUT, P. R. Isotopic distributions of uranium and thorium in soils. *Soil Science*, 1968, 105:44-55.

- HARIDASAN, P. P.; MANIYAN, C. G.; PILLAI, P. M. B.; KHAN, A. H. Dissolution characteristics of ^{226}Ra from phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2002, 62:287-294.
- HASUI, Y. A Formação Uberaba. Congresso Brasileiro de Geologia, 22, Belo Horizonte, MG. Anais, 1968, p:167-179.
- HASUI, Y.; CORDANI, U. G. Idades K-AR de rochas eruptivas mesozóicas do oeste mineiro e sul de Goiás. Congresso Brasileiro de Geologia, 22, Belo Horizonte, MG. Anais, 1968, p:63-85.
- HEALTH CANADA. Uranium in drinking water, Federal-Provincial Subcommittee on drinking water, January, 1999, p:1-26.
- HEIER, K. S.; BILLINGS, G. K. Potassium. In: Wedephol, K. H., *Handbook of Geochemistry*. New York: Springer-Verlag, 1969.
- HENEINE, I. F. *Biofísica básica*. São Paulo, Livraria Atheneu, 1984.
- HERZ, N. Timing of spreading in the South America. Information from Brazilian alkaline rocks. *Geol. Soc. America Bull*, 1977, 88(11):101-112.
- HODO, F. Y. Desenvolvimento de instrumentação em geofísica nuclear e sua aplicação no Morro do Ferro. Tese de Doutorado, IAG – USP, 1989.
- HOLTZAM, R. B. Normal dietary levels of ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po for man. In: T. F. Gesell, W. M. Lowder (Eds), *Natural Radiation Environment III*, USDOE Report CONF-780422, 1980, 1:755-782.
- HULL, C. D.; BURNETT, W. C. Radiochemistry of Florida phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactive.*, 1996, 32(3):213-238.
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Gamma-ray surveys in uranium exploration. Technical Reports Series nº 186. International Atomic Energy Agency, 1979.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Consumo alimentar per capita. Pesquisa de orçamentos familiar, 1995-1996, Vol. 2. Rio de Janeiro, 1998.
- ICRP – International Commission on Radiological Protection. Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: part5. Compilation of ingestion and inhalation dose coefficients. *Ann ICRP*, 1996, 26. ICRP Publication 72, Pergamon Press, Oxford.

- IMBERNON, R. A. L. Evolução geoquímica e mineralógica dos produtos de alteração intempérica sobre as rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I, Goiás. Dissertação de Mestrado, IG - USP, São Paulo, 1993.
- IBRAHIEM, N. M.; ABD EL GHANI, A. H.; SHAWKY, S. M.; ASHRAF, E. M.; FAROUK, M. A. Measurement of radioactivity levels in soils in the Nile Delta and Middle Egypt. *Health Physics*, 1993, 64:620-627.
- IBRAHIM, N. Determination of natural radioactivity in fertilizers by gamma ray spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.*, 1998, 51(4-6):62.
- INÁCIO, A.; SANTOS, M. J. Z. Características climáticas de Rio Claro. *Boletim de Geografia Teórica*, 1988, v.18 (35-36), p. 87 – 104.
- IOANNIDES, K. G.; MERTZIMEKIS, T. J.; PAPACHRISTODOULOU, C. A.; TZIALLA, C. E. Measurements of natural radioactivity in phosphate fertilizers, *The Science of the Total Environment*, 1997, 196:63-67.
- INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Monografias, São Paulo, 1981.
- IVANOVICH, M.; HARMON, R. S. Uranium series disequilibrium: Applications to earth, marine and environmental sciences. Oxford: Carendon Press, 1992.
- IYENGAR, M. A. R. The natural distribution of radium. In: *The environmental behavior of radium*, TECDOC 310, Vienna. IAEA, 1990, 1:59-128.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc. Boca Raton, 1984.
- KHAN, K.; KHAN, H. M.; TUFAIL, M.; KHATIBEH, A. J. A. H.; AHMAD, N. Radiometric analysis of Hazara Phosphate rock and fertilizers in Pakistan. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1998, 1:7-84.
- KHATER, A. E. M.; HIGGY, R. H.; PIMPL, M. Radiological impacts of natural radioactivity in Abu-Tartor phosphate deposits, Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001, 55:255-26.
- KRAUSKOPF, K. B. Introdução à geoquímica. São Paulo, Editora USP, 1972.
- KOFFLER, N. F. Carta de declividade da bacia do Rio Corumbataí para análise digital (SIG). *Geografia*, 1994, 16(2):167-182.

- KOFFLER, N. F. Diagnósticos do uso agrícola das terras da Bacia do Rio Corumbataí – SP. Instituto de Geociências e Ciências Exatas/UNESP, Relatório, 1993, 102p.
- KPONBLEKOU, A.; TABATABAI, M. Metal contents of phosphate rocks. Commun. Soil Science Plant Anal. 1994, p. 2781-2882.
- KUO, C. ; LAI, Y. ; HUANG, C. ; LIN, M. Activity concentrations and population dose from Radium-226 in food and drinking water in Taiwan. Applied Radiation Isotopes, 1997, 48(9):1245-1249.
- LANDIM, P. M. B. - Análise Estatística de Dados Geológicos. Ed. UNESP, 1998.
- LANDIM, P. M. B. O Grupo Passa Dois (P) na bacia do Rio Corumbataí (SP) , Bol. Div . Geol . Min ., Rio de Janeiro , DNPM, 1970, v. 252, p: 1-103.
- LANDIM, P. M. B.; GAMA JR., E. G. Estratigrafia do nordeste da Bacia Sedimentar do Paraná. Dept. Geol. Geral e Aplicada. Inst. Geoc. e Ciênc. Exatas, UNESP, Rio Claro, 1980. Curso de especialização (Conv. IPT - UNESP), 69p.
- LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochemica Cosmochimica Acta, 1978, 42: 547-569.
- LANGMUIR, D.; HERMAN, J. S. The mobility of Th in natural waters at low temperatures. Geochemica Cosmochimica Acta, 1980, 44:1753-1766.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. Alkaline rocks and carbonatites. In: Correlation of uranium geology between South America and Africa. Technical Reports Series nº 270, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, p. 345-415, 1986.
- LE VAN TIET Géochimie de l'uranium et du thorium dans les granitoides et formations associées de la montagne Bourbonnaise (Massif Central Français). Liaison possible avec les minéralisations uranifères des Bois Noirs. Lorraine, Inst. Nat. Polytechn. (Thèse), 1975.
- LIMA, J. L. N. Hidroquímica pluvial e fluvial na bacia do Rio Corumbataí (SP) e relações com o uso do Pb-210 como geocronômetro. Tese de Doutorado, IGCE - UNESP, Rio Claro, 2000.
- LINSALATA, P. Uranium and thorium decay series radionuclides in human and animal food chains. A review Journal of Environmental Quality, 1994, 23:633-642.

- LOWSON, R. T.; SHORT, S.; DAVEY, B. G.; GRAY, D. J. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in mineral phases of a lateritic weathered zone. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1986, 50:1697-1702.
- MAHON, D. C.; MATHEWES, R. W. Uptake of naturally occurring radioisotopes by vegetation in a region of high radioactivity. *Can. J. Soil Sci.*, 1983, 63:281-290.
- MAKWEBA, M. M.; HOLM, E. The natural radioactivity of the rock phosphate, phosphatic products and their environmental implications. *The Science of Total Environment*, 1993, 133:99-110.
- MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental. São Paulo: Produquímica, 1994.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas – princípios e aplicações. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. Piracicaba, 1989.
- MANCINI, L. H. Migração de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas superficiais e subterrâneas no Complexo Alcalino do Barreiro de Araxá (MG). Tese de Doutorado, IGCE – UNESP, Rio Claro, 2002.
- MARTINI, I. P., CHESWORTH, W. Weathering, soils and paleosols. Elsevier Science Publications, Amsterdam, 1992.
- MATHERON, G. - *Traité de geoestatistique appliquée*. Paris, Technip, 1962-1963. 2v.
- MAZZILLI, B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.; NISTI, M. B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2000, 49:113-122.
- MAZZILLI, B.; SAUEIA, C. Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção. *Ambiente Construído*, 1997, 1(2):17-22.
- McLAUGHLIN, M. J.; TILLER, K. G.; NAIDU, R.; STEVENS, D. P. Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Austr. J. Soil. Res.*, 1996, 34:1-54.
- MEGUMI, K. Radioactive disequilibrium of uranium and actinium series nuclides in soils. *Journal of Geophysical Research*, 1979, 367-3862.
- MENDES, J. C. A Formação Corumbataí na região do Rio Corumbataí (estratigrafia e descrição dos lamelibrânquios). Faculdade de Ciências e Letras. USP, São Paulo, 1952, v. 145(8), 119 p.

- MENZEL, R. G. Uranium, radium and thorium content in phosphate rocks and their possible radiation hazard. *J. Agr. Food Chem.*, 1968, 16:231-284.
- MEZZALIRA, S. Grupo Estrada Nova . *Bol. Inst. Geogr. Geol.*, São Paulo, 1964, v. 41, p. 63-84.
- MEZZALIRA, S. Os fósseis do Estado de São Paulo. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente/Instituto Geológico. 2º ed. Série Pesquisa, 1989, 142p.
- MIAH, F. K.; ROY, S.; TOUHIDUZZAMAN, M.; ALAM, B. Distribution of radionuclides in soils samples in and around Dhaka City. *Applied Radiation Isotopes*, 1998, 49:133-137.
- MICHEL, J. Redistribution of uranium and thorium series isotopes during isovolumetric weathering of granite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1984, 48:1249-1256.
- MIRLEAN, N.; ROSIENBERG, A.; DECKER DA CRUZ, R.; CASATELLI, M. R.; GARCIA, M. Avaliação do flúor migrável das matérias primas e dos fertilizantes fosfatados utilizados no Rio Grande do Sul. VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul.
- MIRTO, H.; BARROULLET, M.-P.; HENGE-NAPOLI, M.-H.; ANSOBORLO, E.; FOURNIER M.; CAMBAR, J. Uranium-induced vasoreactivity in isolated glomeruli and cultured rat mesangial cells. *Toxicology in Vitro*, 1999, 13:707-711.
- MONTEIRO, C. A. F. A dinâmica climática e as chuvas no Estado de São Paulo. Instituto de Geografia – USP, São Paulo, 1973, 130 p.
- MOREIRA- NORDEMANN, L.M. Etude de la vitesse d'alteration des roches au moyen de l'uranium utilisé comme traceur naturel. Application á deux bassins du nord-est du Brésil. These, Univ. Paris VI, 1977, 162 p.
- MORTVEDT, J. J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial by products. *Journal of Environmental Quality (Madison)*, 1985, 14(3):424-427.
- MORTVEDT, J. J. Effects of calcium silicate slag application on radium-226 concentrations in plants tissues. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.* 1986, (17):75-84.
- MORTVEDT, J. J. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America. *Journal of Environmental Quality*, 1987:137-142.

- MORTVEDT, J. J. Micronutrient fertilizer technology. In: Micronutrients in agriculture. 2^o ed., S. H. Mickelson, ed. Soil Science Society of America, Inc. Madison, 1991.
- MORTVEDT, J. T. Plant and soil relationship of uranium and thorium decay series radionuclides – A Review. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23:643-650.
- MULLA, D. J.; PAGE, A. L.; GANJE, T. J. Cadmium accumulations and bioavailability in soils from long term phosphorous fertilization. *Journal of Environmental Quality*, 1980, 9(3):408-412.
- MUSH, D. R.; BUSH, C. A.; ROSHOLT, J. N. Uranium series disequilibrium in Quaternary soils - Significance for ²²²Rn hazard assessment. *U. S. Geol. Surv. Circ.*, 1990, 1033:39-44.
- NCPR - NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION. Natural background radiation in the United States, NCRP Report N^o 45, NCRP, Washington DC, 1987.
- NCPR - NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION. Ionizing radiation exposure of the population of the United State. NCRP Rept. DOE/NBB-037, 1987.
- NATHWANI, J. S.; PHILLIPS, C. R. Adsorption of ²²⁶Ra by soils. *Chemosphere*, 1979, 5:285-291.
- OLIVEIRA, S. M. B.; & IMBERNON, R. A. L. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 11(4):379-388, 1998.
- OLSZEWSKA-WASIOLEK, M. Estimates of the occupational radiological hazard in phosphate fertilizers industry in Poland. *J. Radiation Protection Dosimetry*, 58:269-276.
- ORLANDO, F. J.; SILVA, G. M. A.; LEME, E. J. A. Utilização agrícola dos resíduos da agroindústria canavieira. In: *Nutrição e adubação da cana-de-açúcar*. Planalsucar. Piracicaba, 1983.
- OSMOND, J. K.; COWART, J. B. The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. *At. Energy Rev.*, 1976, 14: 621-679.
- PAN, Z.; YANG, Y.; GUO, M. Natural radiation and radioactivity in China. *Radiation and Protection Dosimetry*, 1984, :235-238.
- PAPASTEFANO, C.; MANOLOPOULOU, M.; CHARALAMBOUS, S. Exposure from the radioactivity in building material. *Health Physics*, 1983, 45:349-361.

- PASCHOA, A. S.; MAFRA, O. Y.; CARDOSO, D. O.; ROCHA, A. C. S. Applications of SSNTD to the Brazilian phosphate fertilizer industry to determine uranium concentrations. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 1984, 8, 1-4: 469-472.
- PEDRO, G., SIEFFERMANN, G. Weathering of rocks and formation of soils. In: F. R. Siegel (Editor), *Review in Modern Problems of Geochemistry*. UNESCO, 1979, pp. 39-55.
- PENTEADO, M. M. Implicações tectônicas das cuestas da bacia de Rio Claro. *Notícia Geomorfológica*, 1968, v. 8(15):19-41.
- PENTEADO, M. M. Geomorfologia do setor centro-ocidental da Depressão Periférica paulista. *Série teses e monografias, nº 22.IGEOG/USP, SP*, 1976, 86p.
- PESSEDA, L. C. R.; NACIMENTO FILHO, V. F.; DE NADI, E. A.; FERRAZ, E. S. B. Determinação de Ra-226 e Th-232 em amostras de fosfatos naturais, gessos industriais e solos superficiais por espectrometria gama. In: *Proceedings of the second Congresso Geral de Energia Nuclear*, 1988, pp. 403-407.
- PETRI, S.; FÚLFARO, V. J. *Geologia do Brasil (Fanerozóico)*. SP. T.A. Queiroz - ED. USP, 1983, 631p.
- PETRO, H. S.; SCHIESSLE, W. J.; COVER, A. Dietary intake of radium-228, *Radioactivity Studies, US Atomic Energy Report NYO-3086-1*, 1965, p:1-10.
- PFISTER, R. J.; PHILLIPP, G.; PAULY, H. Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers. *Radiation and Environmental Biophysics*, 1976 (13):247-261.
- PIETRZAK-FLIS, Z.; ROSIAK, L.; SUPLINSKA, M. M.; CHRZANOWSKI, E., DEMBINSKA, S. Daily intakes of ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th and ^{226}Ra in the adult population of central Poland. *The Science of Total Environment*, 2001, 273:163-169.
- PLILER, R.; ADAMS, J. A. S. The distribution of thorium and uranium in a Pennsylvanian weathering profile. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1962, 26:1137-1146.
- RING, R. J. Recovery of byproduct uranium from of manufacture of phosphate fertilizers. *Atomic Energy*, 1977, p:12-20.

- ROESSLER, C. E. Control of radium in phosphate mining, beneficiation and chemical processing. In: The environmental Behavior of Radium, Vienna: International Atomic Energy Agency, 1990, 2:270-279.
- ROGERS, J. J. W.; ADAMS, J. A. S. Thorium. In: Wedephol, K. H. , Handbook of Geochemistry. New York: Springer-Verlag, 1969.
- ROSE, A. W.; SCHIMIERMUND, R. L.; MAHAR, D. L. Geochemical dispersion of uranium near prospects in Pennsylvania. US Department of Energy Report, 1977, GJBX-59(77).
- ROSHOLT, J. N.; DOE, B. R.; TATSUMOTO, M. Evolution of isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles. Geo. Soc. Am. Bull., 1966, 77:987-1004.
- ROTHBAUM, H. P.; MC GAVESTON, D. A.; WALL, T.; JOHNSTON, A. E.; MATTINGLY, G. E. G. Uranium accumulation in soils from long-continued applications of superphosphate. Journal of Soil Science, 1979, 30, n1: 147-153.
- RUTHERFORD, P. M.; DUDAS, M. J.; SAMEK, R. A. Environmental impacts of phosphogypsum. The Science of the Total Environment, 1994, 149:1-38.
- SAM, A. K.; AHAMED, M. M. O.; KHANGI, F. A. EL; NIGUMI, Y. O. EL; HOLM, E. 1999. Radiological and chemical assessment of Uro and Kurun rock phosphate. Journal of Environmental Radioactivity, 42:66-75.
- SAM, A. K.; HOLM, E. The natural radioactivity in phosphate deposits from Sudan. The Science of Total Environment. 1995, 162:173-178.
- SANTOS, E. E.; LAURIA, D. C.; AMARAL, E. C. S.; ROCHEDO, E. R. Daily ingestion of ^{232}Th , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb in vegetables by inhabitants of Rio de Janeiro City. Journal of Environmental Radioactivity, 2002, 62:5-86.
- SAUERBECK, D. Conditions controlling the bioavailability of trace elements and heavy metals derived from phosphate fertilizers in soils. Proc. IMPHOS. Conf. On Phosphorous, Life and Environmet, Casablanca, 1992:419-448.
- SCHNEIDER, R. F., MUHLMANN, H. E., MEDEIROS, R. A., DAEMON, R. F. NOGUEIRA, A. A. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, 28, 1974 . Anais. Porto Alegre. SBG, 1974, 1: 41-65.
- SHIRAIISHI, K.; IGARASI, Y.; TAKAKU, Y.; et al. Daily intakes of ^{232}Th and ^{238}U in Japanese males. Heath Physics, 1992, 63:187-191.

- SHIRAISHI, K.; TAGAMI, K. BAN-NAI, T. et al. Daily intakes of ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{40}K , ^{232}Th and ^{238}U in Ukrainian adults males. *Health Physics*, 1997, 73:814-819.
- SHORT, S. A.; LOWSON, R. T., ELLIS, J.; PRICE, D. Thorium-uranium disequilibrium dating of late Quaternary ferruginous concretions and rinds. *Geochemica Cosmochimica Acta*, 1989, 53:1379-1389.
- SINGH, H.; VIJAYALAKSHMI, R.; MISHRA, S. L.; GUPTA, C. K. Studies on uranium extraction from phosphoric acid using di-nonyl phenyl phosphoric acid-based synergistic mixtures. *Hidrometallurgy*, 2001, 59:69-76.
- SINGH, S; MALHOTRA, R.; KUMAR, J.; SINGH, B; SINGH, L. Uranium analysis of geological samples, water and plants from Kulu Area, Himachal Pradesh, India. *Radiation Measurements*, 34, 2001, 427-431.
- SMILDE, K. W.; VAN LUIT, B. The effect of phosphate fertilizers cadmium in soils and crops. *Institu voor bodemvruchtbaarheid. Rapp.* 1983, 6-83.
- SMITH-BRIGGES, J. L.; BRADLEY, E. J. Measurement of natural radionuclides in U.K. diet. *The Science of Total Environment*. 1984, 35:431-440.
- SOARES, P. C. O Limite pós-glacial do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo. *Anais da Acad. Bras.* 44 (supl.), 1972, p. 333 - 341.
- SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. Aspectos da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste. *An. XXVII Congr. Bras. Geol., Porto Alegre*, 1973, v. 1, p. 243 - 256.
- SOARES, P. C. O Mesozóico no Estado de São Paulo. Rio Claro. Tese de Doutorado no Departamento de Geologia e Mineralogia, Faculdade de Filosofia Ciência e Letras, 1973, 152p.
- SOARES, P. C. O. Elementos estruturais da parte nordeste da Bacia do Paraná: Classificação e gênese. *An. XXVIII, Congresso Brasileiro de Geologia, Porto Alegre*, 1974, v. 4, p. 107 - 119.
- SPALDING, R. F.; SACKETT, W. M Uranium runoff from the Gulf of Mexico distribute province: anomalous concentrations. *Science*, 1972, 175:629-631.
- STRADEN, E. Some aspects on radioactivity of building materials. *Phys. Norv.* 196, 8:167-13.

- STEVAUX, J. C.; SOUZA FILHO, E. E.; FÚLFARO, V. J. Trato deposicional da Formação Tatuí (P) na área aflorante do nordeste da Bacia do Paraná, Estado de São Paulo. In: XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, Goiânia, GO, 1986, v. 1, p. 1219 - 1229.
- STOKER, H. S.; SEAGER, S. L. Environmental chemistry: Air and water pollution. 2^o ed.. Scott, Foresman and Company, USA, 1972.
- STURARO, J. R.; LANDIM, P. M. B. - Estudo do nível piezométrico por análise geoestatística. Geociências, São Paulo, 1988, 7:201-210.
- WEDEPOHL, K. H. Handbook of Geochemistry. New York, 1969.
- TASKAYEV, A. I.; OVCHENOKOV, V. Y.; ALEKSAKHIN, R. M.; SHUTOMOVA, I. I. Uptake of ²²⁶Ra by plants and change of its state in the soil-plant tops-litterfall system. Sov. Soil. Sci. 1977, 9:79-85.
- TAYLOR, S. R. Trace elements abundance and the chondritic Earth model. Geochimica Cosmochimica Acta, 1994, 28:1989-1988.
- TITAYEVA, N. A.; VEKSLER, T. L. The state of radioactive equilibrium in the uranium and thorium series as an indicator of migration of radioactive elements and active interaction between phases under natural conditions. Geochem. Intl. 1977, 14:99-107.
- TODOROVSKY, D.; KULEV, I. On the uranium content in some technogenic products potential environmental pollutants. J. Radioanal. Nucl. Chem. 1993, 5:405-413.
- TOLEDO, M. C. M., OLIVEIRA, S. M. B., MELFI, A., Intemperismo e formação do solo. In: Teixeira, W., Toledo, M. C. M., Fairchild, T. R., Taioli, F (Eds), Decifrando a Terra. Oficina de textos, São Paulo, 2000, pp. 139-166.
- TONETTO, E. M. O tório em águas subterrâneas de Águas da Prata (SP). Dissertação de Mestrado, IGCE - UNESP, Rio Claro, 1996.
- ULBRICH, H. H. G. J.; GOMES, C. B. Alkaline rocks from continental Brazil. Earth Sciences Reviews, 1981, 17:135-154.
- UNSCEAR Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Suppl. No. 16 (A/5216), United Nations, New York, 1966.
- UNSCEAR Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. United Nations, New York, 1993.

- VALARELLI, J. V. O minério de Nb, Ti e terras-raras de Catalão, GO. Tese de livre docência, IAG - USP, São Paulo, 1971.
- VAN NETTEN, C.; HOPTION CANN, S. A.; MORLEY, D. R.; VAN NETTEN, J. P. Elemental and radioactive analysis of commercially available seaweed. *The Science of Total Environment*, 2000, 255:169-175.
- VIADANA, A. G. Análise da qualidade hídrica do alto e médio Corumbataí (SP) pela aplicação de bio-indicadores. Dissertação de Mestrado, IGCE, UNESP, Rio Claro, 1985.
- WHITE, I. C. Relatório sobre as “coal measures” e rochas associadas ao Sul do Brasil : Rel. Fin. da Com. Est. Min . Pedras do Brasil , Parte 1, 1908, p. 1 - 201 .
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking water quality, 2^o ed., Addendum to vol. 2, Health Criteria and Other Supporting Information, WHO/EOS/98.1, Geneva, 1998.
- ZARKADAS, CH.; KARYDAS A. G.; PARADELLIS T. Determination of uranium in human urine by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56:2505-2511.
- ZAINE, J. E. Geologia da Formação Rio Claro na Folha Rio Claro (SP). Dissertação de Mestrado, IGCE, UNESP, Rio Claro, 1994, 91p.
- ZAINE, M. P.; PERINOTTO, J. A J. Patrimônios naturais e história geológica da região de Rio Claro – SP. Câmara Municipal de Rio Claro. Arquivo Público e Histórico do Município de Rio Claro, 1996.
- ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. de J.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. Atas do III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Curitiba, 1987, v. 1, p. 441 - 477.
- ZALAN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C. de J.; MARQUES, A. - 1990 - Bacia do Paraná *In: Origem e evolução de Bacias Sedimentares - PETROBRÁS -* Coordenadores Guilherme P. Raja Gabaglia e Edison J. Milani, Rio de Janeiro, 1990, p. 135 - 138.