INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

UTILIZAÇÃO DE LIQUENS COMO BIOINDICADORES DE CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR RADIONUCLÍDEOS NATURAIS E METAIS EM REGIÃO IMPACTADA POR TENORM

LUCIO LEONARDO

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

Orientadora:
Dra. Barbara Paci Mazzilli

SÃO PAULO
2010

À minha família

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Dra. Bárbara Paci Mazzilli, pelo seu empenho, paciência e comprometimento na orientação dedicada e confiante deste trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), pela concessão da bolsa de doutorado para a realização deste trabalho.

À Fundação Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), que através do projeto 2007/07351-2 subsidiou equipamentos e reagentes necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Mitiko Saiki, presente em todas as etapas de desenvolvimento do trabalho, por seu apoio, pelo uso das instalações do Laboratório de Análises por Ativação Neutrônica e por dividir seu conhecimento sobre bioindicadores.

À Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira, do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental da Universidade de São Paulo, pelo auxílio na interpretação geológica do local de estudo.

À Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, que faz parte de minha história de vida científica.

À Dra. Sandra Regina Damatto, pela sua amizade e colaboração nos laboratórios, pelas discussões proveitosas, por compartilhar parte sua experiência de vida profissional.

Ao Dr. Paulo Sérgio Cardoso da Silva, sempre pronto a dividir sua experiência e pelo seu companheirismo ao longo do desenvolvimento do trabalho.

À Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro, pela colaboração na análise por ativação neutrônica instrumental.

Ao MSc. Marcos Medrado de Alencar, pelo seu companheirismo e por dividir parte do árduo trabalho com as amostras de liquens.

À MSc. Márcia Antico Garcia, pelas informações referentes à indústria mineradora e por disponibilizar os dados meteorológicos fundamentais da região.

Ao MSc. Marcelo Bessa Nisti, pelas várias discussões proveitosas, entre elas, sobre espectrometria gama.

Às colegas Flávia Valverde Lapa e Lucilaine Francisconi e ao colega Bruno Gios, pelo auxílio no preparo das amostras.

À Dra. Josemary A. C. Gonçalves, amiga desde a graduação, no sentido real da palavra.

Aos colegas da Radiometria Ambiental Marcelo Francis Máduar, Márcia Pires de Campos, Cátia Heloisa Rosignoli Saueia, Ana Cláudia Peres, Joselene de Oliveira, Paulo René Nogueira, Donilda Marques dos Santos e Simone Alberigi que, com palavras ou atos, contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais e parentes, que sempre torceram por mim e me apoiaram ao longo do caminho da pesquisa científica.

Aos meus filhos Leonardo e Luca, motivos de minhas alegrias e pela compreensão da divisão do tempo dedicada à pesquisa com os domingos sem basquete.

Em especial à minha querida esposa Ana Paula, pelo seu amor, paciência, compreensão e apoio ao trilhar este caminho ao meu lado.

A natureza tem perfeições que mostram que é a imagem de Deus,
e defeitos que mostram que é apenas a imagem.
(Blaise Pascal)

O segredo é não correr atrás das borboletas...
É cuidar do jardim para que elas venham até você.
(Mário Quintana)

UTILIZAÇÃO DE LIQUENS COMO BIOINDICADORES DE CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR RADIONUCLÍDEOS NATURAIS E METAIS EM REGIÃO IMPACTADA POR TENORM

Lucio Leonardo

RESUMO

Este trabalho objetivou estudar a possibilidade de se utilizar líquen como bioindicador de poluição atmosférica para regiões impactadas por radionuclídeos, metais e elementos terras raras. Foram escolhidas como áreas de estudo a região de Pirapora do Bom Jesus, onde se localiza uma indústria de produção de estanho e chumbo metálicos e a região de Cubatão, onde se localiza o complexo industrial de produção de fertilizantes fosfatados. As duas instalações escolhidas são consideradas como indústrias TENORM - "Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material", pois podem ocasionar um aumento significativo na concentração dos radionuclídeos naturais nas várias etapas do processo industrial, ocasionando um aumento potencial de exposição à radiação natural em produtos, subprodutos e resíduos gerados. Para tanto foram analisados os radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra, os elementos terras raras e metais em amostras de matéria prima e resíduo das instalações, liquens e solos na área de influência. As amostras de líquen e solo foram analisadas para a determinação de urânio, tório, elementos terras raras e metais por análise por ativação com nêutrons. Os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb em amostras de solo foram determinados por espectrometria gama, e em amostras de liquens por separação radioquímica e contagem alfa e beta total em contador proporcional de fluxo de gás constante. As concentrações de ^{238}U (de 19 a 473 Bq kg^{-1}), ^{226}Ra (de 21 a 265 Bq kg^{-1}), ^{210}Pb (de 401 a 1461 Bq kg^{-1}), ^{232}Th (de 15 a 574 Bq kg^{-1}), ^{228}Ra (de 176 a 535 Bq kg^{-1}), elementos terras raras, Hf e Ta determinadas nas amostras de liquens ao redor da indústria de produção de estanho e chumbo metálicos mostram que todos estes elementos se concentram significativamente e, portanto, os liquens fornecem uma assinatura da contaminação atmosférica. Os resultados obtidos nas amostras de liquens da região de Cubatão mostram uma assinatura mais evidente do radionuclídeo ^{210}Pb, proveniente de todo parque industrial da região. Os resultados obtidos no presente estudo mostraram que os liquens podem ser usados como bioindicadores de poluição atmosférica por radionuclídeos e elementos traço.

THE USE OF LICHENS AS BIOINDICATORS OF ATMOSPHERIC CONTAMINATION BY NATURAL RADIONUCLIDES AND METALS IN A REGION IMPACTED BY TENORM

Lucio Leonardo

ABSTRACT

The main aim of this thesis is to study the possibility of using lichen as bioincicator of atmospheric pollution in regions contaminated by radionuclides, metals and rare earth elements. Two regions were chosen, one in Pirapora do Bom Jesus, where a tin and lead industry is located, and a second one in Cubatão, where a phosphate fertilizer industrial complex is located. The two industries chosen are considered as TENORM - Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material, since they can cause a significant increase in the natural radionuclides concentration in the industrial process, and consequently a potential increase in the radiation exposure in products, byproducts and residue. To achieve this aim, the radionuclides ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th and ^{228}Ra, rare earth elements and metals were analyzed in samples of raw material an residue from the installations, lichens and soils. Lichens and soil samples were analyzed by instrumental neutron activation analysis for the determination of uranium, thorium, rare earth elements and metals. The radionuclides ^{226}Ra, ^{228}Ra and ^{210}Pb in soil samples were determined by gamma spectrometry and in lichen sample by radiochemical separation and gross alpha and beta counting on a gas flow proportional counter. The concentrations of ^{238}U (from 19 to 473 Bq kg^{-1}), ^{226}Ra (from 21 to 265 Bq kg^{-1}), ^{210}Pb (from 401 to 1461 Bq kg^{-1}), ^{232}Th (from 15 to 574 Bq kg^{-1}), ^{228}Ra (from 176 to 535 Bq kg^{-1}), rare earth elements, Hf and Ta determined in lichen samples around the tin and lead industry show an enrichment in these elements. Therefore, the lichens can be used as a fingerprint of the atmospheric contamination. The results obtained for the lichen samples, in the Cubatão region, present a fingerprint mainly of ^{210}Pb, from industries of the region. The results obtained in this study showed that the lichens can be used as bioindicators of atmospheric pollution by radionuclides and trace elements.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO 18
1.1 Poluição Atmosférica e Pedológica 19
1.2 Indústrias TENORM 22
1.3 Indústria de mineração e metalurgia para produção de estanho e chumbo metálico 26
1.4 Indústrias de fertilizantes fosfatados 35
1.5 Liquens como bioindicadores 39
1.5.1 Revisão de literatura 41
1.5.2 Liquens como bioindicadores no Brasil – Revisão da literatura 45

2. OBJETIVO 48

3. MATERIAIS E MÉTODOS 49
3.1 Descrições da área de amostragem 49
3.1 1 Pirapora do Bom Jesus – Indústria de mineração e metalurgia 49
3.1 2 Cubatão – Indústria de fertilizantes fosfatados 53
3.2 Coleta e pré-tratamento das amostras 56
3.3 Técnicas analíticas 57
3.3.1 Determinação dos isótopos de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de solo por espectrometria gama 58
3.3.2 Determinação dos isótopos de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de liquens pela medida alfa e beta total 61
3.3.2.1 Cálculo da concentração de atividade do ^{226}Ra 62
3.3.2.2 Cálculo da concentração de atividade do ^{228}Ra 64
3.3.2.3 Cálculo da concentração de atividade do ^{210}Pb 66
3.3.2.4 Determinação da radiação de fundo, do Limite Inferior de Detecção e validação da metodologia 67
3.3.3 Determinação das concentrações de ^{238}U e ^{232}Th, ETRs e metais em amostras de solo e liquens por análise por ativação com nêutrons 69

3.3.4 Determinação de elementos por fluorescência de RX 84
3.3.5 Determinação dos isótopos de chumbo pela técnica TIMS 84

4. RESULTADOS E DISCUSSÔES 85
4.1 Região de Pirapora do Bom Jesus 85
4.1 1 Caracterização da matéria-prima e resíduo 85
4.1.2 Caracterização dos liquens 93
4.1.3 Caracterização do solo superficial 102
4.1.4 Caracterização do perfil de solo 111
4.1.5 Razões isotópicas de Pb em amostras de líquen, solo e resíduo 115
4.2 Região de Cubatão 119
4.3 Discussão dos resultados 126

5. CONCLUSÕES 128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 130

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1.1 – Valores orientadores para elementos inorgânicos em solos – concentrações em mg kg^{-1} – (CETESB, 2005)) 21

TABELA 1.2 – Análises químicas representativas do albita-granito do núcleo do Granito Madeira (extraído de Costi et al., 2005). 29

TABELA 1.3 - Análises químicas representativas do albita-granito de borda do Granito Madeira (extraído de Costi et al., 2005). 30

TABELA 1.4 – Concentração de atividade (media ± desvio padrão e intervalo) em Bq kg^{-1} para os radionuclídeos no fosfogesso brasileiro das indústrias de Cubatão Saueia e Mazzilli, 2006. 37

TABELA 1.5 – Concentração (media ± desvio padrão) em mg kg^{-1} para os ETRs no fosfogesso brasileiro das indústrias de Cubatão extraído de Bourlegat et al, 2009. 38

TABELA 3.1 – Identificação dos pontos de coleta de amostras de liquens e solo na região de Pirapora do Bom Jesus, suas coordenadas geográficas, altitude (m) e distâncias da pilha de resíduo (m). 50

TABELA 3.2 – Identificação dos pontos de coleta de amostras de liquens e solo na região de Cubatão, suas coordenadas geográficas, altitude (m) e distâncias do centro das pilhas de fosfogesso (m). 54

TABELA 3.3 – Análise dos materiais de referência Radionuclides in soil (IAEA 326) e Radionuclides in Irish Sea Sediment (IAEA 385).. 60

TABELA 3.4 – Valor médio Limite Inferior de Detecção (LID) para os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb pela técnica dedo medida alfa e beta total, em mBq kg^{-1}. 67

TABELA 3.5 – Elementos determinados pela técnica de AAN nas duas contagens realizadas, as energias dos fotopicos e as intensidades de emissão gama. 72

TABELA 3.6 – Concentrações dos elementos certificados no material de referência Lichen 336 (IAEA), concentrações determinadas pela técnica de AAN do material de referência Lichen 336, utilizando-se como padrões os materiais de referência BEN, MAG-1 e Soil 7, em mg kg^{-1}, o desvio padrão (DP) e erro relativo (E%). 73

TABELA 3.7 – Comparação entre os valores certificados para o material de referência BEN e os valores obtidos utilizando-se como padrões de referência Lichen 336 e Soil 7, em mg kg^{-1}, o desvio padrão (DP) e erro relativo (E%). 74

TABELA 3.8 – Concentrações dos elementos do material de referência SOIL 7, média das concentrações determinadas pela técnica de AAN do material de referência Soil 7, utilizando-se como padrões os materiais de referência Lichen 336, MAG-1 e BEN, em mg kg^{-1},o desvio padrão (DP) e erro relativo (E%). 75

TABELA 3.9 – Concentrações dos elementos do material de referência MAG-1, média das concentrações determinadas pela técnica de AAN do material de referência MAG-1, utilizando-se como padrões os materiais de referência Lichen 336 e SOIL 7, em mg kg^{-1}; o desvio padrão (DP) e erro relativo (E%). 76

TABELA 3.10 – Valores dos limites de detecção da técnica de AAN (mg kg^{-1}) obtidos para os materiais de referência Lichen 336, BEN, Soil 7 e MAG-1 83

TABELA 4.1 – Concentração de atividade e intervalo (Bq g^{-1}) para os radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra em amostras de matéria-prima de cassiterita concentrada (MP) e resíduo (RS) do processo industrial de obtenção de estanho e chumbo metálico. 87

TABELA 4.2 – Concentração dos elementos terras raras e intervalo (mg kg^{-1}) em amostra de matéria-prima (MP) e resíduo do processo industrial de obtenção de estanho e chumbo metálico (RS). 88

TABELA 4.3 – Concentração dos elementos e intervalo (mg kg^{-1}) em amostra de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) do processo industrial de obtenção de estanho e chumbo metálico. 89

TABELA 4.4 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) nas amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus. 93

TABELA 4.5 – Concentração dos elementos terras raras e intervalo (mg kg^{-1}) das amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus. 94

TABELA 4.6 – Concentração dos elementos e intervalo (mg kg^{-1}) nas amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus.. 95

TABELA 4.7 – Análise dos fatores principais em amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus. 98

TABELA 4.8 – Concentração dos elementos maiores em % nas amostras de solo de Pirapora do Bom Jesus. 102

TABELA 4.9 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) nas amostras de solo de Pirapora do Bom Jesus e valores de concentração de atividade UNSCEAR. 103

TABELA 4.10 – Concentração dos elementos terras raras em mg kg^{-1} nas amostras de solo de Pirapora do Bom Jesus e valores de concentração de UCC e NASC 103

TABELA 4.11 – Concentração dos elementos traço em mg kg^{-1} nas amostras de solo coletadas em Pirapora do Bom Jesus e valores de concentração de UCC e NASC. 104

TABELA 4.12 – Análise dos fatores principais nas amostras de solo. 110

TABELA 4.13 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) nas amostras do perfil de solo. 112

TABELA 4.14 – Concentração dos elementos terras raras em mg kg^{-1} nas amostras do perfil de solo. 112

TABELA 4.15 – Concentração dos elementos traço em mg kg^{-1} nas amostras do perfil de solo. 113

TABELA 4.16 – Razões isotópicas $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ e $^{207}Pb/^{206}Pb$ nas amostras de solo, resíduo e liquens de Pirapora do Bom Jesus. 116

TABELA 4.17 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) nas amostras de liquens da região de Cubatão. 119

TABELA 4.18 – Concentração dos ETRs em mg kg^{-1} em amostra de liquens na região de Cubatão.. 120

TABELA 4.19 – Concentração dos elementos em mg kg^{-1} nas amostras de liquens da região de Cubatão 121

TABELA 4.20 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) nas amostras de solo da região de Cubatão. 125

TABELA 4.21 – Concentração dos ETRs em mg kg^{-1} em amostra de solo na região de Cubatão. 125

TABELA 4.22 – Concentração dos elementos em mg kg^{-1} nas amostras de solo da região de Cubatão. 126

TABELA 4.23 – Intervalo de concentração de atividade (em Bq kg^{-1}) dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th, ^{228}Ra nas amostras de liquens de várias procedências.. 127

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1.1 – Série de decaimento do ^{238}U 24

FIGURA 1.2 – Série de decaimento do ^{232}Th 25

FIGURA 1.3 – Principais vias de transferência dos radionuclídeos primordiais nos vários compartimentos do ecossistema 26

FIGURA 1.4 – Indústria de produção de estanho e chumbo metálicos em Pirapora do Bom Jesus. 27

FIGURA 1.5 – Mina de Pitinga – estado do Amazonas. 28

FIGURA 1.6 – Processo de obtenção do estanho 32

FIGURA 1.7 – Diagrama do processo industrial da obtenção de chumbo e estanho metálicos e emissões (Bq h^{-1}). 33

FIGURA 1.8 – Pilhas de resíduo da indústria de produção de estanho e chumbo metálicos em Pirapora do Bom Jesus. 34

FIGURA 1.9 – Pilhas de fosfogesso das indústrias de fertilizantes fosfatados em Cubatão.. 36

FIGURA 1.10 – Morfologia de um líquen... 40

FIGURA 3.1 – Mapa topográfico da região industrial com os pontos de coleta, as direções preferenciais dos ventos e, no detalhe, a foto da indústria. 51

FIGURA 3.2 – Ponto de coleta em local de densa vegetação e em local aberto.. 52

FIGURA 3.3 – Região da indústria de fertilizantes fosfatados em Cubatão com as pilhas de fosfogesso e os pontos de coleta. 55

FIGURA 3.4 – Processo de limpeza das amostras de liquens com microscópio estereoscópico. 57

FIGURA 3.5 – Contador proporcional de baixa radiação de fundo. 68

FIGURA 3.6 – Detector HPGe de janela de berílio com eletrônica associada. 70

FIGURA 3.7 - Valores de Z obtidos na análise do material de referência Lichen 336 (IAEA), utilizando-se como padrão os materiais de referência (MR) MAG-1, BEN e SOIL 7. 78

FIGURA 3.8 - Valores de Z obtidos na análise do material de referência BEN (Basalt-IWG-GIT), utilizando-se como padrão os materiais de referência Lichen 336 e Soil 7. 79

FIGURA 3.9 - Valores de Z obtidos na análise do material de referência Soil 7 (IAEA), utilizando-se como padrão os materiais de referência Lichen 336, MAG-1 e BEN. 80

FIGURA 3.10 - Valores de Z obtidos na análise do material de referência MAG-1 (USGS), utilizando-se como padrão os materiais de referência Lichen 336 e Soil 7. 81

FIGURA 4.1 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) de ^{238}U, ^{226}Ra e ^{210}Pb nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos 87

FIGURA 4.2 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) de ^{232}Th e ^{228}Ra nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos. 88

FIGURA 4.3 – Concentração (mg kg^{-1}) de Sc, La, Ce, Nd, Sm e Eu nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduos (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos.. 90

FIGURA 4.4 – Concentração (mg kg^{-1}) de Yb, Tb e Lu nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduos (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos... 91

FIGURA 4.5 – Concentração de (mg kg^{-1}) de Fe, Cs, Ta, Hf e Cr nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduos (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos. 92

FIGURA 4.6 – Concentrações de atividade de ^{238}U, ^{232}Th (Bq kg^{-1}) e somatório das concentrações dos ETRs (mg kg^{-1}) amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus em função dos pontos de amostragem. 97

FIGURA 4.7 – Dendrograma das concentrações dos elementos As, Ba, Co, Cr, Hf, Ta, Zr, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e radionuclídeos nas amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus em função dos pontos de amostragem. 99

FIGURA 4.8 – Mapa dos pontos de coleta e isoconcentrações dos radionuclídeos em liquens na região de Pirapora do Bom Jesus. O polígono indica a área industrial.. 101

FIGURA 4.9 – Gráfico das concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra e ^{232}Th normalizadas pela média na crosta terrestre para as amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus. 107

FIGURA 4.10 – Gráfico das concentrações dos ETRs La, Ce, Nd, Sm, Eu e Sc normalizadas pela média na crosta terrestre para as amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus. 107

FIGURA 4.11 – Gráfico das concentrações de Tb, Lu, Yb, normalizadas pela média na crosta terrestre para as amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus. 108

FIGURA 4.12 – Gráfico das concentrações de Ta e Hf, normalizadas pela média na crosta terrestre para as amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus. 108

FIGURA 4.13 – Dendrograma das concentrações de atividade dos radionuclídeos nas amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus em função dos pontos de amostragem. 111

FIGURA 4.14 – Dendrograma das concentrações normalizadas das amostras de perfil de solos de ETRs, elementos traço e radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra.. 114

FIGURA 4.15 – Gráfico das concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra em Bq kg^{-1} e das concentrações em

mg kg^{-1} de Ta e Hf nas amostras do perfil de solo em função da profundidade. 115

FIGURA 4.16 – Razão isotópica $^{207}Pb/^{206}Pb$ e $^{208}Pb/^{206}Pb$ para amostras de solo, perfil de solo, rejeito e liquens.. 117

FIGURA 4.17 – Razão isotópica $^{206}Pb/^{204}Pb$ e $^{208}Pb/^{204}Pb$ para amostras de solo, perfil de solo, rejeito e liquens 118

FIGURA 4.18 – Razão isotópica $^{206}Pb/^{204}Pb$ e $^{207}Pb/^{204}Pb$ para amostras de solo, perfil de solo, rejeito e liquens 118

FIGURA 4.19 – Dendrograma das concentrações dos ETRs e elementos-traço nas amostras de liquens de Cubatão em função dos pontos de amostragem. 123

FIGURA 4. 20 – Mapa dos pontos de coleta e isoconcentrações de ^{210}Pb e ETRs na região de Cubatão nas proximidades da indústria de fertilizantes fosfatados. 124

1. INTRODUÇÃO

As atividades humanas de produção numa sociedade cuja economia apresenta características neoliberais invariavelmente causam impacto no meio ambiente. A afirmação fundamenta-se no desenvolvimento das indústrias de produção na segunda metade do século XX, numa situação de liberdade de mercado que as tornaram mais competitivas ao objetivarem o lucro.

A sociedade tem sido alertada pela comunidade científica com relação às degradações ocorridas no meio ambiente que comprometem as futuras gerações devido às formas de produção e consumo de energia. A percepção deste quadro de poluição, principalmente atmosférica, que pode gerar efeitos globais irreversíveis em médio prazo, levou os países a se organizarem realizando conferências e assinando tratados comprometendo-se a uma melhoria ambiental. Das principais conferências, citam-se Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD), conhecida como ECO-92, ocorrida na cidade do Rio de Janeiro em 1992, a Conferência das Partes (COP-1) ocorrida em 1995 na cidade de Berlim e a Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2009, realizada em dezembro de 2009, em Copenhague, Dinamarca.

Numa escala global a preocupação com a poluição atmosférica se concentra nas emissões de gases que promovem o aumento do efeito estufa e sua relação com as mudanças climáticas. As indústrias em seu funcionamento normal, podem impactar o meio ambiente na região ao redor das instalações alterando características da natureza. Esta por sua vez, responde às alterações de origem antrópicas poluidoras. As modificações na biota numa área impactada podem trazer informações sobre a poluição atmosférica no local.

Este trabalho estuda a possibilidade de se utilizar um organismo vivo sujeito a poluições de origem atmosférica por metais e radionuclídeos como bioindicador.

1.1 Poluição atmosférica e pedológica

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe em sua resolução nº 3, de 28 de junho de 1990 (CONAMA, 1990), as definições de padrão de qualidade do ar e poluente atmosférico:

> *"Art. 1o São padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Parágrafo único. Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:*
> *I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;*
> *II - inconveniente ao bem-estar público;*
> *III - danoso aos materiais, à fauna e flora.*
> *IV - prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade."*

Nesta resolução são definidos padrões primários e secundários de qualidade do ar. Nos padrões primários, as concentrações dos poluentes quando ultrapassadas, podem trazer prejuízo à saúde da população enquanto que para valores inferiores ao padrão secundário é previsto um dano mínimo ao bem estar da população, à fauna, à flora, aos materiais e meio ambiente em geral. Finalizando, a resolução apresenta os valores primários e secundários para as partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio.

A legislação quanto à poluição atmosférica em países com elevado grau de industrialização se refere normalmente às principais substâncias poluidoras. A agência norte-americana de proteção ambiental *United States Environmental Protection Agency* (USEPA ou EPA) estabelece normas, políticas e

orientações para preservar a qualidade do ar e fixa normas nacionais de qualidade do ar para seis poluentes atmosféricos mais comuns que incluem o monóxido de carbono, ozônio, chumbo, dióxido de nitrogênio, material particulado e dióxido de enxofre. Vários países utilizam um índice de qualidade do ar calculado diferentemente com base nas concentrações dos principais poluentes.

Embora não exista uma norma específica para a poluição atmosférica de metais e elementos radioativos, o impacto pode ser estimado pela deposição destes elementos nos compartimentos solo, sedimento, biota, água e finalmente pela entrada dos mesmos na cadeia alimentar atingindo diretamente o ser humano.

Em relação à poluição do solo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou em 2005 os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005). No documento são definidos: Valor de Referência de Qualidade – VRQ – valores de concentração de substâncias obtidas como uma interpretação estatística de análises de solo e água subterrânea que os definem como limpos ou com qualidade natural; Valor de Prevenção – VP – Valores de concentração de substâncias que, acima destes, podem ocasionar alterações prejudiciais ao solo e à água subterrânea. Quando ultrapassados esses valores, os responsáveis pelas descargas de contaminantes devem proceder ao monitoramento dos impactos decorrentes; Valor de Intervenção – VI – concentração de substâncias no solo ou na água a partir dos quais existem riscos diretos ou indiretos à saúde humana.

Para o solo ainda são diferenciados os valores de intervenção nos cenários agrícola, residencial e industrial. Na TAB. 1.1 são apresentados os valores de concentração para elementos inorgânicos no solo que são parte da publicação citada da CETESB.

Quando a poluição envolve elementos radioativos, as organizações internacionais que contemplam o tema são: o *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation* (UNSCEAR) criado pela Assembléia Geral da ONU em 1955, com finalidade de avaliar as doses, efeitos e riscos da radiação em escala mundial; o *International Committee on Radiological Protection* (ICRP),

comitê técnico que fornece as diretrizes básicas de radioproteção, baseado no conhecimento científico atual; o *International Atomic Energy Agency* (IAEA), órgão da ONU que fornece diretrizes e recomendações a serem adotados nos países membros.

O relatório da IAEA: *Safety Report Series N. 49 - Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials* (IAEA, 2006) fornece as diretrizes apropriadas para a proteção radiológica dos trabalhadores envolvidos com tais atividades e os indivíduos do público.

TABELA 1.1 - Valores orientadores para elementos inorgânicos em solos – concentrações em mg kg^{-1} – (CETESB, 2005)

Parâmetro	VRQ	VP	Interv. Agr. VI_A	Interv. Res. VI_R	Interv. Ind. VI_I
Arsênio	3,5	15	35	55	150
Bário	75	150	300	500	750
Cádmio	< 0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70
Níquel	13	30	70	100	130
Prata	0,25	2	25	50	100
Selênio	0,25	5	---	---	---
Zinco	60	300	450	1000	2000
Cobalto	13	25	35	65	90
Molibdênio	< 4	30	50	100	120
Vanádio	275	---	---	---	---
Antimônio	< 0,5	2	5	10	25

VRQ – Valor de Referência de Qualidade
VP – Valor de Prevenção
VI – Valor de Intervenção (A – agrícola; R – residencial; I – Industrial)

No Brasil, o órgão responsável pela fiscalização e regulamentação de assuntos relativos a radionuclídeos é a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Para o caso de indústrias e mineradoras, a Resolução 027/04, publicada no D.O.U. em 06/01/05 – Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-Industriais - NN-4.01 (CNEN, 2005b) - é a norma vigente para

instalações que manipulam, processam ou armazenam minérios, matérias-primas, resíduos, escórias ou rejeitos que contenham associados radionuclídeos das séries naturais do urânio e tório com atividades específicas iguais ou superiores a 10 Bq g^{-1}. As instalações, segundo esta norma, são classificadas em três categorias quanto à atividade específicas das substâncias radioativas naturais ou concentradas:

Categoria I: Atividades específicas superiores a 500 Bq g^{-1};
Categoria II: Atividades específicas entre 500 Bq g^{-1} e 10 Bq g^{-1};
Categoria III: Atividades específicas inferiores a 10 Bq g^{-1}.

Dependendo da classificação da indústria, a mesma deve reportar-se à CNEN e obedecer às normas relacionadas com a radioproteção (CNEN-NN-3.01 – Diretrizes Básicas de Radioproteção)(CNEN, 2005a). De acordo com esta norma, os indivíduos do público não podem receber doses maiores que 0,3 mSv por ano referente à liberação de efluentes da instalação.

1.2 Indústrias TENORM

Todos os minerais e matérias-primas contêm radionuclídeos naturais de origem terrestre, comumente referidos como radionuclídeos primordiais. Embora esses radionuclídeos se encontrem em equilíbrio secular nas rochas matrizes, ao longo dos anos, devido ao intemperismo, ocorre uma distribuição desses elementos em todos os compartimentos do ecossistema, levando em consideração as características químicas e nucleares (meia vida) de cada elemento da série de decaimento. Os principais radionuclídeos de interesse de estudo são os das séries naturais de decaimento do ^{238}U e ^{232}Th devido a suas abundâncias isotópicas de 99,27% e 100%, respectivamente. Embora exista interesse na série do ^{235}U no ciclo do combustível nuclear, sua abundância isotópica de 0,72% não justifica o estudo neste trabalho por trata. Nas FIG. 1.1 e 1.2 são apresentadas as séries de decaimento do ^{238}U e ^{232}Th onde observa-se os valores das meias vidas dos radionuclídeos produtos de decaimento e os tipos de emissão. Dentre esses radionuclídeos, os de maior interesse sob ponto de vista de proteção radiológica são os de meia vida relativamente longa, ^{238}U, ^{226}Ra,

^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra, os quais podem se transferir para diferentes compartimentos do ecossistema. Analisando a série de decaimento do ^{238}U deve-se ressaltar a importância do ^{222}Rn, de meia vida 3,82 dias, como um radionuclídeo precursor do ^{210}Pb. Por se tratar de um gás, é esperado que as concentrações de ^{210}Pb encontradas em diversos compartimentos da natureza não se encontrem em equilíbrio com ^{238}U e ^{226}Ra.

As concentrações de atividade desses radionuclídeos em rochas e solos são variáveis, mas geralmente inexpressivas. No entanto, certos minerais que são explorados comercialmente podem conter esses radionuclídeos em concentrações de atividade significativamente elevada. Além disso, durante a extração e subseqüente transformação física e química desses minerais, os radionuclídeos podem tornar-se desigualmente distribuídos entre os vários materiais resultantes do processo. Atividades humanas que exploram tais recursos podem ocasionar um aumento significativo na concentração destes elementos (comumente definido como “Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material”-TENORM) e um aumento potencial de exposição à radiação natural em produtos, subprodutos e resíduos gerados. Dois exemplos importantes desta situação no Brasil são as indústrias de mineração e processamento para produção de estanho e chumbo metálicos e as indústrias de fertilizantes fosfatados. Ambas geram resíduos que são armazenados a céu aberto e podem impactar o meio ambiente e seus arredores.

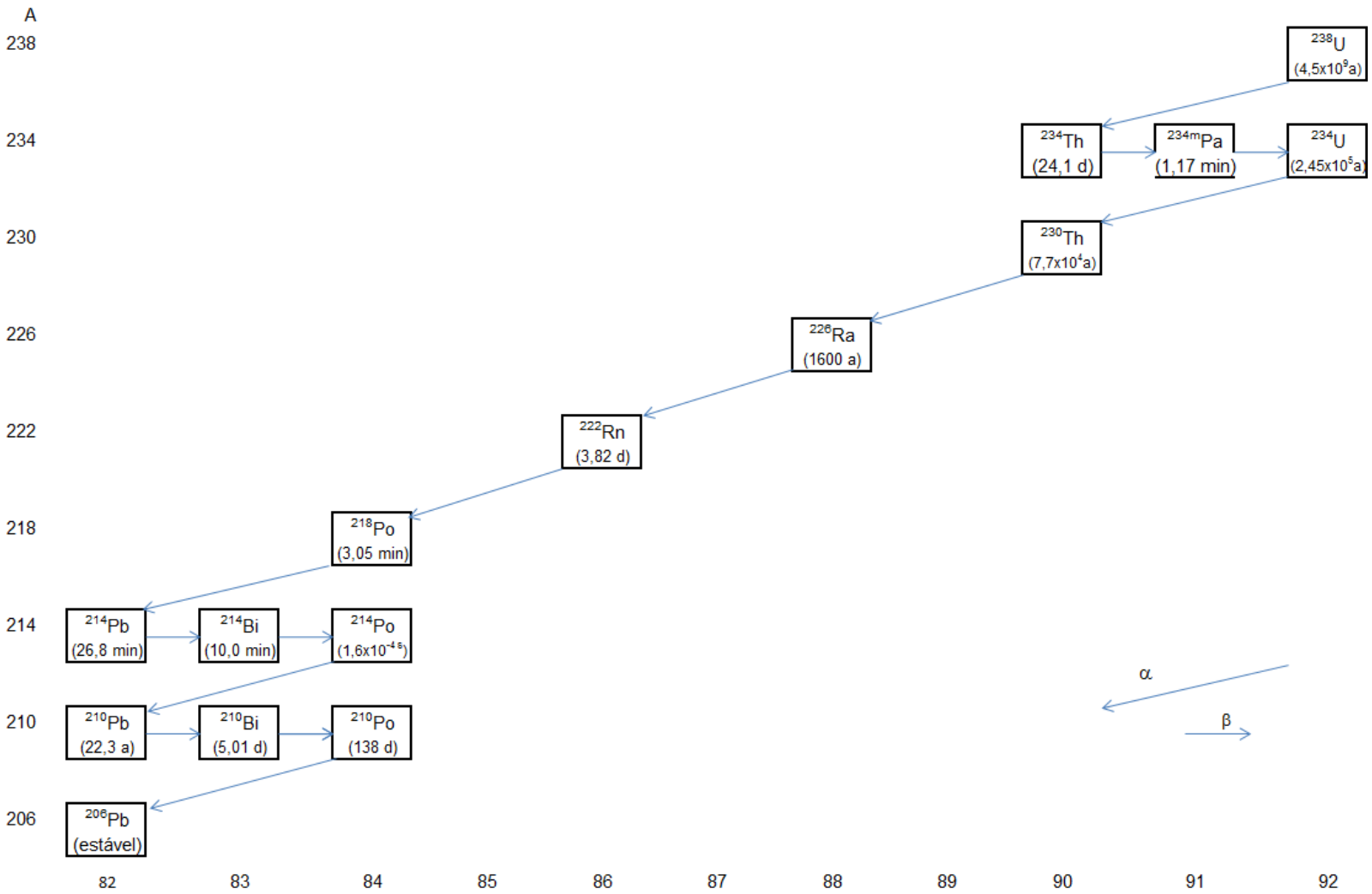


FIGURA 1.1 – série de decaimento do ^{238}U

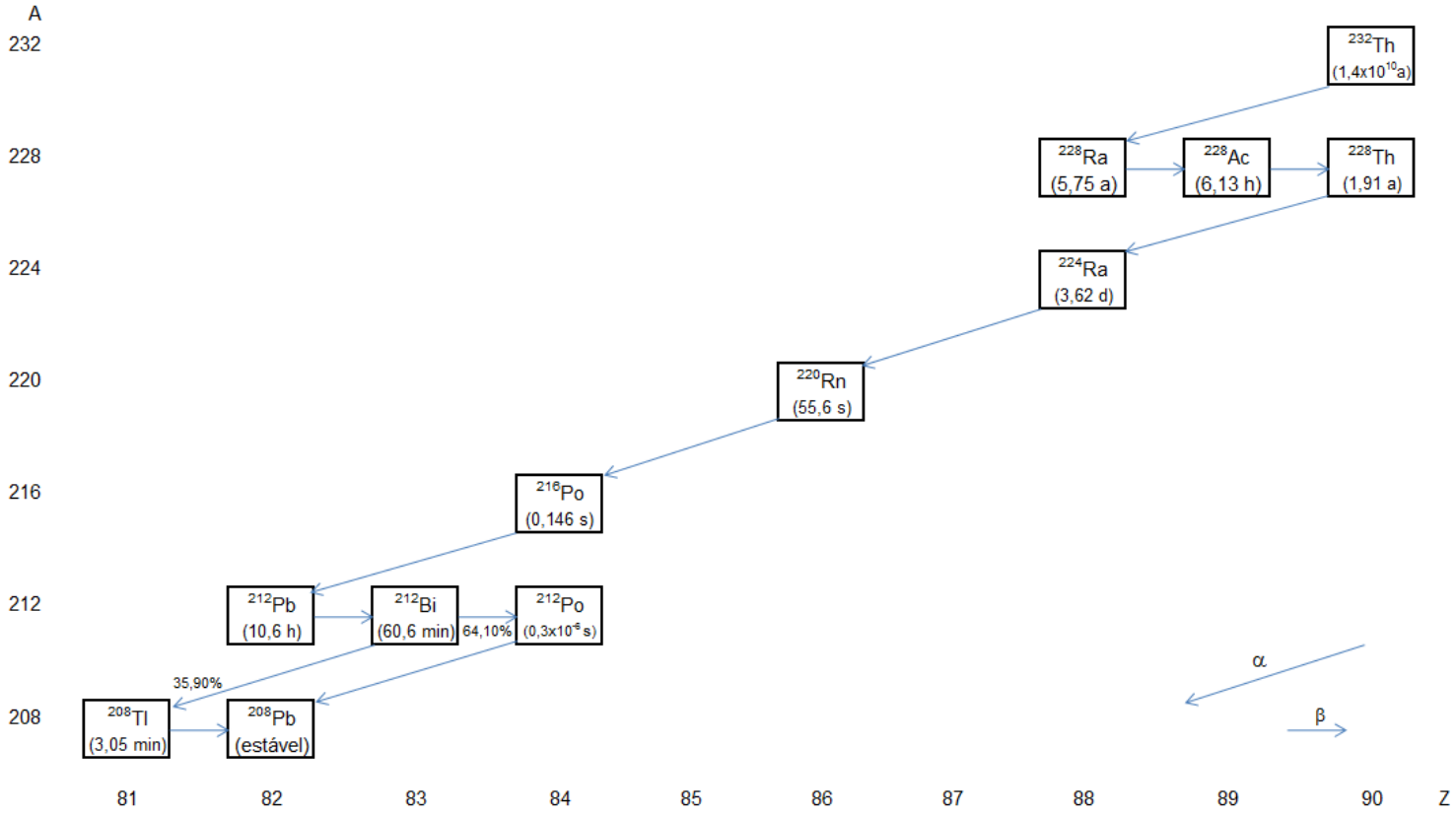
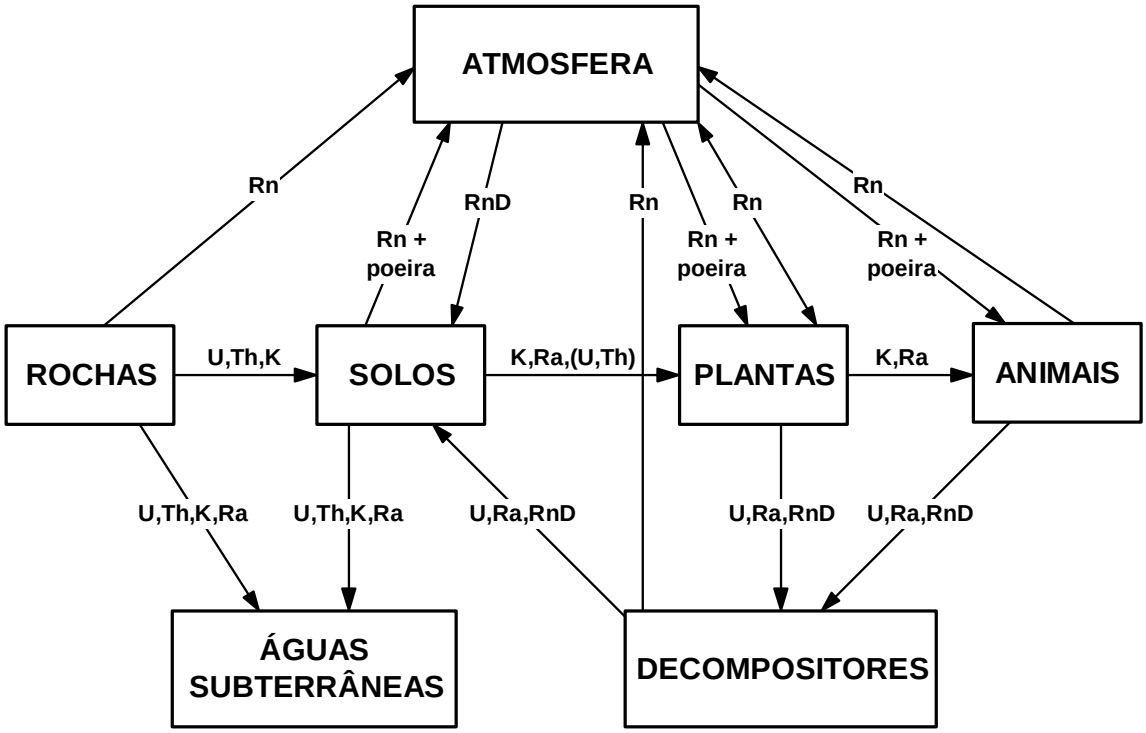


FIGURA 1.2 – Série de decaimento do ^{232}Th

Um exemplo simplificado das principais vias de transferência dos radionuclídeos primordiais no meio ambiente é apresentado esquematicamente na FIG. 1.3



RnD – radionuclídeos descendentes do radônio

FIGURA 1.3 – Principais vias de transferência dos radionuclídeos primordiais nos vários compartimentos do ecossistema

1.3 Indústria de mineração e metalurgia para produção de estanho e chumbo metálicos

Segundo dados publicados no Mineral Commodity Summary 2008 (USGS, 2008), as reservas mundiais de estanho são cerca de 6,1 Mton e o Brasil ocupa a quinta posição mundial, com 11% das reservas de estanho. A produção brasileira de estanho é a sexta maior mundial com 9.528 ton em 2006 e 12.596 ton em 2007 (DNPM/8, 2008) e o consumo nacional variou de 6.500 ton em 2006 para 6.165 ton em 2007. Os principais produtos derivados de estanho metálico são as folhas de flandres, utilizadas nas embalagens de alimentos e bebidas e as soldas utilizadas em eletrônica

A mais importante empresa brasileira que produz estanho e chumbo metálico está localizada na cidade de Pirapora do Bom Jesus, no estado de São Paulo (FIG.1.4). Esta indústria é responsável pela produção de cerca de 7.500 ton por ano de estanho e 120 ton por ano de chumbo. A matéria-prima utilizada nesta instalação é o concentrado (55%) do minério cassiterita (SnO_2) que é encontrada juntamente com outros minérios como criolita (Na_3AlF_6), minérios de nióbio (Nb_2O_5) e tantalita (Ta_2O_5), proveniente da mina Pitinga (Garcia, 2009).

FIGURA 1.4 – Indústria de produção de estanho e chumbo metálicos em Pirapora do Bom Jesus.

A mina de Pitinga (FIG.1.5), situada no município de Presidente Figueiredo, no estado do Amazonas, apresenta reservas estaníferas de grande porte em dois corpos graníticos diferenciados geneticamente denominados Granito Madeira e Granito Água Boa (Lenharo, 1998). A descoberta da cassiterita em aluviões na região foi feita pela Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM) em 1979 e os direitos minerários concedidos ao grupo Paranapanema na década de 80. Em 1986 descobriu-se em sondagens no Granito Madeira, a existência de criolita (Na_3AlF_6) disseminada e maciça em grandes quantidades (Weber et al., 2007). Na fáceis do albita-granito Madeira encontram-se além de estanho e criolita, depósitos de nióbio, tântalo como co-produtos bem como zircônio, elementos terras raras (ETR), ítrio, lítio e urânio que podem ser explorados como subprodutos (Minuzzi et al., 2008).

FIGURA 1.5 – Mina de Pitinga – estado do Amazonas

Na TAB. 1.2 reportam-se os resultados das análises químicas representativas do albita-granito do núcleo do Granito Madeira em 10 amostras e na TAB 1.3 encontram-se os resultados das análises químicas de 12 amostras do albita-granito da borda do Granito Madeira (Costi et al., 2005). Nas duas tabelas, as concentrações dos elementos maiores, expressas em %, mostram uma uniformidade em todas as amostras analisadas o que não é verificado nas análises dos elementos-traço, em mg kg^{-1}, nas amostras tanto do núcleo quanto da borda do Granito Madeira. Nota-se ainda que as concentrações de Th superam as concentrações encontradas para U na maioria das amostras analisadas do núcleo e da borda do Granito Madeira. Em particular ressalta-se a existência de grande variação nos resultados obtidos para U e Th caracterizando a heterogeneidade do núcleo e da borda do Granito Madeira.

TABELA 1.2 - Análises químicas representativas do albita-granito do núcleo do Granito Madeira (extraído de Costi et al., 2005).

Amostra	82-A	120-A	121	127*	135	136	142	143	153	154
(% em peso)										
SiO_2	68.55	69.40	71.75	66.80	69.60	70.80	70.20	70.80	71.83	72.34
Al_2O_3	13.08	13.30	12.78	14.94	13.20	12.40	12.80	12.30	13.17	13.79
FeO	0.86	1.50	0.79	1.88	2.10	1.50	1.80	1.50	0.48	0.37
Fe_2O_3	1.74	1.30	1.55	1.18	1.10	1.60	0.90	1.50	1.99	1.98
CaO	<ld	<ld	0.08	0.03	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.07
MgO	0.02	<ld	0.04	0.25	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.04
MnO	0.05	0.15	0.05	0.04	0.20	0.09	0.15	0.09	0.04	0.02
Na_2O	6.98	6.50	5.88	5.39	6.00	7.00	6.10	6.00	6.10	5.62
K_2O	4.02	3.80	4.39	4.49	4.20	3.60	4.20	4.10	4.03	4.75
TiO_2	0.03	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.02
P_2O_5	<ld	<ld	0.02	0.06	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
H_2O^+	nd	0.50	nd	nd	0.51	0.44	0.48	0.51	nd	nd
P.F.	2.14	0.67	1.91	1.89	0.75	0.62	0.77	0.75	1.41	1.20
Total	97.47	97.12	99.24	96.95	97.66	98.05	97.40	97.55	99.05	100.20
(ppm)										
As	1.39	nd	1.94	0.60	nd	nd	nd	nd	1.21	1.25
Ba	4.60	101.00	6.50	19.00	64.00	45.00	67.00	48.00	4.70	9.80
Be	34.80	44.00	53.50	27.70	13.00	10.00	24.00	19.00	28.30	18.60
Bi	10.30	nd	16.90	51.80	nd	nd	nd	nd	14.70	7.94
Cd	2.20	nd	3.29	3.86	nd	nd	nd	nd	2.99	6.11
Co	14.00	nd	15.20	6.55	nd	nd	nd	nd	13.30	11.00
Cr	8.32	nd	6.70	3.19	nd	nd	nd	nd	2.60	<ld
Cs	324.40	196.00	73.10	394.00	60.00	78.00	90.00	81.00	77.50	31.50
Cu	1.70	nd	3.00	12.50	nd	nd	nd	nd	1.40	2.50
F	32300	17000	28100	17000	20000	16000	22000	21000	21100	17500
Ga	67.80	66.00	67.00	75.10	63.00	58.00	44.00	42.00	67.60	66.90
Ge	7.18	nd	8.39	9.04	nd	nd	nd	nd	7.14	8.65
Hf	313	245	373	216	175	217	178	209	362	302
In	2.76	nd	2.73	5.49	nd	nd	nd	nd	1.55	2.23
Li	964	765	789	992	820	650	725	775	608	551
Mo	0.24	nd	0.46	0.19	nd	nd	nd	nd	0.12	0.14
Nb	1265	1079	1174	2504	981	1096	885	991	1030	880
Ni	2.30	nd	38.50	1.00	nd	nd	nd	nd	1.70	0.90
Pb	492	1248	743	7200	592	736	848	560	781	667
Rb	5266	7500	6944	7538	5000	4260	5100	4963	5780	4495
S	nd	89	nd	nd	<ld	<ld	<ld	<ld	nd	nd
Sb	1.81	nd	2.36	0.97	nd	nd	nd	nd	3.72	0.69
Sn	2194	2000	1310	1319	680	375	744	380	1289	1479
Sr	0.59	<ld	0.40	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	4.20
Ta	198	145	237	283	104	111	108	104	202	166
Th	1169	815	897	447	733	402	1381	273	570	673
U	359	240	241	721	468	410	511	401	239	157
V	0.31	nd	0.20	<ld	nd	nd	nd	nd	<ld	<ld
W	94.40	39.00	90.80	56.70	136.00	37.00	40.00	42.00	82.90	79.70
Y	90.50	250.00	200.00	191.00	500.00	102.00	146.00	112.00	45.80	103.00
Zn	1242	1700	1740	3068	1100	1000	1100	1300	1149	962
Zr	5137	4606	2970	1977	4405	5500	4562	5300	3058	2280
La	18.38	21.90	24.90	169.10	36.12	24.98	98.56	23.01	12.90	15.00
Ce	72.28	91.02	98.40	399.10	158.50	107.60	284.40	108.60	50.10	54.90
Pr	8.66	nd	11.30	54.01	nd	nd	nd	nd	6.14	6.65
Nd	23.14	30.95	31.80	142.90	60.61	36.49	86.65	33.45	18.00	18.70
Sm	12.16	16.55	17.00	45.82	25.25	12.36	24.30	12.49	9.97	8.57
Eu	0.28	0.38	0.37	0.93	0.65	0.26	0.76	0.26	0.28	0.20
Gd	11.20	15.49	17.80	32.75	23.88	7.95	20.77	8.96	9.39	8.92
Tb	4.29	nd	7.17	10.40	nd	nd	nd	nd	3.43	3.92
Dy	35.57	60.46	66.90	78.71	133.20	29.93	63.74	34.05	23.50	39.20
Ho	8.65	14.72	15.60	16.49	33.81	7.99	15.79	8.60	4.54	10.80
Er	29.88	52.80	56.00	51.92	126.90	31.49	57.73	32.08	14.50	41.80
Tm	7.00	nd	11.10	11.03	nd	nd	nd	nd	3.07	9.59
Yb	50.78	64.09	73.80	74.60	139.50	44.57	84.71	48.43	24.90	68.70
Lu	7.78	6.71	9.82	11.18	14.54	5.91	10.10	5.88	3.58	9.13

TABELA 1.3 - Análises químicas representativas do albita-granito de borda do Granito Madeira (extraído de Costi et al., 2005).

Amostra	93-A	134	139	139a	140	141	146	147	150	155	156	174
(% em peso)												
SiO_2	70.68	72.00	71.30	72.10	73.10	69.60	71.90	79.40	75.10	75.33	66.78	75.15
Al_2O_3	12.61	13.40	12.40	9.90	11.60	12.10	12.50	9.40	12.50	12.66	16.21	12.56
FeO	2.13	0.98	1.50	3.50	2.50	1.50	0.84	1.70	0.60	1.33	1.39	0.22
Fe_2O_3	1.44	2.10	2.90	0.58	0.37	0.78	3.40	0.89	1.00	1.14	1.93	1.88
CaO	1.02	0.05	0.23	1.80	1.30	3.00	0.80	0.24	0.15	0.52	1.97	0.26
MgO	0.08	<ld	<ld	<ld	<ld	0.13	<ld	<ld	<ld	0.24	0.23	<ld
MnO	0.09	0.14	0.17	0.08	0.24	0.17	0.10	0.25	0.05	0.03	0.11	0.03
Na_2O	3.72	4.90	5.30	3.10	4.50	3.40	3.50	1.60	3.30	4.05	5.42	3.72
K_2O	4.84	4.30	3.80	2.70	3.60	4.30	4.70	4.80	5.30	4.31	4.89	5.44
TiO_2	0.06	<ld	<ld	0.08	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.02	0.02	<ld
P_2O_5	0.07	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.09	<ld
H_2O^+	nd	0.57	0.65	0.89	0.71	0.72	0.50	0.36	0.32	nd	nd	nd
P.F.	0.85	0.47	0.75	1.33	0.63	1.72	0.61	0.16	0.31	0.57	1.20	0.38
Total	97.59	98.91	99.00	96.06	98.55	97.42	98.85	98.80	98.63	100.20	100.24	99.64
(ppm)												
As	0.66	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.69	0.88	0.91
Ba	15	87	51	44	87	96	70	137	85	64.8	57.5	29.8
Be	23.7	14	9	6	6	11	5	7	6	11.7	19.9	16.5
Bi	11.2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.72	4.45	11.5
Cd	4.63	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.78	3.37	2.31
Co	16.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	28.4	10.2	3.95
Cr	3.71	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.10	1.40	6.40
Cs	43.84	36	37	<ld	16	51	<ld	10	10	3.40	9.92	13.8
Cu	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.3	1	<ld
F	7000	2800	7700	12000	7500	23000	4500	1200	725	2700	13500	1600
Ga	67.5	52	66	96	62	32	81	44	98	61.3	84.2	69.1
Ge	6.29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4.81	5.37	7.19
Hf	420	215	168	915	221	183	192	245	239	351	304	405
In	2.27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.63	2.8	1.75
Li	32	633	343	7	9	2025	6	<ld	5	11	367	5
Mo	0.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.12	0.21	1.9
Nb	1435	861	836	1130	1059	975	1260	1017	943	972	1125	1650
Ni	1.14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.7	1.7	<ld
Pb	1141	800	448	32	2857	80	76	262	1451	47.5	851	700
Rb	4070	5200	2999	800	2511	4573	2309	2443	2804	1971	2891	3617
S	nd	126	89	533	430	<ld	84	187	357	nd	nd	nd
Sb	0.38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.51	0.31	0.34
Sn	2504	1160	610	230	840	536	1240	1220	3100	1222	1806	1872
Sr	18.3	<ld	49	18	25	45	22	22	28	5.3	10.7	<ld
Ta	250	120	92	141	118	99	153	119	139	188	211	270
Th	336	770	336	193	751	270	268	189	304	188	1346	338
U	253	208	368	595	796	530	181	672	34	241	244	323
V	<ld	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<ld	0.7	3.7
W	136	65	43	74	81	38	99	53	61	166	75.4	44.7
Y	204	140	188	510	154	100	370	138	220	62	373	401
Zn	1276	270	370	73	212	575	115	125	290	43.3	658	277
Zr	4865	3957	5500	29000	6300	4788	3401	7100	4262	2955	2625	4904
La	27.77	23.95	32.93	23.11	38.28	15.93	23.88	23.15	17.56	9.56	26.2	33.7
Ce	95.44	93.49	137.6	152.1	126.2	73.18	100.3	110.5	77.63	34.7	97.5	118
Pr	11.35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.1	12.3	16.4
Nd	31.16	31.46	45.38	68.02	37.82	22.88	34.38	33.99	22.44	18	34.6	51.9
Sm	18.51	13.64	16.66	25.5	12.37	9.28	17.53	11.56	12.02	11.1	19.3	32.9
Eu	0.433	0.331	0.409	0.801	1.373	0.232	0.411	0.256	0.286	0.285	0.506	0.793
Gd	19.35	10.62	14.22	35.26	8.716	6.695	16.65	7.861	12.12	9.61	22.2	43
Tb	8.22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.47	9.46	16.5
Dy	69.88	43.21	49.52	88.4	39.71	29.35	79.58	28.55	46.43	26.1	86.3	145
Ho	15.62	12.24	12.37	21.765	11.762	8.775	20.91	8.459	12.905	5.62	22.6	31.2
Er	52.7	50.94	45.62	68.66	50.77	38.15	81.28	36.52	52.84	18.9	73.8	97
Tm	12.35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4.05	14	17.4
Yb	88.93	85.75	58.57	68.46	86.55	60.47	111	73.53	79.89	31.7	95.1	113
Lu	12.88	10.56	7.019	8.174	11.41	7.896	13.3	10.14	10.61	4.47	11.8	14.5

Na obtenção de estanho e chumbo metálico (FIG 1.6), o processo industrial de separação que envolve fundição e refinação pode elevar as concentrações de vários elementos, principalmente no precipitado em pó e escórias, que são armazenados em pilhas ao ar livre, e nas emissões das chaminés. O diagrama do processo industrial é apresentado na FIG. 1.7. Os metais e radionuclídeos presentes na matéria-prima utilizada podem se concentrar nos produtos e subprodutos (Sn metálico, Pb metálico e liga de FeSiSn), nos resíduos intermediários e final (FIG. 1.8) e estarem presentes nas emissões atmosféricas. Em termos de contaminação atmosférica, as vias de transferência principais são a emissão de gases e particulados pelas chaminés e a re-suspensão e precipitação de poeira gerada pelos resíduos.

Estima-se que a quantidade de resíduos armazenados é de cerca de 54.000 toneladas anuais (Garcia, 2009). Apesar de que na matéria-prima os radionuclídeos da série de urânio e tório se encontram em equilíbrio, durante o processamento, esse equilíbrio é perturbado e os radionuclídeos migram de acordo com as suas propriedades químicas. Uma vez que esta indústria já está em operação há mais de 20 anos, é esperado um impacto ambiental devido à re-suspensão do resíduo, dispersão atmosférica e a deposição no solo. Outra fonte de poluição são as emissões das chaminés para a atmosfera durante o processo de fundição

Na FIG. 1.7 (baseada em Garcia, 2009 e MAMORÉ, 2005) são apresentadas as emissões de material radioativo, em Bq h^{-1}, que ocorrem nas chaminés e no arraste do mesmo pelo vento.

FIGURA 1.6 – Processo de obtenção do estanho

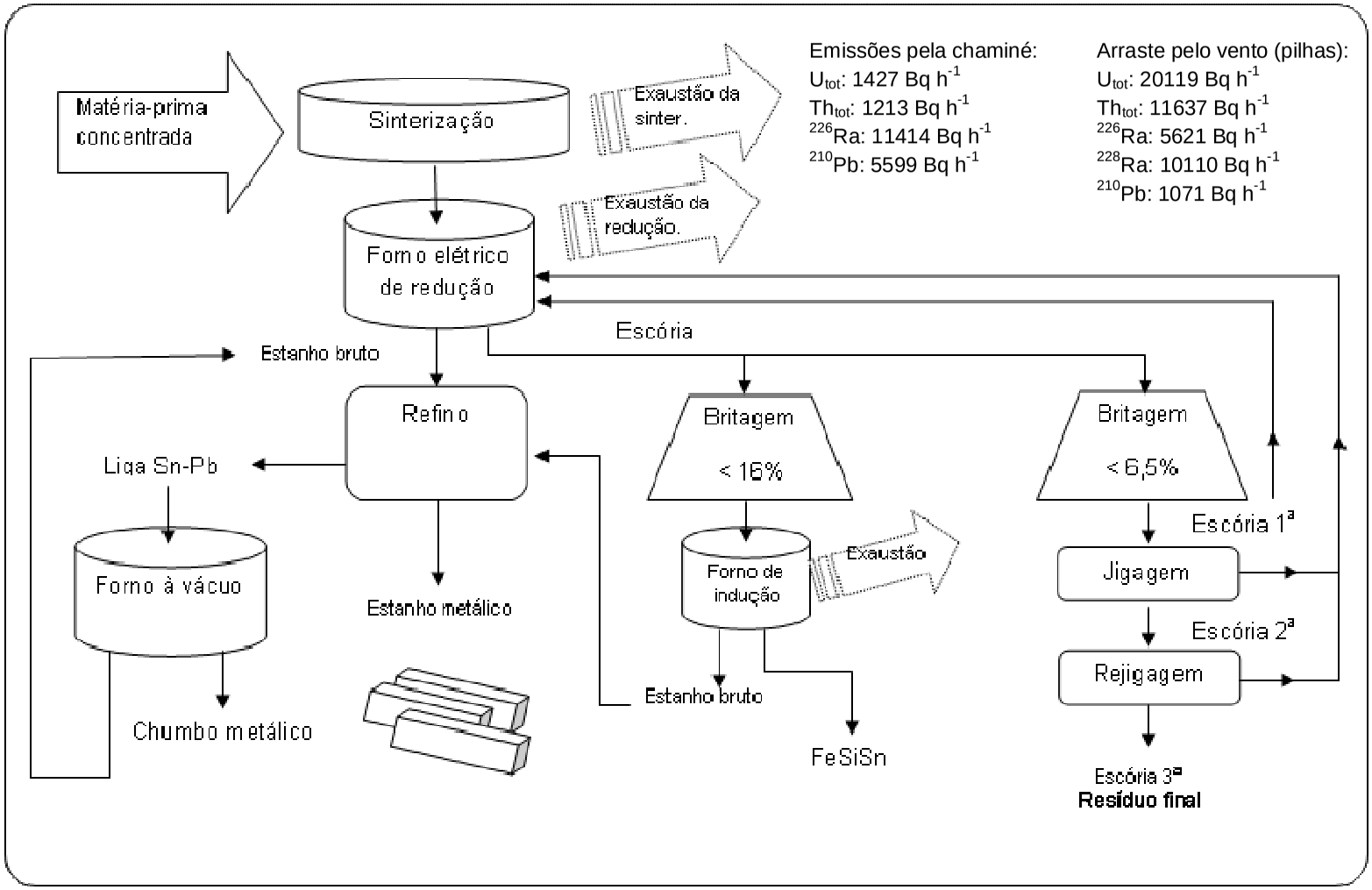


FIGURA 1.7 – Diagrama do processo industrial da obtenção de chumbo e estanho metálicos e emissões (Bq h^{-1}).

FIGURA 1.8 – Pilhas de resíduo da indústria de produção de estanho e chumbo metálicos em Pirapora do Bom Jesus.

1.4 Indústrias de fertilizantes fosfatados

A indústria nacional de fertilizantes fosfatados, localizada em Cubatão, Estado de São Paulo, é responsável pela produção de 69 milhões de toneladas de um resíduo de sulfato de cálcio, denominado fosfogesso, o qual é estocado em pilhas ao ar livre nas imediações das instalações (FIG. 1.9). Este resíduo concentra os radionuclídeos das séries naturais do U e Th, presentes na rocha fosfática usada como matéria prima (Saueia, 1998; Mazzilli e Saueia, 1999; Mazzilli et al., 2000).

A matéria prima utilizada pelas indústrias de fertilizantes fosfatados são os minérios de fosfato, também denominados de rocha fosfatada. Como este minério apresenta baixa solubilidade em água, é necessário um tratamento físico-químico, de modo a disponibilizar no solo o fosfato presente em sua composição.

O parque industrial de fosfatados brasileiros ocupa a 6ª colocação dentre os produtores mundiais de concentrado de rocha, produzindo ácido fosfórico, fertilizantes, produtos intermediários para fertilizantes, além de outros insumos (DNPM, 2006). Todo o patrimônio fosfático nacional é controlado por quatro grandes empresas que juntas representam 95% do total da produção nacional. Dentre estas indústrias duas localizam-se em Cubatão (DNPM, 2008).

Durante o ataque químico do concentrado de rocha, todas as espécies químicas presentes na reação, tanto as estáveis (metais pesados e fluoretos) como as radioativas são redistribuídas entre o ácido fosfórico e o fosfogesso produzido. A separação tanto dos elementos estáveis quanto dos radionuclídeos se dá pela solubilidade e características químicas. Estudos realizados mostram que os elementos estáveis (Cd, Cr, Ni e Pb) e os radionuclídeos (^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{232}Th, ^{210}Pb e ^{210}Po) migram para o fosfogesso enquanto que o U migra para o ácido fosfórico (Mazzilli et al., 2000).

O processo mais usual na obtenção de ácido fosfórico é por via úmida no qual é realizado um ataque químico da rocha fosfatada com ácido sulfúrico

concentrado gerando o ácido fosfórico e o resíduo de sulfato de cálcio (fosfogesso). A reação a seguir ilustra o processo:

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

Onde n: grau de hidratação no qual o sulfato de cálcio se cristaliza

No Brasil, até o presente momento, o fosfogesso é considerado como um passivo ambiental, sendo normalmente gerado e armazenado na própria planta das indústrias de fertilizantes. A produção brasileira deste resíduo chega a mais de 4,5 milhões de toneladas por ano e as principais fábricas geradoras estão localizadas nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Goiás.

FIGURA 1.9 – Pilhas de fosfogesso das indústrias de fertilizantes fosfatados em Cubatão.

Encontram-se na literatura, artigos que caracterizam o resíduo da indústria de fertilizantes fosfatados brasileiros. Na TAB. 1.4 são apresentados os resultados das concentrações de atividade dos principais radionuclídeos em fosfogesso de duas indústrias de fertilizantes fosfatados em Cubatão. (Mazzilli et al., 2000; Saueia et al, 2005; Saueia e Mazzilli, 2006). Na TAB. 1.5 são apresentadas as concentrações dos ETRs (em mg kg^{-1}) para as mesmas indústrias (Bourlegat et al, 2009). Silva et al. (2002) e Oliveira et al. (2007) analisando as concentrações dos radionuclídeos e ETRs em amostras na área de influência das pilhas em Cubatão verificaram a assinatura do fosfogesso nas amostras ambientais.

De acordo com os resultados obtidos na literatura (Saueia e Mazzilli, 2006), segundo os Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-Industriais - NN-4.01 (CNEN, 2005b) as indústrias de fertilizantes fosfatados são classificadas na categoria III, ou seja, atividades específicas inferiores a 10 Bq g^{-1}.

Tabela 1.4 – Concentração de atividade (media ± desvio padrão e intervalo) em Bq kg^{-1} para os radionuclídeos no fosfogesso brasileiro das indústrias de Cubatão extraído de Saueia e Mazzilli, 2006.

	Copebrás		Ultrafertil	
	M±DP	intervalo	M±DP	intervalo
^{238}U	48±5	42-53	49±13	40-58
^{226}Ra	744±160	550-940	344±65	280-434
^{210}Pb	1061±132	834-1163	347±44	316-378
^{232}Th	226±31	189-257	204±33	172-243
^{228}Ra	242±43	210-273	219±40	191-247

Tabela 1.5 – Concentração (media ± desvio padrão) em mg kg^{-1} para os ETRs no fosfogesso brasileiro das indústrias de Cubatão extraído de Bourlegat et al, 2009.

	Copebrás	Ultrafertil
La	1136±330	1485±282
Ce	2579±756	3015±54
Nd	1401±545	970±358
Sm	137±43	150±3
Eu	36±10	37±1
Tb	6±1	6±2
Yb	5±2	6±1
Lu	0,23±0,04	0,17±0,07

1.5 Liquens como bioindicadores

O processo de associação entre fungos (micobiontes) e algas ou cianobactérias (fotobiontes) chama-se liquenização e a estrutura resultante recebe o nome de líquen. O fungo liquenizado, pertencente à classe Ascomycota e raramente à classe Basidiomycota ou Phycomycota, corresponde aproximadamente 95% da associação e abriga populações de algas verdes (Clorophyta) ou cianobactérias numa associação simbiótica (Conti e Cecchetti, 2001) na qual os especialistas não definem qual tipo, variando desde o parasitismo até o mutualismo estrito num processo altamente vantajoso para os fungos (Marcelli, 2006). Os liquens estão difundidos em quase todas as regiões da Terra sendo encontrados também nos locais mais inóspitos como desertos e região Antartica (Garty et al., 1985).

Os liquens são organismos poiquilohídricos, ou seja, não apresentam a capacidade de controlar o seu conteúdo hídrico variando este de acordo com a umidade do ambiente. Durante um período de estiagem os liquens secam ficando dormentes até a rehidratação. Esta característica é devida à ausência de uma camada protetora composta por uma mistura de substâncias lipídicas devidamente arranjadas, denominada de cutícula, comum nas partes aéreas das plantas terrestres. A principal função da cutícula é atuar como uma barreira à perda de água pelas plantas. O fato dos liquens serem desprovidos de cutícula e de qualquer camada cerosa resulta na possibilidade de acumular elementos presentes na atmosfera em seu processo metabólico.

As substâncias presentes na poluição atmosférica podem modificar a incidência de liquens em determinada região trazendo informações qualitativas sobre a poluição no local. As espécies de liquens resistentes a consideráveis níveis de poluição podem ser usadas na determinação dos elementos acumulados em sua estrutura, servindo de indicadores da poluição local. Os metais e outros elementos são acumulados principalmente nos espaços intercelulares na medula dos liquens (Garty et al., 1979). Na FIG. 1.10 observa-se um líquen estratificado com aspectos de sua morfologia.

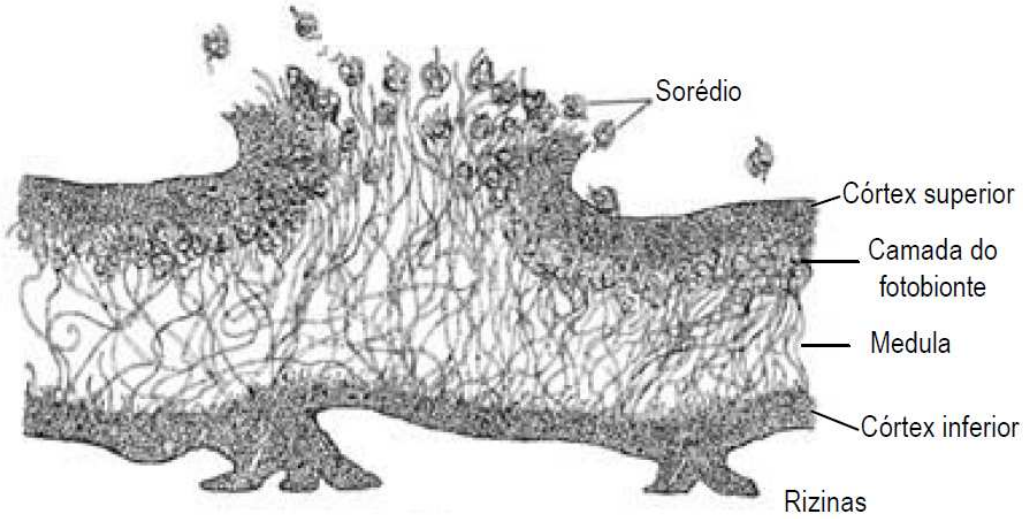


Figura 1.10 – Morfologia de um líquen.

A possibilidade de utilização de liquens como bioindicadores de poluição é conhecida há mais de 40 anos (Marcelli, 2006). A coleta das amostras não requer nenhuma instrumentação específica, como a requerida para a coleta de água da chuva ou de aerossóis em filtros, tornando assim a metodologia economicamente viável, além de permitir uma amostragem fácil em inúmeros pontos de uma região geográfica. Além disso, os métodos convencionais fornecem informações apenas sobre contaminações que ocorreram em um pequeno período de tempo correspondente ao tempo de amostragem e os bioindicadores fornecem informações sobre a acumulação de poluentes que permite um acompanhamento contínuo e retrospectivo.

Não existe na literatura um consenso sobre as diferenças conceituais na denominação de bioindicador ou biomonitor. Segundo Wittig (1993) a diferença é tênue, podendo adotá-los como sinônimos, pois ambos fornecem informações sobre a poluição ambiental, de forma instantânea como indicador ou contínua, numa monitoração. Será adotada neste trabalho a denominação dos liquens como bioindicadores acumulativos onde se entende a bioacumulação como o resultado do equilíbrio entre absorção e liberação dos compostos trocados com o meio ambiente.

Segundo Wittig (1993) o biomonitor ideal é aquele organismo que satisfaz o conjunto de propriedades a seguir:

- capacidade de acumulação mensurável do elemento químico;
- distribuição generalizada na área de estudo, permitindo a larga amostragem;
- ausência de variações sazonais na quantidade disponível para amostragem;
- capacidade de acumulação diferenciada do poluente, relacionada com a intensidade de exposição ao fator ambiental;
- ausência de variações sazonais na capacidade de acumulação;
- acumulação do elemento químico apenas pela via que se quer avaliar;
- identificação taxonômica fácil;
- fisiologia, ecologia e morfologia amplamente estudadas.

1.5.1 Revisão da literatura

Vários trabalhos relatam o uso de liquens como bioindicadores de poluição atmosférica (Aslan et al., 2004; Carreras et al., 2005; Chiaranzelli et al., 2001; Giordano et al., 2005). A seguir destacam-se alguns trabalhos da literatura:

O comportamento espacial das concentrações multielementares, determinadas por ICP-MS, nos liquens da espécie *Xanthoparmelia* spp. foi estudado na região do município de Maricopa, Arizona (Zschaw et al, 2003). Os resultados indicaram o esperado aumento das concentrações na área metropolitana de Fênix em relação ao restante do município principalmente para Cu, Pb e Cd devido à contribuição de poluição atmosférica decorrente do tráfego, atividades industriais, de agricultura e de mineração.

Um estudo da variação temporal na concentração em 32 elementos em liquens epifíticos da espécie *Parmotrema reticulatum* foi realizado em região remota da China. (Zhang et al, 2002). Compararam-se os resultados de 1960, 1980 e 1990 obtendo um decréscimo nas concentrações dos elementos nos liquens sendo explicado por razões da história da China moderna. A técnica

utilizada foi análise por ativação por nêutrons e destaca-se os valores encontrados para urânio de 0,190 mg kg^{-1} a 0,045 mg kg^{-1} e 1,54 mg kg^{-1} a 0,26 mg kg^{-1} para tório.

Uma revisão dos trabalhos realizados usando liquens como bioindicadores foi realizado por Conti e Cechetti são relatados todos os aspectos envolvidos na biomonitoração. São exploradas as possibilidades de biomonitoramento por transplante de amostras de liquens, coleta dos liquens da região e observação da freqüência das espécies de liquens em regiões de interesse e relacionamento com as contaminações ambientais. O embasamento dos resultados quantitativos enfoca-se como contribuição deste trabalho. (Conti e Cechetti, 2001)

Vários estudos foram realizados utilizando espécies de liquens como bioindicadores de poluição atmosférica radioativa. Dentre eles, alguns serão destacados ilustrando o conhecimento esperado no estudo de liquens como bioindicadores.

Liquens epifíticos da espécie *Hypogymnia physodes* transplantados para uma região da Slovênia onde se localiza uma mina de urânio foram analisados para os radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra e ^{210}Pb e os resultados comparados com os obtidos dos liquens em seus locais de origem e com os filtros do programa de segurança radiológica da mina (Jeran et al, 1995). O urânio foi determinado pela técnica de análise por ativação com nêutrons e ^{226}Ra e ^{210}Pb por espectrometria gama em detector de germânio hiperpuro tipo poço. Os resultados indicaram altas concentrações de ^{210}Pb difundido na região (média de 800 Bq kg^{-1}) e concentrações de Urânio e ^{226}Ra elevadas em certos pontos de coleta, dependendo da etapa do processo de beneficiamento. Os resultados das concentrações nos liquens transplantados por um período de tempo superior a 12 meses comparados com os liquens nativos não diferiram exceto para ^{226}Ra. O estudo comprovou a eficácia do uso de liquens como biomonitores na situação estudada.

A mesma espécie de liquens foi utilizada num estudo da deposição de urânio em um local conhecidamente impactado por radionuclídeos em Ural, Rússia (Purvis et al, 2006) Foram realizadas análises multielementares por ICP OES e ICP-MS e urânio por espectrometria alfa. Os resultados obtidos em liquens transplantados foram comparados aos resultados em liquens nativos. Concluíram que as técnicas analíticas utilizadas foram adequadas no estudo da deposição de urânio em liquens.

A medida da concentração de ^{137}Cs em liquens foi realizada em vários pontos da Áustria visando estabelecer o comportamento do fallout radioativo de ^{137}Cs antes e após o acidente na usina nuclear de Chernobyl em 1986 (Hofmann et al, 1993). Utilizando detectores HPGe, mediu-se ^{40}K para efeito de normalização das concentrações bem como foram realizadas medidas em solo e em amostras de cogumelos. Concluiu-se neste estudo que os liquens são uma opção adequada e de baixo custo no estudo do comportamento do ^{137}Cs no fallout.

O estudo da depuração das concentrações de ^{137}Cs em liquens foi realizado em amostras coletadas às margens do Mar Negro (Topcuglu et al, 1995) em tempos posteriores ao acidente de Chernobyl de 1986 até 1993. Neste estudo compararam-se as concentrações em liquens em relação às concentrações encontradas em musgos sendo este último encontrado em concentrações de atividade mais elevadas. O valor encontrado para a meia vida biológica de ^{137}Cs em liquens da espécie *Xanthoria parietina* foi de 4,9 anos. Entretanto, como não houve concordância com outros dados publicados na literatura, os autores concluíram que não é possível estabelecer valores para a meia vida biológica do ^{137}Cs nesta espécie.

Foram analisadas as concentrações de estrôncio, chumbo e polônio no Sul da Noruega (Skuterut et al.,2005) em amostras de liquens e em renas cujos liquens fazem parte de sua dieta alimentar. Neste trabalho o fator de acumulação de radionuclídeos em amostras de liquens está presente nos ossos e chifres das renas do local de estudo em comparação com as renas de outro local não contaminado.

O uso de liquens como bioindicadores de poluição por radionuclídeos foi realizado na região dos Balcãs, local de conflito armado em 1999. O uso de urânio empobrecido como munição bélica pôde gerar uma situação de contaminação. Entretanto, os resultados das pesquisas sobre as razões isotópicas $^{235}U/^{238}U$ relatam a impossibilidade de detectar uma possível contaminação generalizada na região estudada. (Loopi et al, 2003)

Outro trabalho em região de difícil acesso onde foram utilizadas quantidades de urânio empobrecido como munição e posteriormente a região monitorada com liquens foi em Kosovo (Di Lella et al., 2004)

Golubev et al.(2005) estudaram a possibilidade de se utilizara a espécie de liquens epifíticos como bio-monitores quantitativos de poluição atmosférica de urânio. As observações foram realizadas durante 2,5 anos em dois locais experimentais: um, nas proximidades de uma fonte de contaminação por urânio, o outro a uma distância suficiente para representar os níveis normais da região. Foram amostrados mensalmente os liquens epifíticos *Hypogimnia physodes* retirados de várias árvores a uma altura de 1,5 m do chão e a razão isotópica $^{235}U/^{238}U$ foi determinada pela técnica de espectrometria de massa. Os autores concluíram que esta espécie pode ser utilizada como bio-monitor de poluição atmosférica.

Liquens da família *Parmeliacea* amostrados entre 1949 e 1996 no leste e sudeste da Polônia foram analisados quanto aos emissores gama utilizando um detector de germânio de 15% de eficiência relativa (Chibowski et al.,1998). Dos resultados obtidos, ressalta-se o início da detecção de ^{137}Cs a partir de 1956 alcançando os maiores valores de concentração nos anos de 1963 e 1989 correspondentes ao fallout radioativo dos testes nucleares a céu aberto e ao acidente de Chernobyl, respectivamente. Dos radionuclídeos naturais foram detectados ^{40}K, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{234}Th, ^{214}Bi em poucas amostras. Os valores encontrados variaram de 87 a 653 Bq kg^{-1} para ^{226}Ra e 61 a 207 Bq kg^{-1} para ^{210}Pb. A conclusão geral do trabalho é a validade da metodologia usando liquens para determinar a radioatividade de um local contaminado.

Os efeitos decorrentes do acidente nuclear de Chernobyl ocorrido em 26 de abril de 1986 foram identificados em várias espécies de liquens na Áustria pelas medidas de ^{137}Cs e ^{90}Sr (Heinrich et al.,1999).

Liquens fruticosos da espécie *Stereocaulon vesuvianum* coletados em diferentes altitudes no Monte Vesúvio nos anos de 1986, 1987 e 1999 evidenciaram a contaminação devido ao acidente nuclear (Adamo et al.2004). Foram determinadas as concentrações de ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{103}Ru e ^{106}Ru e os autores concluíram que o Monte Vesúvio refletia a contaminação ambiental do acidente nuclear e que os liquens analisados eliminavam os radionuclídeos estudados num processo lento que dependia da especificidade do radionuclídeo e de parâmetros ambientais.

1.5.2 Liquens como bioindicadores no Brasil – Revisão da literatura

Existem poucos trabalhos utilizando a espécie de líquen *Canoparmelia texana*. Em sua maioria, foram determinadas as concentrações de elementos traço e metais pela técnica de análise por ativação neutrônica instrumental. Destes, reportam-se as concentrações de U e Th para fins de comparações no presente estudo.

Coccaro et al. (2000) avaliaram as concentrações dos elementos traço em cinco espécies diferentes de liquens coletados no Instituto Botânico, em São Paulo obtendo dados preliminares sobre a acumulação e visando a escolha de determinada espécie para estudos futuros de biomonitoração. As espécies estudadas *Canoparmelia texana, Canoparmelia caroliniana, Parmotrema tinctorum, Parmotrema sancti-angeli e Usnea sp* mostraram características de acumulação. Como conclusão, a espécie que se mostrou adequada a estudos futuros de biomonitoração, por encontrar-se facilmente em ambientes poluídos e disseminada em todo território brasileiro, foi a *Canoparmelia texana.*

Saiki et al. (2001) estudaram a concentração elementar em liquens da espécie *Canoparmelia texana* coletados em sete diferentes pontos de amostragem no Estado de São Paulo e um no estado do Paraná obtendo informações preliminares sobre a qualidade do ar nestas regiões. Foram escolhidos pontos de amostragem em locais conhecidamente poluídos e locais considerados limpos obtendo-se assim uma linha de base dos poluentes atmosféricos para identificação dos locais poluídos. Foram determinadas as concentrações de Al, As, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cs, Fe, Hf, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ti, Th, U, V, Zn e lantanídeos nas amostras de liquens. As concentrações de Th variaram de 83 ± 1 $\mu g\ kg^{-1}$ até 1933 ± 5 $\mu g\ kg^{-1}$ e as concentrações de U variaram de 27 ± 3 $\mu g\ kg^{-1}$ a 190 ± 9 $\mu g\ kg^{-1}$.

Na região metropolitana de São Paulo, Saiki et al. (2007a), utilizando a mesma espécie de líquen, determinaram as concentrações de metais em oito pontos de coleta obtendo-se especificamente para o U, valores de 37,0 ± 0,2 $\mu g\ kg^{-1}$ num local não poluído e um valor máximo de 472 ± 4 $\mu g\ kg^{-1}$ no município de Mauá. No município de Santo André, na região metropolitana de São Paulo, a mesma espécie de líquen foi coletada em seis locais (Saiki 2007b), e as concentrações dos metais foram comparadas com um local não poluído localizado em Ibiúna a 100 km da cidade de São Paulo. Os valores encontrados para as concentrações de U variaram de 67 ± 2 $\mu g\ kg^{-1}$ (no local não poluído) até 483 ± 7 $\mu g\ kg^{-1}$. Fuga et al. (2008) ampliaram o trabalho na região metropolitana de São Paulo reportando 23 pontos de coleta e analisando a distribuição dos poluentes em toda região metropolitana obtendo os valores mínimos de U de 5,0 ± 0,6 $\mu g\ kg^{-1}$ para local escolhido como não poulído no Parque Estadual Intervales e um valor máximo de 730 ± 20 $\mu g\ kg^{-1}$ para um ponto na cidade de São Bernardo.

Raposo et al.(2007) determinaram as concentrações de íons metálicos Zn, Fe, Cr, Co, Cu e Mn por espectrometria de absorção atômica em liquens do cerrado sul-mato-grossense verificando os níveis de contaminação ambiental e relacionando com as atividades antropogênicas na região. Foram coletados oito liquens de morfologia foliosa e um de morfologia fruticosa. Os resultados obtidos

apresentaram valores superiores ao da literatura e tal fato foi supostamente relacionado à ressuspensão de partículas do solo e devido aos ventos, visto que o solo poderia ser rico em tais íons metálicos devidos às atividades de agropecuária na região.

Mota Filho (2007) utilizou liquens da espécie *Cladonia verticularis* transplantados de uma região de vegetação de cerrado do município de Saloá, estado de Pernambuco, para uma região metropolitana do Recife objetivando o monitoramento de possíveis emissões atmosféricas de particulados de chumbo devido a uma fundição e montadora de baterias. O transplante foi realizado em 11 pontos distintos sendo 6 destes a distâncias variadas da fonte das emissões. O trabalho conclui que a espécie escolhida foi sensível à mudança de ambiente em seu comportamento fisiológico, químico e estrutural a uma distância de até 200m da fonte emissora. Os liquens transplantados em locais superiores a 200m ou locais protegidos pela disposição do relevo ou direção dos ventos, não apresentaram a mesma influência.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a possibilidade de se utilizar o líquen *Canoparmelia texana* como bioindicador de poluição atmosférica para regiões impactadas por radionuclídeos, metais e ETR. Para alcançar o objetivo fêz-se necessário:

- A determinação da concentração de atividade dos radionuclídeos naturais ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra, das concentrações de elementos traços e terras raras na matéria prima e resíduo do processo, pilha de escória, de modo a caracterizar a fonte poluidora da indústria de produção de estanho e chumbo metálicos. Para o caso das indústrias de fertilizantes fosfatados, foram utilizados resultados da literatura para a caracterização das pilhas de fosfogesso de Cubatão;
- A determinação das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra, das concentrações de elementos traço e terras raras nas amostras de liquens coletados ao redor da instalação da indústria de produção de estanho e chumbo metálicos e ao redor da indústria de fertilizantes fosfatados;
- A determinação das concentrações dos elementos maiores, traço e terras raras e dos radionuclídeos naturais ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra em amostras de solo coletadas nos mesmos pontos de coleta dos liquens;
- A determinação da composição isotópica de chumbo em amostras de resíduo, liquens, solo de superfície e perfil de solo coletados próximos à indústria de produção de estanho e chumbo metálicos.

Embora na literatura tenham sido encontrados várias trabalhos que indicam a possibilidade de se utilizar a espécie *Canoparmelia texana* como bioindicadores de poluição atmosférica por metais no Brasil, não existem dados sobre a utilização desta espécie como bioindicador de poluição por radionuclídeos em regiões impactadas por TENORM. Esta pode ser considerada com a originalidade do presente trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Descrição das áreas de amostragem

A primeira área de amostragem está sob a influência de uma indústria mineradora localizada no município de Pirapora do Bom Jesus, no estado de São Paulo, a qual armazena a céu aberto o resíduo de seu processo industrial de produção de estanho e chumbo metálicos a partir de uma matéria-prima concentrada que é lavrada no estado do Amazonas. A segunda área de amostragem localiza-se nas proximidades das indústrias de fertilizantes fosfatados no município de Cubatão as quais estocam o fosfogesso (sulfato de cálcio), subproduto formado no processo industrial, em pilhas também a céu aberto. A rocha fosfática utilizada nestas indústrias é proveniente de Catalão – Minas Gerais.

3.1.1 Pirapora do Bom Jesus – Indústria de mineração e metalurgia

A instalação industrial de beneficiamento de minérios para produção de estanho e chumbo metálico localiza-se no município de Pirapora do Bom Jesus, na região metropolitana de São Paulo. O município ocupa uma área territorial de 108,257 km^2, com uma população de 15.706 habitantes (IBGE, 2009) e clima subtropical. Predominam na região, três formações rochosas que compõem o grupo de rochas São Roque: Pirapora, Estrada dos Romeiros e Boturuna. Reconhecem-se oito unidades geológico-geotécnicas sendo que, em 67,5% das áreas predominam as unidades: Metassedimentar, Metacoseana e Quartzítica, resistentes aos processos intempéricos justificando as altas declividades dos terrenos da região. Nas demais terras do município ainda se encontram unidades Granítica, Anfibolítica, Carbonática, depósitos inconsolidados e depósitos sedimentares antigos. O rio Tietê e os reservatórios de Rasgão e Pirapora ocupam o restante do território (Iyomasa, 1995).

A indústria foi instalada há mais de 20 anos num terreno localizado a 754 m de altitude com uma área total de 225.000 m^2 onde se encontram

inclinações de 10%. As direções preferenciais dos ventos na região, medidas pela torre meteorológica instalada na área industrial são: Sul Sudeste (34%), Sudeste (20%) e Noroeste (10%). As exaustões do processo industrial para a produção de estanho e chumbo metálicos são feitas por quatro chaminés. À noroeste da instalação encontra-se uma indústria de cal, a sudoeste e oeste existe um núcleo habitacional com aproximadamente 4300 habitantes e nas demais direções ocorrem habitações isoladas (Garcia, 2009).

Os 15 pontos de coleta de liquens e solo foram escolhidos com base na incidência da espécie utilizada, considerando as direções dos ventos e as distâncias, que variaram de 470 m a 2000 m da pilha de resíduos, a altitudes entre 701 m e 828 m (FIG. 3.1). Os pontos de coleta foram nomeados considerando a ordem temporal das coletas. Na TAB. 3.1 são apresentadas as coordenadas de cada ponto de coleta, altitude e distância ao centro das pilhas.

TABELA 3.1 – Identificação dos pontos de coleta de amostras de liquens e solo na região de Pirapora do Bom Jesus, suas coordenadas geográficas, altitude (m) e distâncias da pilha de resíduo (m).

Ponto de Coleta	Altitude (m)	Distância (m)	Coordenadas geográficas	
01	739	480	S 23°24’ 12,24’’	W 46°58’.00,78’’
02	740	570	S 23°24’ 24,60’’	W 46°58’.39,06’’
03	719	1010	S 23°23’ 54,18’’	W 46°58’.39,07’’
04	746	880	S 23°23’ 51,18’’	W 46°58’.16,26’’
05	768	740	S 23°24’ 30,30’’	W 46°57’.53,58’’
06	727	785	S 23°24’ 44,85’’	W 46°57’.56,88’’
07	724	1967	S 23°23’ 43,47’’	W 46°59’.06,51’’
08	733	470	S 23°24’ 18,96’’	W 46°58’.34,02’’
09	701	1250	S 23°23’ 50,70’’	W 46°58’.47,10’’
10	751	297	S 23°24’ 32,00’’	W 46°58’.23,87’’
11	713	1293	S 23°23’ 55,00’’	W 46°58’.44,19’’
12	713	1184	S 23°24’ 02,32’’	W 46°58’.47,09’’
13	747	1395	S 23°24’ 25,16’’	W 46°59’.03,70’’
14	741	549	S 23°24’ 35,38’’	W 46°58’.31,82’’
15	828	1387	S 23°25’ 09,20’’	W 46°58’.32,30’’

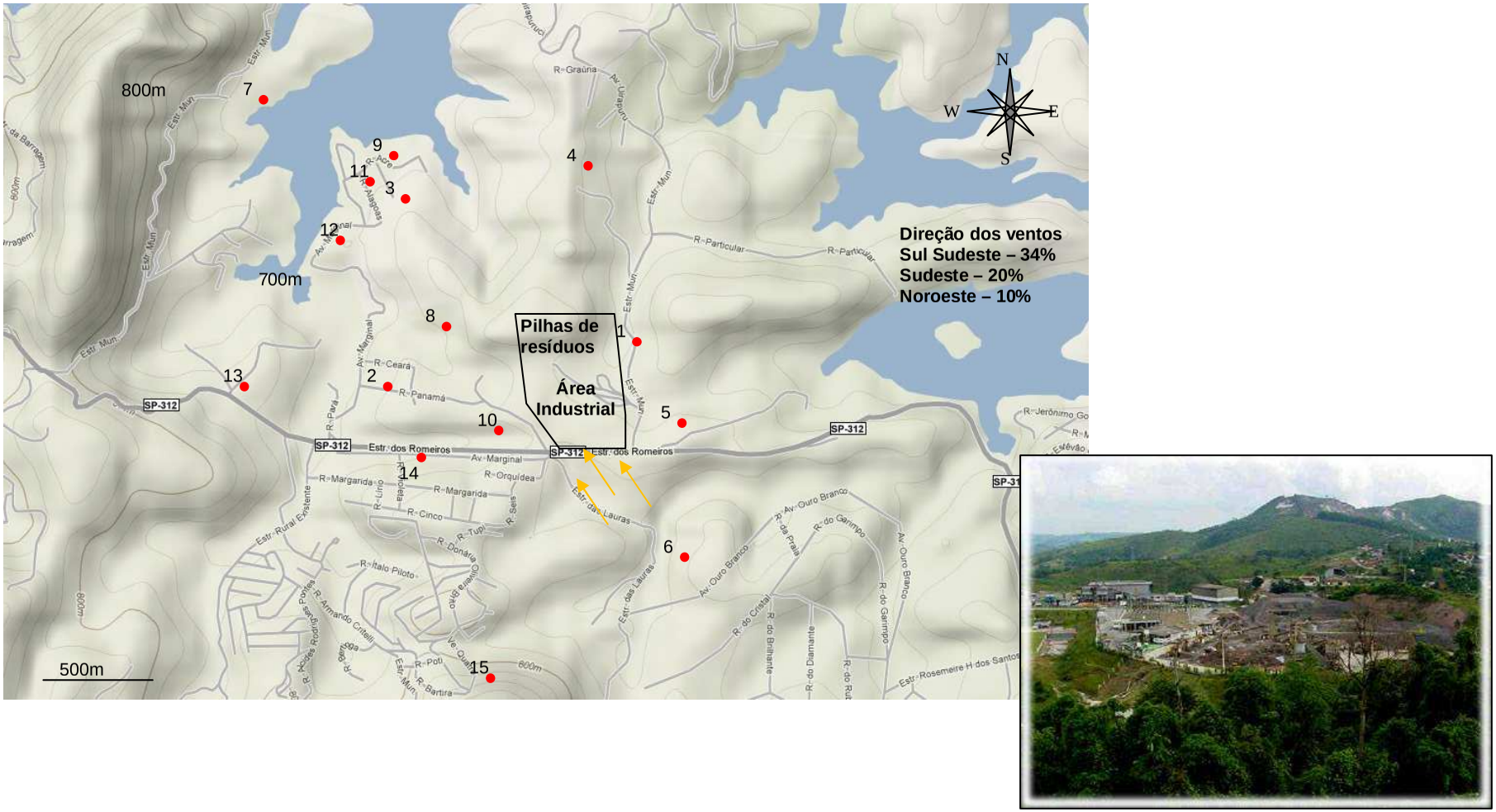


FIGURA 3.1.- Mapa topográfico da região industrial com os pontos de coleta, as direções preferenciais dos ventos e, no detalhe, a foto da indústria.

Observa-se que alguns pontos de coleta apresentam particularidades quanto à cobertura de vegetação. Os pontos 05, 06, 09 e 12 apresentaram-se em regiões abertas com árvores circundadas por vegetação rasteira e o ponto 01 se apresentou em local de densa e alta cobertura vegetal. A FIG. 3.2 exemplifica a situação.

FIGURA 3.2 – Ponto de coleta em local de densa vegetação e em local aberto.

3.1.2 Cubatão – Indústria de fertilizantes fosfatados

As indústrias de fertilizantes fosfatados, localizadas em Cubatão, estão em operação desde a década de 70, ocupando uma área aproximada de 4 km^2 na planície marinha a uma altitude de aproximadamente 8 m acima do nível do mar na base das escarpas de planalto denominada Serra do Mar.

A região apresenta desnível topográfico de cerca de 800m e aclividade em torno de 32^0 com direções das brisas marítima e terrestre SE-NW. O clima é quente e úmido com temperaturas que podem alcançar 40^oC no verão e precipitações médias anuais de 2.500 mm (Armani et al., 2006).

O solo da região de acordo com o mapa pedológico de São Paulo é classificado como Gleissolos com pouca profundidade e limitado pelo lençol freático (FREPESP, 2007).

Os pontos de coleta foram determinados com base na incidência dos liquens ao redor da área industrial, os quais não eram abundantes. As altitudes dos pontos de coleta, distância ao centro da pilha e coordenadas geográficas são apresentados na TAB. 3.2. Na FIG. 3.3 pode-se visualizar a distribuição dos pontos de coleta. Observa-se que nas proximidades dos locais de coleta, existe uma ferrovia de intensa movimentação de cargas pesadas referentes às indústrias da região. Os pontos de coleta 01, 02, 04, 05, 06 e 07 são adjacentes à linha férrea e o ponto 09 situa-se às margens do rio Mogi à montante das instalações. Nas proximidades dos pontos de coleta encontra-se a Companhia Siderúrgica Paulista (3 km à sudoeste).

TABELA 3.2 – Identificação dos pontos de coleta de amostras de liquens e solo na região de Cubatão, suas coordenadas geográficas, e altitude (m) e distâncias do centro das pilhas de fosfogesso (m).

Ponto de Coleta	Altitude (m)	Distância (m)	Coordenadas geográficas	
1	24	1700	S 23°49’ 45,44’’	W 46°21’.48,43’’
2	17	1450	S 23°50’ 17,73’’	W 46°22’.02,07’’
3	08	1180	S 23°50’ 16,24’’	W 46°22’.12,34’’
4	22	1440	S 23°49’ 58,70’’	W 46°21’.56,47’’
5	24	1600	S 23°49’ 52,86’’	W 46°21’.50,82’’
6	20	1400	S 23°50’ 04,96’’	W 46°21’.59,00’’
7	17	1490	S 23°50’ 10,24’’	W 46°21’.59,29’’
8	8	1220	S 23°50’ 22,50’’	W 46°22’.15,40’’
9	21	2460	S 23°49’ 11,80’’	W 46°21’.33,20’’
10	8	1010	S 23°50’ 09,70’’	W 46°22’.15,20’’

FIGURA 3.3.- Região da indústria de fertilizantes fosfatados em Cubatão com as pilhas de fosfogesso e os pontos de coleta

3.2 Coleta e pré-tratamento das amostras

As amostras de liquens e solo foram coletadas nos pontos nas imediações das instalações possíveis fontes de poluição atmosférica, levando-se em consideração a incidência dos liquens, as direções preferenciais dos ventos, a topografia do local e distância do ponto de emissão do contaminante. Observou-se nas coletas de liquens que na retirada de amostras não houvesse comprometimento da continuidade da população de liquens no local.

Nas caracterizações da fonte poluidora em Pirapora do Bom Jesus, amostras de matéria prima e de resíduo foram cedidas pela indústria produtora de estanho e chumbo metálico para análise em laboratório.

Os liquens com dimensões mínimas de 10 cm foram localizados e irrigados com água super-pura para facilitar sua extração do tronco das árvores. Os pontos de coleta foram marcados por um sistema de GPS. Com auxílio de faca plástica, as amostras de liquens foram coletadas a uma altura média de 1,5 m relativa ao solo, e armazenadas em sacos de papel. No laboratório as amostras foram separadas de outros materiais como solo, pequenos insetos e fragmentos de troncos de árvores com o auxílio de um microscópio estereoscópico Coleman de aumento máximo 40x (FIG. 3.4). Em seguida as amostras foram secas em estufa a temperatura de 60°C, maceradas e homogeneizadas manualmente.

A coleta de solo foi realizada numa área previamente demarcada de 30 cm x 30 cm e até 5 cm de profundidade, em regiões coincidentes aos da coleta dos liquens.

Com base em resultados obtidos nas amostras de solo superficial da região, coletou-se um perfil de solo de 1 metro de profundidade no ponto de coleta 02, local considerado contaminado. As amostras foram coletadas superficialmente (0-5 cm) e nas profundidades: 5-7 cm; 9-11 cm; 16-18 cm; 28-30 cm; 40-42 cm; 80-82 cm; 90-92 cm e 100-102 cm.

Após a coleta, as amostras de solo superficial e do perfil de solo foram secas a temperatura ambiente, peneiradas (2 mm) e a fração total foi moídas até uma granulometria inferior à 125 μm.

FIGURA 3.4 – Limpeza das amostras de liquens com microscópio estereoscópico.

3.3 Técnicas analíticas

As técnicas analíticas utilizadas para determinação dos radionuclídeos e metais de interesse foram escolhidas considerando-se a infra-estrutura do Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) e a sensibilidade das técnicas, uma vez que os níveis de concentração dos elementos analisados são muito baixas.

O volume amostrado de solo, matéria prima e resíduo permitiu a utilização da técnica de espectrometria gama para a determinação dos radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb com uma geometria de contagem em frascos de 100mL de capacidade.

Para as amostras de liquens, considerando que a sensibilidade da espectrometria gama não é suficiente para a determinação desses radionuclídeos, a técnica escolhida foi a determinação da atividade alfa e beta total após separação radioquímica dos elementos de interesse, ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb.

As determinações de ^{238}U, ^{232}Th e dos elementos traço, para todas as amostras analisadas foram realizadas pela técnica de análise por ativação por nêutrons (AAN).

A determinação dos elementos maiores nas amostras de solo foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X. A análise dos isótopos de Pb nas amostras de liquens, solos e resíduos, foi realizada utilizando-se a técnica de espectrometria de massa por ionização térmica. Ambas as análises foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

3.3.1 Determinação dos isótopos de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de solo, resíduo e matéria prima por espectrometria gama

A aplicação desta técnica consiste na determinação da atividade gama dos radionuclídeos naturalmente presentes nas amostras de solo, resíduo e matéria prima (^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb) com detector de germânio hiperpuro (HPGe). A interação da radiação gama com o volume sensível do detector semicondutor produz um sinal que é amplificado e analisado em um sistema multicanal. Para se determinar com precisão e exatidão as atividades específicas das amostras, além do conhecimento de suas massas, o sistema deve ser calibrado previamente. Para tanto, procede-se a obtenção de uma curva de calibração medindo-se amostras padrões com atividades conhecidas e ajusta-se uma função que relaciona eficiência por canal.

A calibração em eficiência foi realizada utilizando-se 100 ml de uma amostra de água contendo soluções padrões certificadas da Amersham.

O detector HPGe utilizado foi Eurisys EGNC 15-190-R de 15% de eficiência relativa e o tempo de contagem das amostras foi de 80.000s. Os espectros gama obtidos foram analisados com o programa WinnerGamma na plataforma do InterWinner (1988).

A atividade da amostra é determinada de acordo com a seguinte expressão:

$$A = \frac{C - C_0}{M \cdot t \cdot \eta_i \cdot \nu_i}$$

Onde:

A – Concentração de atividade (Bq kg^{-1})

C – Contagens do fotopico analisado (contagens)

C_0 -Contagens da radiação de fundo (contagens)

m - Massa da amostra (kg)

t - Tempo de contagem da amostra (s)

η_i - Eficiência (cps dps^{-1})

ν_i - Intensidade de emissão do fotopico

As amostras peneiradas e homogeneizadas foram seladas por um período de 30 dias para garantir o equilíbrio entre o ^{226}Ra e seus nuclídeos de meia-vida curta.

O radionuclídeo ^{226}Ra é determinado tomando-se o valor médio dos fotopicos de seus nuclídeos filhos: ^{214}Pb (295,21 keV e 351,92 keV (35,8%)) e ^{214}Bi (609,31 keV(45%) e 1120,30 keV(14%)). O ^{228}Ra é determinado pela medida da intensidade dos picos de 911,07 keV(27,7%) e 969,11 keV do ^{228}Ac. O ^{210}Pb é medido através do fotopico de 46,50 keV (Adams e Gasparini, 1970).

Para as medidas do radionuclídeo ^{210}Pb são necessárias correções devido à atenuação dos raios gama de baixa energia dependendo das composições da amostra e do padrão devido à auto-absorção. Esta correção

pode ser feita utilizando-se a seguinte expressão sugerida por Cutshall et al. (1983):

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

Onde:

A - taxa real de emissão da amostra (cps).

O - taxa de contagem da amostra atenuada (cps).

T e I - intensidades dos feixes atenuados e não atenuados, respectivamente.

A intensidade do feixe atenuado (T) é definida como a diferença entre a taxa de contagem de cada amostra com e sem uma fonte externa contendo padrão de ^{210}Pb centrada no topo do recipiente contendo a amostra. O fator I é determinado medindo-se a mesma fonte externa de ^{210}Pb no topo de um recipiente contendo água pura.

Para a verificação da validade da metodologia, foram analisados dois materiais de referência: Radionuclides in Soil (IAEA 326) e Radionuclides in Irish Sea Sediment (IAEA 385). A comparação dos valores certificados e dos resultados obtidos em 5 determinações são apresentados na TAB. 3.3. Os resultados obtidos para os dois padrões analisados estão dentro dos intervalos de confiança especificados para cada padrão, demonstrando a exatidão da medida, com exceção para o ^{228}Ra para o padrão IAEA 385.

TABELA 3.3 – Análise dos materiais de referência Radionuclides in soil (IAEA 326) e Radionuclides in Irish Sea Sediment (IAEA 385).

Padrão de referência	Radionuclídeo	Valor médio Bq kg^{-1}	Intervalo de confiança (95%) Bq kg^{-1}	Valor medido Bq kg^{-1}
IAEA 385	^{210}Pb	35,5	31,2 – 38,9	38,8 ± 7,6
	^{226}Ra	22,7	21,8 – 24,0	24,6 ± 0,9
	^{228}Ra	32,9	30,7 – 35,0	28,6 ± 1,4
IAEA 326	^{210}Pb	53,3	51,7 – 54,9	51,4 ± 7,4
	^{226}Ra	32,6	31,0 – 34,2	32,0 ± 1,3
	^{228}Ra	40,1	39,3 – 40,9	36,2 ± 3,9

O limite inferior de detecção (LID) para a espectrometria gama foi calculado medindo-se, na mesma geometria de contagem, uma amostra de água pura por um tempo de 250 000 segundos, de acordo com a equação (USNRC, 1980):

$$LID = \frac{4{,}66 \ S_b}{T . \eta . \nu . m}$$

Onde:

LID = limite inferior de detecção.

S_b = desvio padrão da contagem da radiação de fundo.

T = tempo de medida (s).

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

ν = intensidade do fotopico.

m = massa da amostra (kg).

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

Os valores característicos do LID para os radionuclídeos analisados foram 1,90 Bq kg^{-1} para o ^{210}Pb, 0,30 Bq kg^{-1} para o ^{226}Ra e 0,70 Bq kg^{-1} para ^{228}Ra.

3.3.2 Determinação dos isótopos de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de liquens pela medida alfa e beta total

Uma alíquota de 500 mg de cada amostra de líquen, em duplicata, foi submetida à digestão com ácidos minerais em digestor de microondas. Após a dissolução da amostra, utilizou-se um procedimento radioquímico seqüencial para a determinação de ^{226}Ra, ^{228}Ra segundo Oliveira (1993) e para determinação de ^{210}Pb segundo Moreira (1993).

Este procedimento consiste em uma precipitação inicial de Ra e Pb com H_2SO_4 3M, dissolução do precipitado com ácido nitrilo-tri-acético em pH básico, precipitação de $Ba(^{226}Ra)SO_4$ com sulfato de amônio e precipitação de $^{210}PbCrO_4$ com cromato de sódio 30%. A determinação do rendimento químico do procedimento é realizada por gravimetria medindo-se a massa dos precipitados e relacionando com as massas adicionadas inicialmente dos carregadores de Ba^{2+} (20 mg mL^{-1}) e Pb^{2+} (20 mg mL^{-1}). Os valores obtidos para o rendimento químico nas amostras analisadas variaram de 81% a 94% para o Ra e de 60% a 85% para o Pb.

A concentração de ^{226}Ra foi determinada pela contagem alfa total do precipitado de $Ba(^{226}Ra)SO_4$ e a concentração de ^{210}Pb através de seu produto de decaimento ^{210}Bi, pela medida da atividade beta total do precipitado de $^{210}PbCrO_4$.

O equipamento de medida utilizado foi um detector proporcional de fluxo gasoso de baixo background, marca Berthold, modelo LB770-2. (FIG. 3.5) As medições foram feitas simultaneamente nos dez detectores durante 200 minutos.

A concentração de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra de cada amostra é medida decorridos 21 dias da precipitação de Ra como sulfato e a concentração de atividade de ^{210}Pb de cada amostra é medida decorridos 10 dias da precipitação de Pb como cromato, tempo necessário para que se atinja o equilíbrio radioativo dos radionuclídeos da série radioativa.

Esta técnica é vantajosa, pois apresenta uma baixa radiação de fundo e, conseqüentemente, um limite inferior de detecção suficiente para medir amostras contendo níveis de radioatividade ambientais.

3.3.2.1 - Cálculo da concentração de atividade do ^{226}Ra

A concentração de atividade de ^{226}Ra é determinada segundo a fórmula:

$$A\,(^{226}Ra) = \frac{C_a - C_0}{R_q \,.\, \varepsilon_\alpha(^{226}Ra)\ .\ m\ .\ f_{abs}(^{226}Ra)\ .\ [1 + k\,(1-e^{-\lambda t})]}$$

Onde:

$A\,(^{226}Ra)$ **-** concentração de atividade de ^{226}Ra da amostra ($Bq\ kg^{-1}$)

C_a - taxa de contagem total da amostra (cps)

C_0 - taxa de contagem da radiação de fundo (cps)

R_q - rendimento químico gravimétrico percentual (%)

$\varepsilon_\alpha(^{226}Ra)$ - eficiência de contagem ($cps\ dps^{-1}$)

m - massa da amostra (kg)

$f_{abs}\,(^{226}Ra)$ - coeficiente de auto absorção do ^{226}Ra no precipitado de $Ba(Ra)SO_4$

λ - constante de desintegração do ^{222}Rn ($0{,}181 d^{-1}$)

t - tempo transcorrido entre a precipitação do $^{226}RaSO_4$ e a contagem (dias)

k - constante de auto-absorção.

Na expressão acima, a constante de auto-absorção é calculada como sendo:

$$k = \frac{f_{abs}(^{222}Rn) + f_{abs}(^{218}Po) + f_{abs}(^{214}Po)}{f_{abs}(^{226}Ra)}$$

onde f_{abs} é o fator de absorção das partículas alfa emitidas de cada radionuclídeo ^{222}Rn(5,5 MeV), ^{218}Po(6,0 MeV), ^{214}Po(7,7 MeV) e ^{226}Ra(4,8 MeV). Experimentalmente, o valor de k foi determinado contando-se um precipitado padrão de $Ba(^{226}Ra)SO_4$ em intervalos de tempo conhecidos até o equilíbrio radioativo. O coeficiente angular da curva de crescimento do ^{226}Ra é o valor da constante k e o coeficiente linear da mesma curva é o fator de auto absorção do ^{226}Ra. Os valores obtidos para k e f_{abs} (^{226}Ra) são 6,21065 e 0,30011, respectivamente.

A eficiência de contagem alfa total é obtida contando-se por 200 min 3 padrões de ^{241}Am da Amersham eletro-depositados em disco de níquel em cada um dos 10 detectores do contador proporcional.

$$\varepsilon_{\alpha}(^{226}Ra) = \frac{C - Bg}{A(^{241}Am)}$$

Em que:

$\varepsilon_{\alpha}(^{226}Ra)$ = eficiência de contagem alfa para a medida de ^{226}Ra (cps dps^{-1})

C = taxa de contagem alfa medida (cps)

Bg = radiação de fundo alfa do detector (cps).

$A(^{241}Am)$ = atividade da fonte de ^{241}Am corrigida para a data da medida, em Bq

O valor médio das eficiências de contagem alfa total para o ^{226}Ra, obtidas nos 10 detectores foi de 0,3072 ± 0,0030 cps dps^{-1}.

3.3.2.2 - Cálculo da concentração de atividade do ^{228}Ra

A concentração de atividade de ^{228}Ra é determinada segundo a fórmula:

$$A\,(^{228}Ra) = \frac{C_a - C_0}{R_q \,.\, \varepsilon_{\beta}(^{228}Ra) \,.\, m} - \frac{\varepsilon_{\beta}\,(^{226}Ra) \,.\, A\,(^{226}Ra)}{\varepsilon_{\beta}(^{228}Ra)}$$

onde:

$A\,(^{228}Ra)$ - concentração de atividade de ^{228}Ra da amostra (Bq kg^{-1})

C_a - taxa de contagem total da amostra (cps)

C_0 - taxa de contagem da radiação de fundo (cps)

R_q - rendimento químico gravimétrico percentual (%)

$\varepsilon_{\beta}(^{228}Ra)$ - eficiência de contagem beta total (cps dps^{-1}), determinada pela medida de um precipitado de $Ba(^{228}Ra)SO_4$ contendo um padrão de ^{228}Ra.

$\varepsilon_{\beta}(^{226}Ra)$ - eficiência de contagem beta (cps dps^{-1}), determinada pela medida de um precipitado de $Ba(^{226}Ra)SO_4$ contendo um padrão de ^{226}Ra, que considera as emissões beta dos descendentes do ^{226}Ra.

$A\,(^{226}Ra)$ - concentração de atividade de ^{226}Ra da amostra (Bq kg^{-1})

m - massa da amostra (kg)

A eficiência de contagem beta para ^{228}Ra foi calculada contando-se por 200 min o padrão de $Ba(^{228}Ra)SO_4$ barrando-se as partículas beta de baixa energia do ^{228}Ra com um papel de filtro Whatman 50 e contando-se as partículas beta de alta energia emitidas pelo ^{228}Ac em equilíbrio radioativo. Utilizou-se a relação:

$$\varepsilon_\beta(^{228}Ra) = \frac{C - Bg}{A(^{228}Ra)\ R_q}$$

Em que:

$\varepsilon_\beta(^{228}Ra)$ = eficiência de contagem beta para a medida de ^{228}Ra (cps dps^{-1})

C = taxa de contagem alfa medida (cps)

Bg = background beta do detector (cps)

$A(^{228}Ra)$ = atividade do padrão de ^{228}Ra corrigida para a data da medida (Bq)

R_q = redimento químico

O valor médio da eficiência de contagem beta para ^{228}Ra foi de 0,4252 ± 0,0110 cps dps^{-1}.

A eficiência de contagem beta para ^{226}Ra foi calculada a partir da medida beta total do precipitado de $Ba(^{226}Ra)SO_4$ contendo um padrão de ^{226}Ra. Na detecção, usou-se um papel de filtro Whatman 50 para barrar as partículas de baixa energia do ^{228}Ra

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

$$\varepsilon_\beta(^{226}Ra) = \frac{C - Bg}{A(^{226}Ra)\ R_q}$$

Em que:

$\varepsilon_\beta(^{226}Ra)$ = eficiência de contagem beta para a medida de ^{226}Ra (cps dps^{-1})

C = taxa de contagem alfa medida (cps)

Bg = background beta do detector (cps)

A(^{228}Ra) = atividade do padrão de ^{228}Ra corrigida para a data da medida (Bq)

R_q = redimento químico

O valor médio da eficiência de contagem beta para ^{226}Ra foi de 0,7021 ± 0,0052 cps dps^{-1}.

3.3.2.3 – Cálculo da concentração de atividade do ^{210}Pb

A concentração de atividade de ^{210}Pb é determinada segundo a fórmula:

$$A = \frac{C_a - C_0}{Rq \cdot \varepsilon \cdot m \cdot (1-e^{-\lambda t})}$$

Onde:

A - concentração de atividade da amostra (Bq kg^{-1})

C_a - taxa de contagem total da amostra (cps)

C_0 - taxa de contagem da radiação de fundo (cps)

Rq - rendimento químico

ε - eficiência de contagem (cps dps^{-1})

m - massa da amostra (kg)

t - tempo transcorrido entre a precipitação do $PbCrO_4$ e a contagem (dias)

λ - constante de desintegração do ^{210}Bi (0,183d^{-1})

A eficiência de contagem para o ^{210}Pb foi calculada segundo a fórmula:

$$\varepsilon = \frac{C_a - C_0}{A \cdot Rq \cdot m \cdot (1-e^{-\lambda t})}$$

Onde:

ε - eficiência de contagem (cps dps^{-1})

C_a - taxa de contagem total da amostra padrão de ^{210}Pb (cps)

C_0 - taxa de contagem da radiação de fundo (cps)

A - concentração de atividade da amostra padrão de ^{210}Pb (Bq kg^{-1})

Rq - rendimento químico

m - massa da amostra (kg)

t - tempo transcorrido entre a precipitação do $PbCrO_4$ e a contagem (dias)

λ - constante de desintegração do ^{210}Bi (0,183d^{-1})

O valor médio da eficiência de contagem para os 10 detectores do contador proporcional foi de 0,2515 ± 0,0278 cps dps^{-1}.

3.3.2.4 Determinação da radiação de fundo, do Limite Inferior de Detecção e validação da metodologia

A radiação de fundo do contador proporcional (FIG. 3.5) foi realizada fazendo-se uma medição com tempo de contagem igual da amostra, 200 minutos, com o detector vazio. O valor obtido para cada detector foi utilizado no cálculo da concentração de atividade do ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb.

O Limite Inferior de Detecção (LID) para as determinações de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb são apresentados na TAB. 3.4. Para o cálculo do LID, utilizou-se a expressão:

$$LID = \frac{4{,}66 \ S_b}{T.\ \varepsilon.\ R_q.m}$$

Onde:

LID = limite inferior de detecção.

S_b = desvio padrão da contagem da radiação de fundo.

T = tempo de medida (s).

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

R_q = rendimento químico.

m = massa da amostra (kg).

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

TABELA 3.4 – Valor médio Limite Inferior de Detecção (LID) para os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb pela técnica dedo medida alfa e beta total, em mBq kg^{-1}.

Radionuclídeo	LID (mBq kg^{-1})
^{226}Ra	2,2
^{228}Ra	3,7
^{210}Pb	4,9

Para validação da metodologia utilizada, amostras do material de referência Pacific Ocean Sediment 367 (IAEA) foram analisadas para determinação da concentração de ^{226}Ra (6 determinações) e amostras do material de referência Irish Sea Sediment 385 (IAEA) foram analisadas para a determinação de ^{210}Pb (6 determinações). Os valores obtidos para ^{226}Ra de (13,4 ± 2,9) Bq kg^{-1} – média e desvio padrão – concordam com o valor certificado de 10,7 Bq kg^{-1} com intervalo de confiança de (0,5 – 25) Bq kg^{-1} . Para o ^{210}Pb o valor encontrado de (35,7 ± 4,3) Bq kg^{-1} estão em concordância com o valor certificado de 35,2 Bq kg^{-1} com intervalo de confiança de (31,2 – 38,9) Bq kg^{-1}.

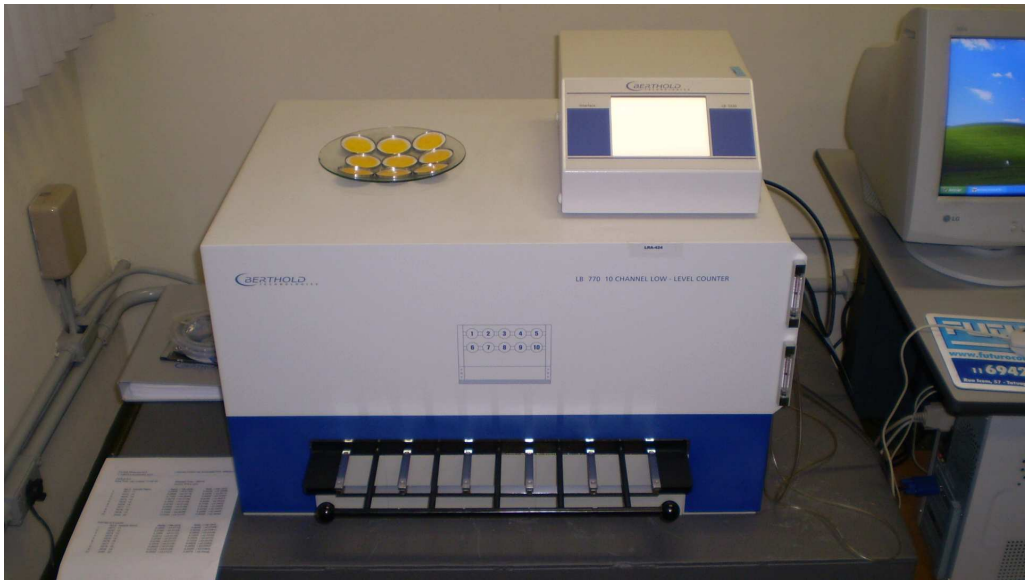


FIGURA 3.5 – Contador proporcional de baixa radiação de fundo

3.3.3 Determinação das concentrações de ^{238}U e ^{232}Th, ETRs e metais em amostras de solo e liquens por análise por ativação com nêutrons

A técnica de análise por ativação neutrônica consiste em bombardear com nêutrons térmicos e epitérmicos os núcleos dos elementos da amostra a ser analisada e de um padrão de referência. A reação nuclear de interesse para este tipo de análise é a nêutron-gama (n,γ) portanto, os isótopos formados são emissores gamas passíveis de detecção num detector de germânio hiper-puro (HPGe) com eletrônica associada. Medidas as massas das amostras e dos padrões e considerando as diferenças entre os tempos de aquisição dos espectros, determinam-se as concentrações multielementares da amostra com base nas concentrações certificadas dos padrões utilizados. Com a análise por ativação com nêutrons é possível obter concentrações da ordem de % a $\mu g\ kg^{-1}$. Observa-se que os elementos possíveis de se determinar com este método devem possuir elevado valor de secção de choque para nêutrons térmicos e epitérmicos, meia vida na ordem de segundos até anos para os isótopos formados e um esquema de decaimento gama de fácil reconhecimento dos fotopicos. Na tabela 3.4 são apresentados os elementos analisados, as principais energias das emissões gama dos isótopos formados ou de seus descendentes.

Utilizou-se uma massa de aproximadamente 200 mg de amostra de líquen que foi irradiada por um feixe de nêutrons juntamente com 200 mg de material de referência certificado Lichen-336 (IAEA) da Agência Internacional de Energia Atômica. As amostras foram seladas em sacos duplos de polietileno previamente limpos. Uma solução padrão de urânio foi pipetada e evaporada em papel de filtro Whatman nº 41. As amostras, o padrão de referência e o padrão de U foram irradiadas por um período de 16 horas sob fluxo de nêutrons de $(4,5 \pm 0,5).10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}$ do reator IEA-R1 do Ipen. O procedimento de irradiação de urânio pipetado foi substituído, após testes em laboratório, pela irradiação dos padrões de referência Soil 7 (IAEA) e MAG-1 proveniente de United States Geological Survey (USGS) e BEN (Basalt-IWG-GIT).

Foram realizadas duas séries de contagens de radiação gama sendo a primeira após uma semana de decaimento e a segunda após 15 dias. O tempo de contagem foi de 1,5 horas para cada amostra e padrões e a espectrometria gama foi realizada com um detector HPGe GMX – EG&G Ortec de 25% de eficiência relativa, resolução de 2,09 keV do fotopico de 1332,49 keV do ^{60}Co e eletrônica associada (FIG 3.6). Os espectros foram obtidos pelo multicanal SpectrumMaster e analisados com o software WinnerGamma.

Na matriz solo, aproximadamente 100 mg das amostras foram irradiadas juntamente com os materiais de referência certificados Soil 7 (IAEA), MAG-1 (USGS) e BEN (Basalt-IWG-GIT) nas mesmas condições de preparo, irradiação e medidas descritas anteriormente.

FIGURA 3.6 – Detector HPGe com janela de berílio e eletrônica associada

Com esta técnica de análise, considerando as concentrações referenciadas nos padrões adotados, é possível determinar as concentrações dos elementos As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Se, Ta, Th, U, Zn, Zr, e os ETRs La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Lu, Yb, Sc. As energias dos fotopicos

utilizadas na primeira e na segunda contagem nas determinações das concentrações encontram-se na TAB. 3.5.

Os cálculos das concentrações foram feitos em software Excel da Microsoft. Para o cálculo da concentração, utilizou-se a expressão:

$$A = \frac{C_a \cdot M_p \cdot C \cdot e^{\lambda t}}{C_p \cdot M_a}$$

onde:

C_a: Contagens do fotopico da amostra.

C_p: Contagens do fotopico do padrão.

M_p: massa do padrão (g)

M_a: massa da amostra (g)

t - Tempo de decaimento da amostra (s)

λ - constante de desintegração (s^{-1})

C: concentração do padrão (mg kg^{-1})

As incertezas foram calculadas pelo método da propagação de erros. Para a verificação da precisão e exatidão da metodologia de AAN, determinou-se as concentrações dos elementos de um material de referência utilizando-se como padrão outro material de referência irradiado simultaneamente. Foram realizadas 5 determinações de cada elemento. Na TAB. 3.6 são apresentados os valores de concentração certificados do material de referência Lichen 336 e as determinações destas concentrações utilizando-se como padrões os materiais de referência BEN, MAG-1 e Soil 7, o desvio padrão e erro relativo. Na TAB. 3.7 encontram-se os valores das concentrações certificadas do material de referência BEN e as concentrações determinadas utilizando-se como padrões os materiais de referência IAEA 336 e Soil 7, o desvio padrão e erro relativo. Na TAB. 3.8, observa-se os valores certificados para as concentrações dos elementos no material de referência Soil 7 e as concentrações determinadas utilizando-se como padrão os materiais de referência Lichen 336, MAG-1 e BEN, o desvio padrão e erro relativo. Na TAB. 3.9 são apresentadas as concentrações certificadas do

material de referência MAG-1 e as concentrações determinadas do mesmo material utilizando-se como padrão os materiais de referência Lichen 336 e SOIL 7, o desvio padrão e erro relativo. Os resultados do desvio padrão e erro relativo ilustram a boa precisão e exatidão da metodologia utilizada.

TABELA 3.5 – Elementos determinados pela técnica de AAN nas duas contagens realizadas, os isótopos irradiados, as energias dos fotopicos e as intensidades de emissão gama.

Primeira contagem				Segunda contagem			
Elemento analisado	Isotopo irradiado	Energia (keV)	I_γ(%)	Elemento analisado	Isotopo irradiado	Energia (keV)	I_γ(%)
As	^{76}As	559,10	45	Ba	^{131}Ba	496,33	47
Br	^{82}Br	554,35	70	Ce	^{141}Ce	145,44	48,2
	^{82}Br	776,52	83,5	Co	^{60}Co	1173,24	99,97
Lu	^{177}Lu	208,37	11		^{60}Co	1332,50	99,99
K	^{42}K	1524,70	18	Cr	^{51}Cr	320,08	10
La	^{140}La	328,76	20,3	Cs	^{134}Cs	795,86	85,53
	^{140}La	1596,21	95,4	Eu	^{152}Eu	121,78	28,58
Na	^{24}Na	1368,63	100		^{152}Eu	1408,01	21
Nd	^{147}Nd	91,10	28	Fe	^{59}Fe	1099,25	56,5
	^{147}Nd	531,02	13,1		^{59}Fe	1291,6	43,2
Sb	^{122}Sb	564,12	71	Hf	^{184}Hf	133,4	9,2
Sm	^{153}Sm	103,18	30		^{184}Hf	482,30	7,1
U	^{239}Np	228,18	10,76	Tb	^{160}Tb	879,38	30,1
	^{239}Np	277,60	14,38	Rb	^{86}Rb	1076,74	9,0
				Sc	^{46}Sc	889,28	99,98
				Se	^{75}Se	264,66	58,9
				Ta	^{182}Ta	1221,30	34,9
					^{182}Ta	1231,02	11,44
				Th	^{233}Pa	312,17	38,6
				Yb	^{169}Yb	177,21	22,16
					^{169}Yb	197,96	35,80
				Zn	^{65}Zn	1115,55	50,6
				Zr	^{95}Zr	724,20	44,17
					^{95}Zr	756,73	54,0

TABELA 3.6 – Concentrações dos elementos certificados no material de referência Lichen 336 (IAEA), concentrações determinadas pela técnica de AAN do material de referência Lichen 336, utilizando-se como padrões os materiais de referência BEN, MAG-1 e Soil 7, em mg kg^{-1}, o desvio padrão (DP) e erro relativo (E%).

	Lichen 336	MR BEN	MR MAG-1	MR Soil 7		
Elemento	Valor certificado	Valor calculado	Valor calculado	Valor calculado	DP	E%
As	0,63 ± 0,08	0,86 ± 0,29	0,59 ± 0,10	0,61 ± 0,08	0,12	4,85
Ba	6,4 ± 1,1	9,3 ± 2,7	8,3 ± 2,1	9,6 ± 3,2	0,6	26,5
Br	12,9 ± 1,7		12,5 ± 0,2	9,10 ± 4,56	1,7	22,8
Ce	1,28 ± 0,17	1,27 ± 0,10	0,92 ± 0,11	1,29 ± 0,17	0,17	5,92
Co	0,29 ± 0,05	0,29 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,32 ± 0,04	0,03	1,11
Cr	1,06 ± 0,17	1,23 ± 0,12	1,22 ± 0,13	1,05 ± 0,24	0,10	6,87
Cs	0,11 ± 0,013	0,11 ± 0,03	0,11 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,02	5,60
Eu	0,023 ± 0,040	0,022 ± 0,004	0,029 ± 0,004	0,024 ± 0,006	0,004	5,0
Fe	0,043 ± 0,005	0,025 ± 0,001	0,039 ± 0,004	0,040 ± 0,002	0,008	21,9
K	0,18 ± 0,02	0,18 ± 0,03	0,25 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,04	8,04
La	0,66 ± 0,1	0,59 ± 0,03	0,59 ± 0,07	0,56 ± 0,04	0,04	14,05
Na	320 ± 40	306 ± 4	259 ± 9	298 ± 13	23	9
Rb	1,76 ± 0,22	1,50 ± 0,33	1,11 ± 0,23	1,36 ± 0,31	0,20	21,7
Sb	0,073 ± 0,01	0,069 ± 0,028	0,14 ± 0,06	0,071 ± 0,017	0,02	1,17
Sc	0,17 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,155 ± 0,003	0,01	5,72
Sm	0,106 ± 0,014	0,114 ± 0,005	0,104 ± 0,009	0,103 ± 0,008	0,01	0,36
Tb	0,014 ± 0,002	0,02 ± 0,01		0,01 ± 0,01	0,01	25,6
Th	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,01	3,4
Yb	0,037 ± 0,012	0,050 ± 0,021		0,054 ± 0,022	0,03	7,9
Zn	30,4 ± 3,4	27,8 ± 3,2	22,51 ± 1,24	86 ± 6	0,03	7,9

TABELA 3.7 – Comparação entre os valores certificados para o material de referência BEN e os valores obtidos utilizando-se como padrões de referência Lichen 336 e Soil 7, em mg kg^{-1}, o desvio padrão (DP) e erro relativo (E%).

	BEN	MR Lichen 336	MR Soil 7		
Elemento	Valor certificado	Valor calculado	Valor calculado	DP	E%
As	1,8 ± 0,3	1,3 ± 0,4	1,5 ± 0,4	0,3	18,8
Ba	1025 ± 30	710 ± 254	958 ± 170	194	16
Ce	152 ± 4	154 ± 23	150 ± 17	19	3
Co	60 ± 2	60 ± 11	54 ± 6	9	6
Cr	360 ± 12	310 ± 57	282 ± 62	38	19
Eu	3,6 ± 0,18		3,4 ± 0,7	0,67	4,19
Hf	5,6 ± 0,16		5,9 ± 0,5	3,0	29
K	1,15	1,17 ± 0,25	1,07 ± 0,15	0,09	4,7
La	82 ± 1,5	92 ± 15	81 ± 2	10	6
Lu	0,24 ± 0,03		0,19 ± 0,06	0,05	15
Na	23600	24816 ± 3117	24802 ± 1012	2913	9
Nd	67,0 ± 1,5	16,7 ± 8,2	57,5 ± 14,8	18	22
Rb	47 ± 2	56 ± 14	46 ± 5	19	0,1
Sb	0,26 ± 0,05	0,28 ± 0,10	0,42 ± 0,12	0,20	42
Sc	22,0 ± 1,5	22,2 ± 2,6	20,3 ± 0,2	3	6
Sm	12,2 ± 0,3	11,5 ± 1,6	11,3 ± 0,7	1,5	4,4
Ta	5,7 ± 1,5		5,4 ± 1,4	1,1	19
Tb	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,7	1,3 ± 0,6	0,3	7,3
Th	10,4 ± 0,65	9,6 ± 1,6	10,2 ± 1,4	1,4	6,2
U	2,40 ± 0,18		2,40 ± 0,80	1,3	0,8
Yb	1,8 ± 0,2	1,5 ± 0,7	2,1 ± 0,4	0,5	4,0
Zn	120 ± 13	132 ± 16	120 ± 12	17	6

TABELA 3.8 – Concentrações dos elementos do material de referência SOIL 7, média das concentrações determinadas pela técnica de AAN do material de referência Soil 7, utilizando-se como padrões os materiais de referência Lichen 336, MAG-1 e BEN, em mg kg^{-1},o desvio padrão (DP) e erro relativo (E%).

	SOIL 7	MR Lichen 336	MR MAG-1	MR BEN		
Elemento	Valor certificado	Valor calculado	Valor calculado	Valor calculado	DP	E%
As	13,4 ± 0,84	13,9 ± 2,4	13,3 ± 1,1	17,0 ± 5,2	1,0	2,8
Ba	159 ± 32,5	126 ± 43	174 ± 28	171 ± 16	33	3,4
Ce	61 ± 7	63 ± 10	60 ± 6	66 ± 2	8	2,5
Co	8,9 ± 0,9	9,3 ± 1,7	8,1 ± 0,6	9,5 ± 0,3	1,7	5,0
Cr	60 ± 13	61 ± 11	68,1 ± 5,8	78 ± 3	6	12
Cs	5,4 ± 0,7	5,4 ± 1,1	5,6 ± 0,5	5,3 ± 1,0	0,5	0,6
Eu	1,0 ± 0,2	1,0 ± 1,8	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,1	8,3
Fe(%)	2,57 ± 0,11	2,29 ± 0,28	2,61 ± 0,23	1,79 ± 0,01	0,84	16
Hf	5,1 ± 0,4		5,0 ± 0,7	4,9 ± 0,2	0,8	3,1
K	1,21 ± 0,07	1,38 ± 0,22	1,44 ± 0,18	1,41 ± 0,18	0,12	14
La	28 ± 1	33 ± 5	29 ± 3	29 ± 1	3	7
Lu	0,30 ± 0,15		0,37 ± 0,07	0,40 ± 0,07	0,1	25
Nd	30 ± 6	7,8 ± 3,9	19 ± 7	36 ± 5	14	14
Rb	51,0 ± 4,5	61,6 ± 15,2	48,2 ± 3,7	52,6 ± 4,0	12	6,4
Sb	1,7 ± 0,2	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,4	1,6 ± 0,6	0,8	11
Sc	8,3 ± 0,1	9,1 ± 1,1	8,7 ± 0,5	9,5 ± 0,6	1,12	10,6
Sm	5,1 ± 0,35	5,2 ± 0,7	5,3 ± 0,4	5,6 ± 0,1	0,4	3,4
Ta	0,8 ± 0,2		0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,3	0,3	5,2
Tb	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,4	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,1	7,9
Th	8,2 ± 1,1	7,9 ± 1,3	8,3 ± 0,7	9,0 ± 0,6	0,5	0,3
U	2,60 ± 0,55		2,34 ± 0,94	3,41 ± 1,25	0,4	1,3
Yb	2,4 ± 0,4	1,6 ± 0,8	2,3 ± 0,3	2,1 ± 0,3	0,4	14
Zn	104 ± 6	121 ± 14	97 ± 6	105 ± 14	15	2,1
Zr	185 ± 11	142 ± 36	129 ± 29		15	25

TABELA 3.9 – Concentrações dos elementos do material de referência MAG-1, média das concentrações determinadas pela técnica de AAN do material de referência MAG-1, utilizando-se como padrões os materiais de referência Lichen 336 e SOIL 7, em mg kg^{-1}; o desvio padrão (DP) e erro relativo (E%).

	MAG-1	MR Lichen 336	MR Soil 7		
Elemento	Valor certificado	Valor calculado	Valor calculado	DP	E%
As	9,2	9,8 ± 2,0	9,2 ± 1,0	0,7	1,6
Ce	88 ± 9	122 ± 18	90 ± 10	16	12
Co	20,0 ± 1,6	23,0 ± 4,1	22,0 ± 2,3	1	11
Cr	97 ± 8	84 ± 15	85 ± 19	1	12
Cs	8,6 ± 0,7	8,6 ± 1,5	8,3 ± 1,2	0,4	2,5
Eu	1,60 ± 0,14	1,27 ± 2,21	1,40 ± 0,29	0,1	14,6
Fe(%)	4,76 ± 0,42	5,17 ± 0,62	4,69 ± 0,04	0,21	1,72
Hf	3,7 ± 0,5		4,0 ± 0,3	1,4	9,2
K	3,55 ± 0,17	2,58 ± 0,04	2,95 ± 0,34	0,2	19,6
La	43 ± 4	49 ± 9	42 ± 1	3,8	1,1
Lu	0,40 ± 0,04		0,33 ± 0,09	0,1	17,2
Nd	38 ± 5		37 ± 10	16	25
Rb	150 ± 6	235 ± 55	159 ± 18	38	18
Sb	0,96 ± 0,1	0,50 ± 0,21	0,73 ± 0,18	0,13	16,0
Sc	17 ± 1	18 ± 2	16,2 ± 0,2	1	2
Sm	7,5 ± 0,6	7,6 ± 1,1	7,2 ± 0,5	0,3	2,2
Ta	1,1		1,4 ± 0,5	0,6	17,5
Tb	0,96 ± 0,09		1,01 ± 0,40	0,25	5,60
Th	12 ± 1	12 ± 2	12 ± 2	1	0
U	2,7 ± 0,3		3,0 ± 1,3	0,4	12,0
Yb	2,6 ± 0,3		2,8 ± 0,5	0,2	6,1
Zn	130 ± 6	175 ± 20	145 ± 10	19	17
Zr	130 ± 13		145 ± 27	11	23

Para controle de qualidade dos resultados obtidos pela técnica de AAN, utilizou-se o critério de Z-score (BODE, 1996). O cálculo da diferença padronizada ou de um valor Z de um resultado analítico é dado pela equação:

$$Z = \frac{C_i - C_{ref,i}}{(\sigma_i^2 + \sigma_{ref}^2)^{1/2}}$$

onde:

C_i = concentração do elemento i analisado do material de referência;

$C_{ref,i}$ = valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i;

σ_i = incerteza da concentração do elemento i na analise do material de referência

$\sigma_{ref,i}$ = incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i.

Considera-se para a técnica de AAN que um resultado é aprovado quando o valore de Z satisfizer a condição $|z| < 3$. Esta condição garante que o resultado individual da amostra controle (material de referência) está dentro do intervalo de confiança de 99% do valor verdadeiro ou aceito. Nas FIG. 3.7, FIG. 3.8, FIG. 3.9 e FIG. 3.10 estão apresentados os valores Z para os materiais de referência Lichen 336 (IAEA), BEN (Basalt-IWG-GIT), Soil 7 (IAEA) e MAG-1(USGS), respectivamente. Todos os resultados obtidos para os elementos analisados nos materiais de referência encontraram-se dentro do intervalo desejado ($|z| < 3$).

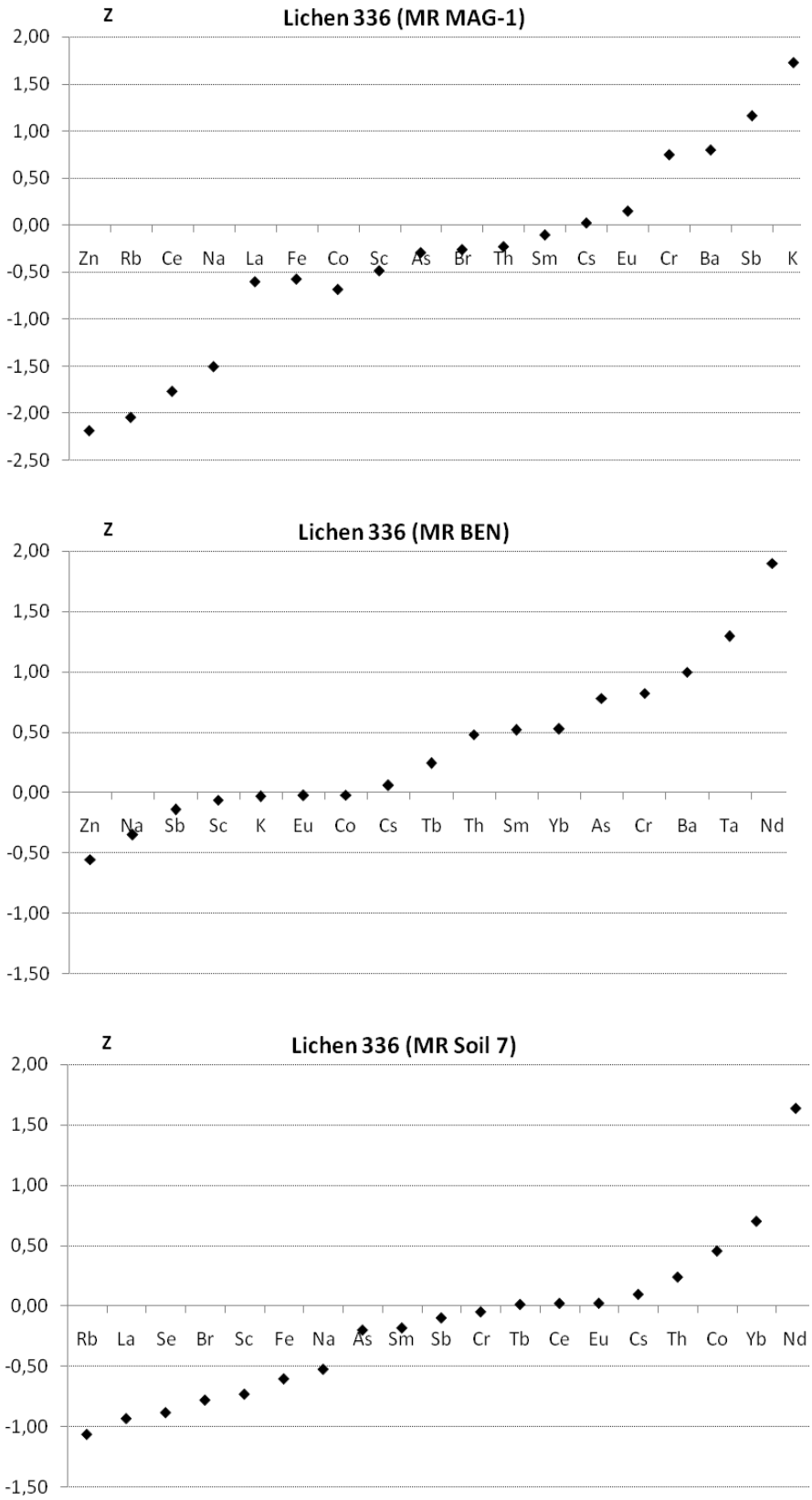
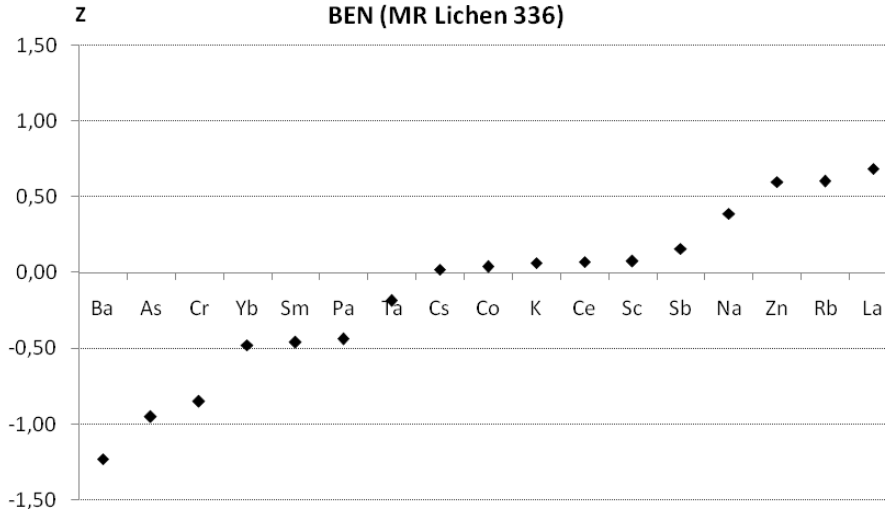


FIGURA 3.7 - Valores de Z obtidos na análise do material de referência Lichen 336 (IAEA), utilizando-se como padrão os materiais de referência (MR) MAG-1, BEN e SOIL 7.



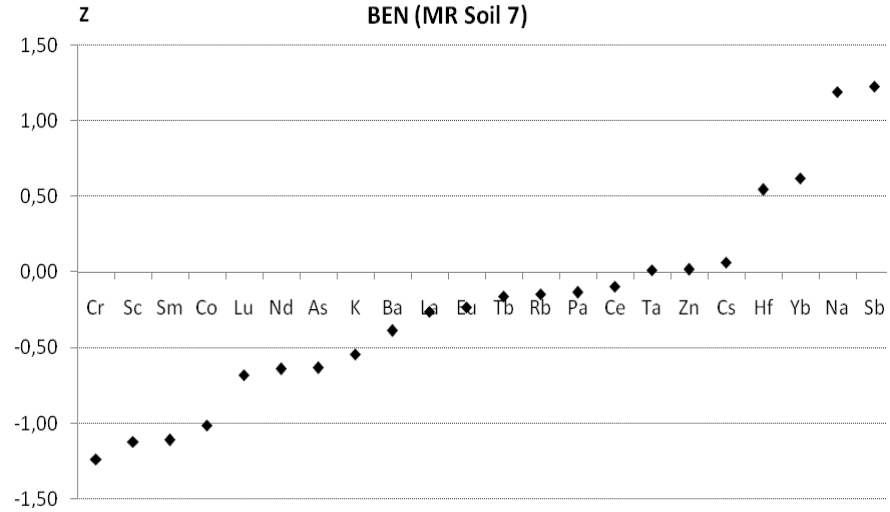


FIGURA 3.8 - Valores de Z obtidos na análise do material de referência BEN (Basalt-IWG-GIT), utilizando-se como padrão os materiais de referência Lichen 336 e Soil 7.

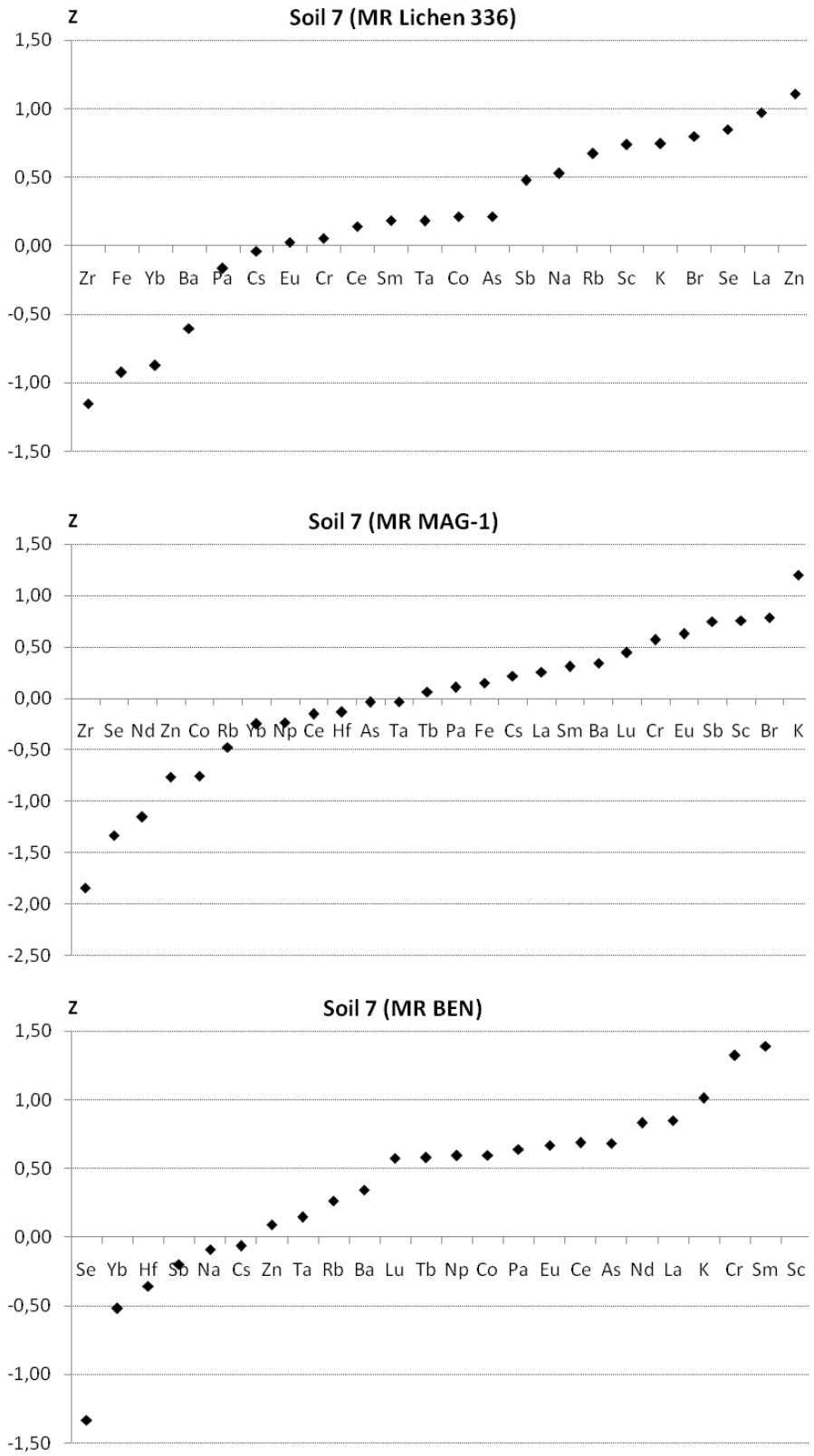
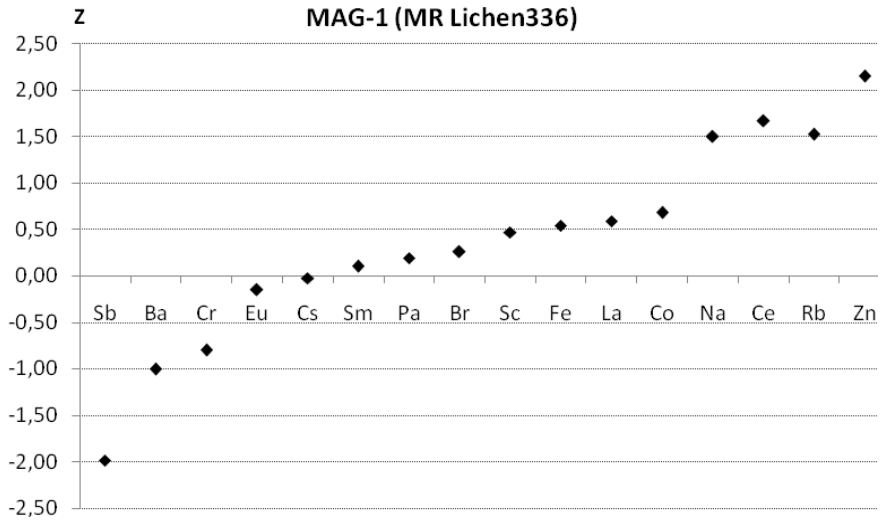


FIGURA 3.9 - Valores de Z obtidos na análise do material de referência Soil 7 (IAEA), utilizando-se como padrão os materiais de referência Lichen 336, MAG-1 e BEN.



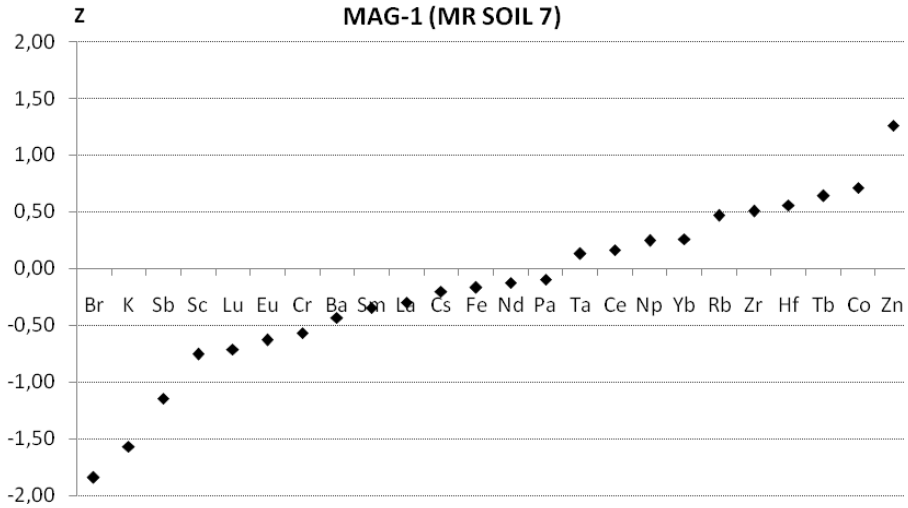


FIGURA 3.10 - Valores de Z obtidos na análise do material de referência MAG-1 (USGS), utilizando-se como padrão os materiais de referência Lichen 336 e Soil 7.

O limite inferior de detecção (LID) foi calculado utilizando-se os materiais de referência e a relação (Keith et al., 1983):

$$LID = \frac{3\ V\ S_b}{T.C}$$

Onde:

S_b = desvio padrão da contagem da radiação de fundo.

V = valor certficado (mg kg^{-1})

T = tempo de contagem (s)

C = contagens no fotopico do elemento de interesse

Foram analisadas 5 amostras de cada material de referência na determinação do LID. Na TAB. 3.10 são apresentados os limites de detecção dos elementos analisados calculados para os materiais de referência Lichen 336, BEN, Soil 7 e MAG-1. Os resultados comprovam a adequação da técnica utilizada para as análises realizadas neste trabalho.

TABELA 3.10 – Valores dos limites de detecção da técnica de AAN (mg kg^{-1}) obtidos para os materiais de referência Lichen 336, BEN, Soil 7 e MAG-1.

Elemento	Lichen 336	BEN	SOIL 7	MAG-1
As	0,13	0,97	1,2	1,74
Ba	2,6	49	32,60	81,39
Br	0,41		0,76	3,82
Ce	0,11	2,77	1,74	2,11
Co	0,04	1,10	0,43	0,59
Cr	0,14	5,90	2,37	3,81
Cs	0,03	0,23	0,48	0,67
Eu	0,006	0,13	0,07	0,10
Fe(%)	0,003	0,06	0,07	0,07
Hf		0,32	0,23	0,24
K	99	0,33	0,19	0,63
La	5,8	1,38	0,82	1,40
Lu		0,06	0,04	0,11
Na	12	141	49,50	194,17
Nd		15,9	11,22	17,88
Rb	0,39	12,0	7,56	12,68
Sb	0,03	0,15	0,16	0,40
Sc	0,01	0,13	0,08	0,13
Se	0,10		0,22	0,00
Sm	0,01	0,12	0,08	0,13
Ta		0,61	0,25	0,34
Tb	0,010	0,149	0,14	0,30
Th	0,02	0,36	0,27	0,41
U		1,61	0,87	1,75
Yb	0,02	0,30	0,29	0,39
Zn	1,7	9,21	5,66	9,95
Zr			47,51	64,02

3.3.4 Determinação de elementos por fluorescência de Raios X

Os elementos maiores (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti e P) foram determinados pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX), utilizando um instrumento Philips PW2400. A Perda por ignição (LOI) foi obtida por calcinação de amostras secas em 1000°C por 60 minutos. As análises dos materiais de referência certificados mostraram a precisão e a exatidão inferior a 5% para as determinações químicas para RSD (Mori et al., 1999). As análises de FRX foram realizadas no Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo. Para a exatidão e precisão dos resultados foram avaliados os materiais de referência JG-1a (granodiorite) e JB-1a (basalto) (Geological Survey of Japan).

3.3.5 Determinação dos isótopos de chumbo pela técnica TIMS

A determinação dos isótopos de chumbo em amostras de liquens, solo superficial, perfil de solo e rejeito foi realizada no Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, da Universidade de São Paulo por espectrometria de massa de ionização termal de fonte sólida (TIMS) usando um multicoletor Finnigan MAT 262. A técnica consiste na ionização térmica de fitas metálicas contendo o material da amostra num campo magnético conhecido aplicado perpendicularmente à direção do feixe inicial. Após deflexão do feixe, o mesmo é detectado (Doucelance e Manhès, 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Região de Pirapora do Bom Jesus

4.1.1 Caracterização da matéria-prima e resíduo

As amostras de matéria prima e resíduo foram cedidas pela indústria de produção de chumbo e estanho metálicos de Pirapora do Bom Jesus. As amostras de matéria-prima (MP) correspondem a lotes diferentes de concentrado de rocha proveniente da mina de Pitinga. As amostras de resíduo (RS) são provenientes de diferentes etapas do processo e correspondem também a lotes diferentes. As análises dos emissores gama foram realizadas como descrito no item 3.3.1. Os resultados obtidos para as concentrações de atividade em Bq g^{-1} dos radionuclídeos (^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra) em amostras de matéria-prima e resíduo, são apresentados na TAB. 4.1.

Concentrações dos elementos da série natural do U de até 51 Bq g^{-1} e dos elementos da série natural do tório de até 96 Bq g^{-1} foram observadas na matéria prima. Nas amostras de resíduo, as concentrações para as duas séries naturais alcançaram valores de até 69 Bq g^{-1} e 127 Bq g^{-1}, respectivamente. Esses dados são compatíveis com os resultados encontrados por Garcia (2009), indicados na TAB. 4.1.

Para uma melhor visualização dos resultados, os mesmos são apresentados na forma de gráficos, nas FIG. 4.1 e FIG. 4.2. Comparando-se as concentrações encontradas nas diferentes amostras de matéria-prima verifica-se que as mesmas são heterogêneas, e dependem do local da lavra. O mesmo comportamento foi observado também por Garcia (2009). Percebe-se que as concentrações de atividade encontram-se enriquecidas para a maioria dos radionuclídeos nas amostras de resíduo em relação às amostras de matéria-prima, devido ao processo industrial. As concentrações encontradas para o ^{210}Pb apresentam, como esperado, um comportamento de empobrecimento no resíduo,

devido à sua afinidade com o chumbo metálico, produto da instalação. Observa-se ainda que os valores encontrados nas amostras de matéria-prima para as concentrações de atividade de ^{232}Th são da mesma ordem de grandeza que os valores de seu produto de decaimento radioativo ^{228}Ra indicando o equilíbrio esperado naturalmente na série radioativa. O mesmo comportamento ocorre entre as concentrações de ^{238}U e ^{210}Pb pertencentes à mesma série radioativa (exceto para o ^{226}Ra). Os valores encontrados para o radionuclídeo ^{226}Ra nas amostras de matéria prima não apresentam um comportamento que sugere equilíbrio com os radionuclídeos da mesma série radioativa, possivelmente devido ao processo de concentração ao qual é submetida a matéria prima na mina de Pitinga. Tendo em vista os resultados obtidos para todos os radionuclídeos naturais, a instalação pode ser classificada como Categoria I, com atividades específicas superiores a 500 Bq g^{-1}, segundo a norma da CNEN - Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-Industriais (CNEN -NN-4.01, 2005), tornando-se passível de controle pela CNEN, sendo necessária a obediência em relação às normas de radioproteção (CNEN-NN-3.01, 2005a).

As concentrações dos ETRs e dos elementos Cr, Cs, Fe, Hf e Ta, determinados pela técnica de análise por ativação por nêutrons, descrita no item 3.5, são apresentadas nas TAB. 4.2 e TAB. 4.3, respectivamente. Alguns resultados não foram determinados (nd) devido ao alto teor de ETRs presente nas amostras com conseqüente tempo morto elevado na detecção da radiação gama, impedindo a determinação no tempo de decaimento adequado.

TABELA 4.1 – Concentração de atividade e intervalo (Bq g^{-1}) para os radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra em amostras de matéria-prima de cassiterita concentrada (MP) e resíduo (RS) do processo industrial de obtenção de estanho e chumbo metálico.

	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra
MP 1	41,7 ± 4,1	51,0 ± 3,0	4,8 ± 0,5	60,2 ± 3,5	36,1 ± 1,3
MP 2	17,5 ± 5,1	28,9 ± 0,7	3,9 ± 0,2	56,4 ± 4,6	53,3 ± 1,9
MP 3	15,3 ± 4,4	35,8 ± 0,9	4,0 ± 0,2	95,9 ± 7,7	79,7 ± 2,8
MP 4	7,3 ± 2,1	15,8 ± 0,4	1,2 ± 0,1	43,3 ± 3,5	34,0 ± 1,2
intervalo	7,3 - 41,7	15,8 - 51,0	1,2 - 4,8	43,3 - 95,9	34,0 - 79,7
intervalo*	34,0 - 42,0	16,0 - 51,0	14,0 - 48,0	29,3 - 60,0	27,0 - 39,0
RS 1	63,4 ± 6,2	69,0 ± 4,0	2,5 ± 0,3	127,5 ± 7,4	120,0 ± 10,0
RS 2	24,6 ± 2,4	48,0 ± 3,0	2,8 ± 0,2	48,6 ± 2,8	54,0 ± 4,0
RS 3	10,8 ± 3,1	21,5 ± 0,5	1,8 ± 0,1	44,2 ± 3,6	41,0 ± 1,5
RS 4	26,7 ± 7,7	62,6 ± 1,6	1,9 ± 0,1	110,6 ± 8,9	97,6 ± 3,5
RS 5	18,5 ± 5,4	41,6 ± 1,0	0,84 ± 0,04	101,5 ± 8,2	84,0 ± 3,0
RS 6	10,4 ± 3,0	25,0 ± 0,6	1,4 ± 0,1	57,3 ± 4,6	49,5 ± 1,7
intervalo	10,4 - 63,4	21,5 - 69,0	0,8 - 2,8	44,2 - 127,5	41,0 - 120,0
intervalo*	12,0 - 35,0	20,0 - 48,0	2,0 - 2,8	34,0 - 130,0	30,0 - 120,0

* Extraído de Garcia (2009)

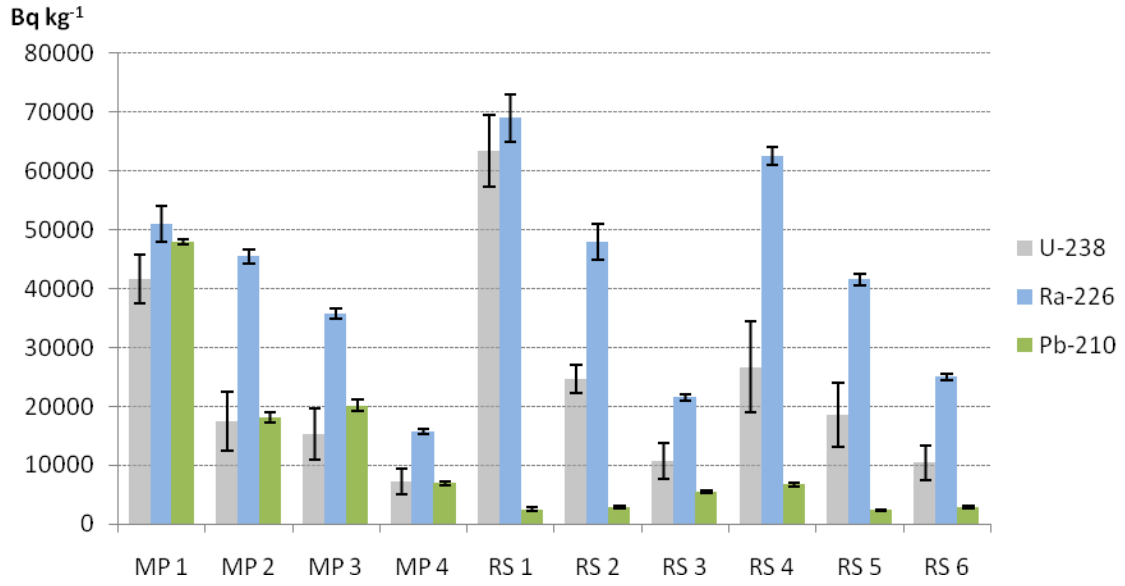


FIGURA 4.1 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) de ^{238}U, ^{226}Ra e ^{210}Pb nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos.

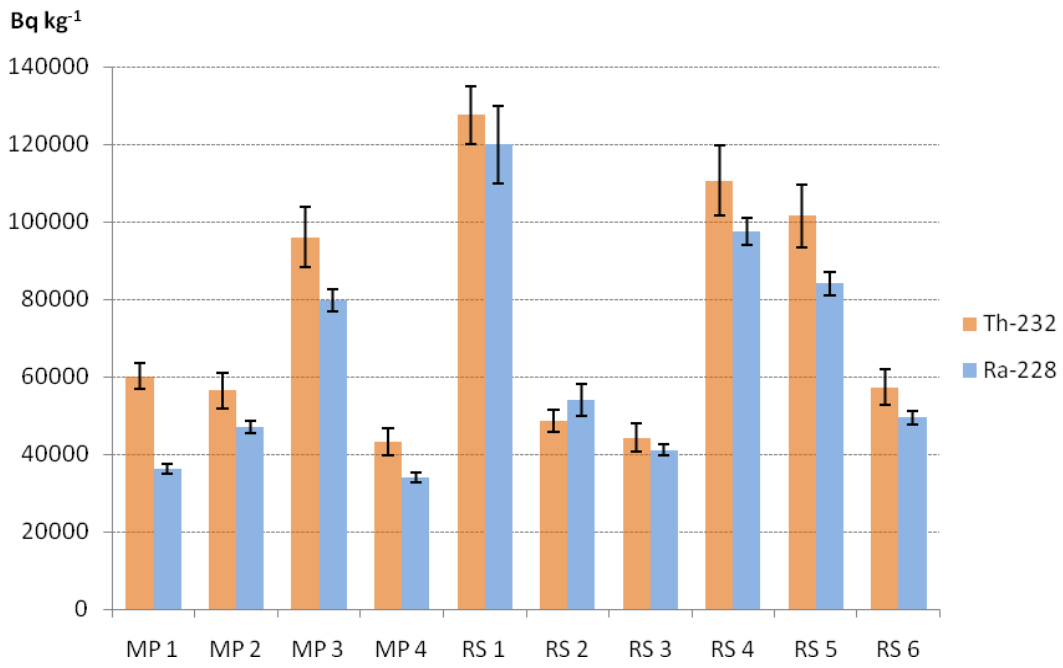


FIGURA 4.2 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) de ^{232}Th e ^{228}Ra nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos.

Tabela 4.2 – Concentração dos elementos terras raras e intervalo (mg kg^{-1}) em amostra de matéria-prima (MP) e resíduo do processo industrial de obtenção de estanho e chumbo metálico (RS).

	La	Ce	Nd	Sm	Eu
MP 1	655 ± 19	2800 ± 220	nd	858 ± 33	187 ± 24
MP 2	563 ± 11	3064 ± 205	933 ± 240	470 ± 16	4,6 ± 0,9
MP 3	562 ± 12	2865 ± 193	996 ± 267	424 ± 14	5,1 ± 0,9
MP 4	215 ± 5	1576 ± 108	638 ± 173	182 ± 6	2,4 ± 0,5
intervalo	215 - 655	1576 - 3064	638 - 996	182 - 858	2,4 - 187
RS 1	1672 ± 45	11631 ± 815	1617 ± 576	1383 ± 53	436 ± 55
RS 2	2873 ± 74	7086 ± 462	nd	712 ± 27	6,1 ± 0,9
RS 3	2800 ± 44	7407 ± 485	2151 ± 498	507 ± 17	14,4 ± 1,9
RS 4	1797 ± 29	6194 ± 405	2276 ± 528	805 ± 26	9,7 ± 1,4
RS 5	1294 ± 23	4228 ± 279	1145 ± 300	586 ± 19	5,4 ± 1,0
RS 6	667 ± 12	2908 ± 195	1086 ± 277	313 ± 10	4,9 ± 0,9
intervalo	667 - 2873	2908 - 11631	1086 - 2276	313 - 1383	4,9 - 436

nd: não determinado

Tabela 4.2 – Continuação.

	Tb	Lu	Yb	Sc
MP 1	93 ± 12	229 ± 56	1960 ± 123	18,8 ± 0,6
MP 2	116 ± 40	188 ± 22	1341 ± 219	18,2 ± 0,8
MP 3	73 ± 25	141 ± 17	1009 ± 161	27,6 ± 1,1
MP 4	41 ± 15	79 ± 9	595 ± 90	15,3 ± 0,7
Intervalo	41 - 116	79 - 229	595 - 1960	15,3 - 27,6
RS 1	118 ± 16	28 ± 7	2673 ± 166	67,6 ± 3,2
RS 2	60 ± 8	177 ± 43	2277 ± 165	148 ± 5
RS 3	88 ± 30	152 ± 18	1249 ± 187	149 ± 6
RS 4	150 ± 52	237 ± 28	1732 ± 275	72,6 ± 2,7
RS 5	124 ± 43	199 ± 24	1513 ± 235	74,1 ± 2,8
RS 6	63 ± 22	147 ± 18	1066 ± 171	54,6 ± 2,1
intervalo	60 - 150	28 - 237	1066 - 2673	54,6 - 149

Tabela 4.3 – Concentração dos elementos e intervalo (mg kg^{-1}) em amostra de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) do processo industrial de obtenção de estanho e chumbo metálico.

	Cr	Cs	Fe(%)	Hf	Ta
MP 1	250 ± 32	42,6 ± 3,4	4,50 ± 0,20	6590 ± 270	2993 ± 233
MP 2	229 ± 46	34,8 ± 10,0	2,80 ± 0,19	7205 ± 347	3934 ± 628
MP 3	nd	38,3 ± 9,7	4,06 ± 0,19	9813 ± 472	4300 ± 687
MP 4	nd	nd	3,45 ± 0,17	5066 ± 243	3581 ± 571
intervalo	229 - 250	34,8 - 42,6	2,8 - 4,5	5076 - 9813	2993 - 4300
RS 1	383 ± 48	26,9 ± 3,0	3,50 ± 0,20	11264 ± 459	4960 ± 387
RS 2	179 ± 29	19,9 ± 3,3	4,70 ± 0,30	7002 ± 286	6425 ± 502
RS 3	460 ± 68	nd	3,91 ± 0,27	7952 ± 385	8861 ± 1416
RS 4	404 ± 64	32,6 ± 10,1	1,23 ± 0,19	12090 ± 580	6600 ± 1053
RS 5	481 ± 67	nd	3,80 ± 0,24	11056 ± 531	7803 ± 1246
RS 6	286 ± 48	14,0 ± 6,6	2,05 ± 0,18	6950 ± 336	4070 ± 650
intervalo	179 - 481	14 - 32,6	1,23 - 4,70	7002 - 12090	4070 - 8861

Na FIG. 4.3 e na FIG. 4.4 são apresentadas, em forma de gráfico, as concentrações dos ETRs nas amostras de matéria prima e resíduo. Verifica-se novamente o comportamento de enriquecimento nas concentrações dos ETRs nos resíduos em relação à matéria prima em todas as amostras analisadas, conseqüência do processo industrial.

Na análise das concentrações dos metais apresentadas na FIG. 4.5, não se pode concluir sobre aumento ou diminuição nas concentrações de ferro nas amostras de matéria prima e resíduo. As concentrações de Cs assinalam

uma possível tendência de empobrecimento devido ao processo industrial. Os metais Ta, Hf e Cr indicam um enriquecimento no resíduo decorrente do processo industrial.

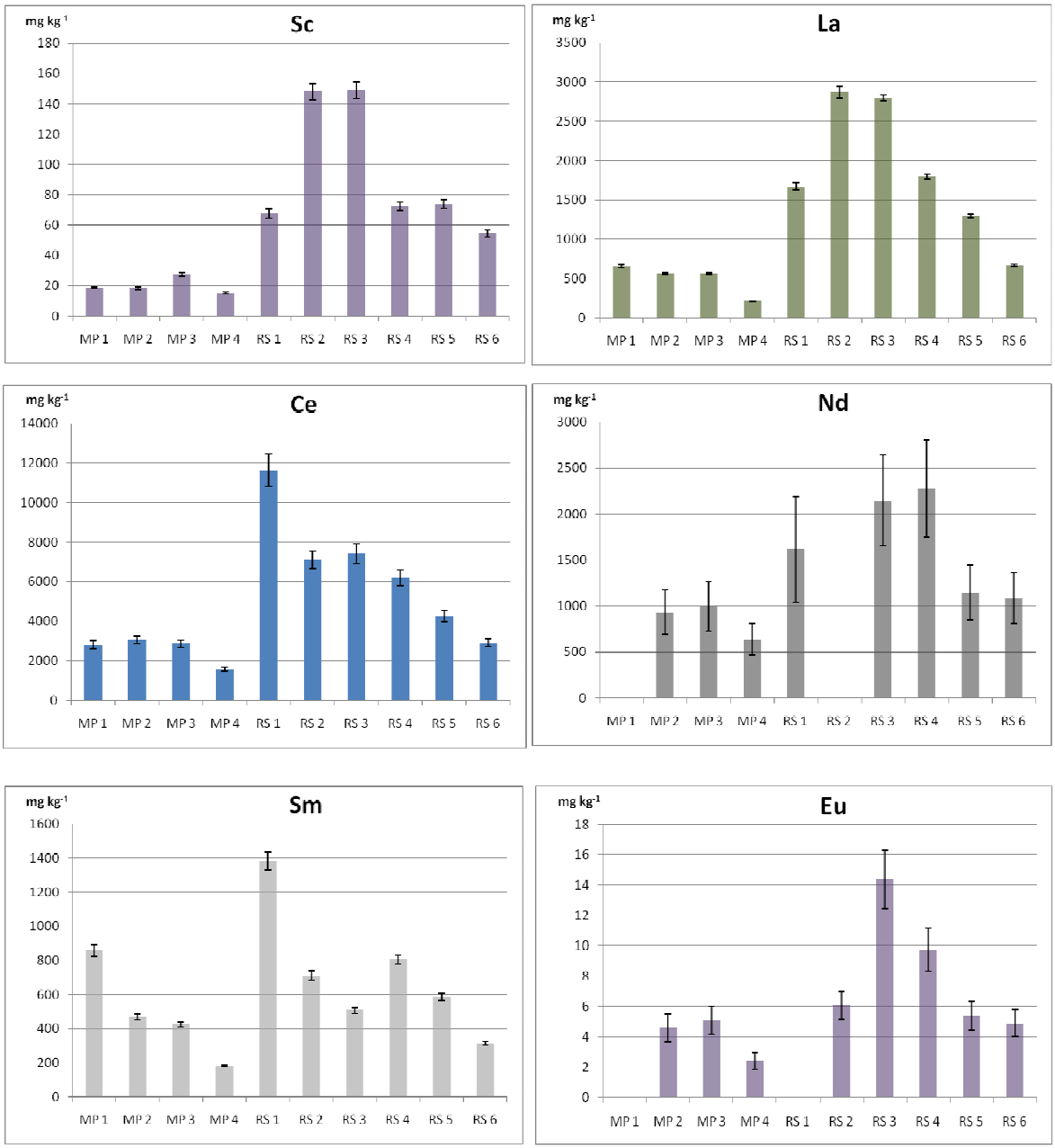


FIGURA 4.3 – Concentração (mg kg^{-1}) de Sc, La, Ce, Nd, Sm e Eu nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos.

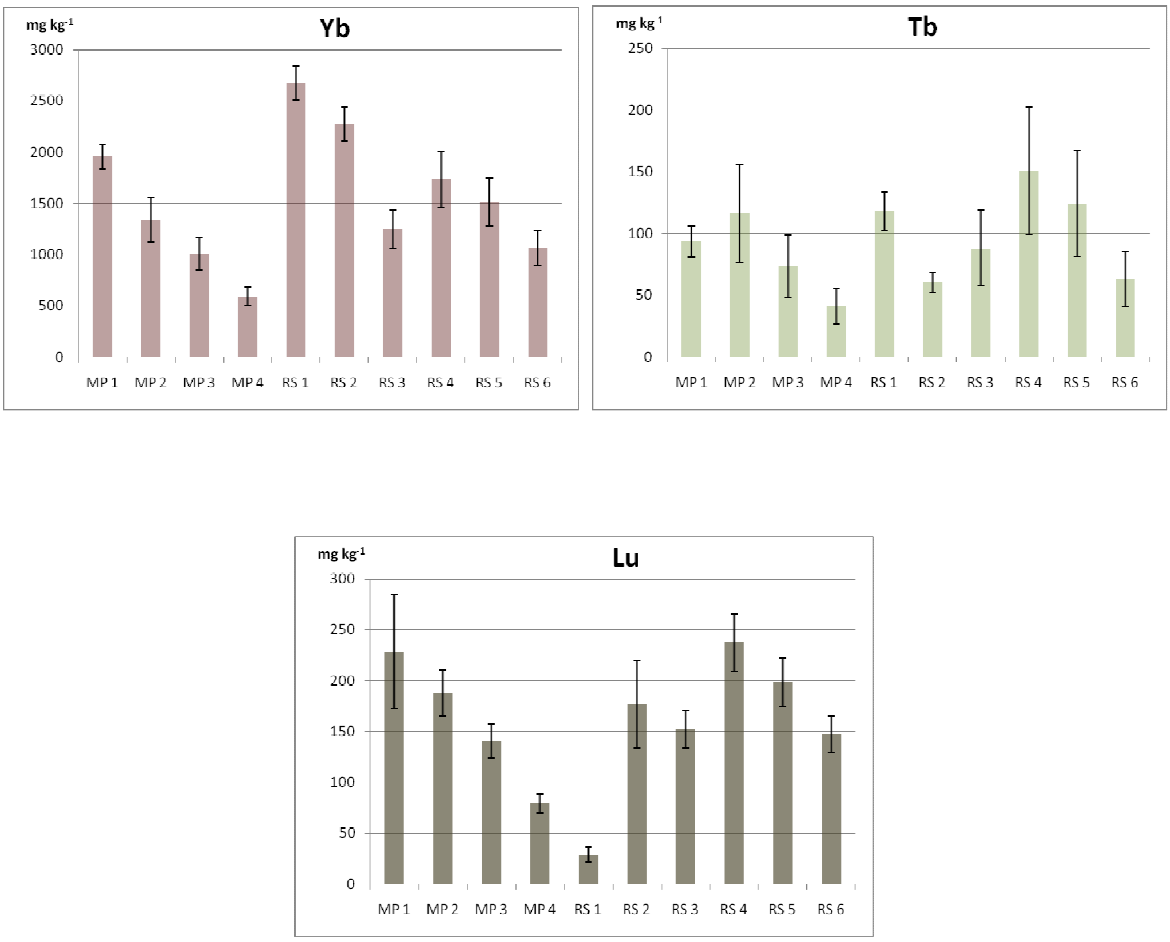


FIGURA 4.4 – Concentração (mg kg^{-1}) de Yb, Tb e Lu nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos.

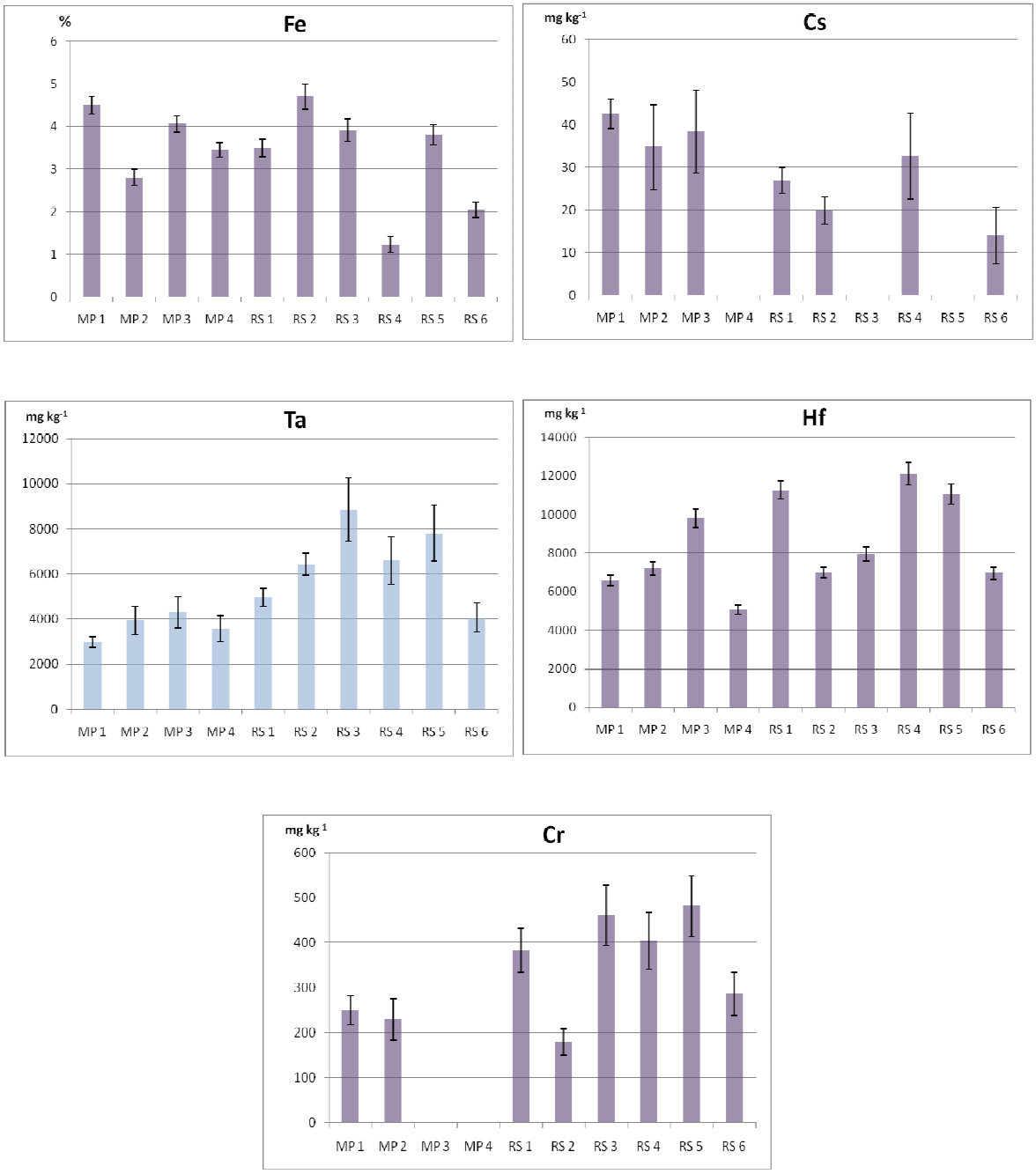


FIGURA 4.5 – Concentração (mg kg^{-1}) de Fe, Cs, Ta, Hf e Cr nas amostras de matéria-prima (MP) e resíduo (RS) da indústria de estanho e chumbo metálicos.

4.1.2 Caracterização dos liquens

Os liquens coletados na região de Pirapora do Bom Jesus, submetidos ao processo de limpeza descrito no item 3.2 foram analisados pelas técnicas de análise por ativação neutrônica (item 3.3.3), para a determinação da concentração dos elementos traço, ETRs, ^{238}U e ^{232}Th e pela técnica de separação radioquímica seguida de contagem alfa e beta total (item 3.3.2) para a determinação das concentrações dos radionuclídeos ^{226}Ra, ^{210}Pb e ^{228}Ra. Os resultados obtidos para as concentrações de atividade, em Bq kg^{-1}, dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra são apresentados na TAB. 4.4. O intervalo das concentrações encontradas apresenta grande amplitude principalmente para ^{238}U e ^{232}Th (até um fator de 38 vezes) evidenciando a situação de pontos bem contaminados e pontos com concentrações que sugerem níveis ambientais.

Nas tabelas TAB. 4.5 e TAB. 4.6 são apresentadas as concentrações dos elementos terras raras e dos elementos traço, respectivamente. As concentrações mínimas e máximas encontradas nos ETR variaram de um fator de até 27 vezes. A determinação multielementar, possível pela técnica de AAN, tem como vantagem fornecer um número maior de dados experimentais que dá maior robustez ao tratamento estatístico dos mesmos.

Tabela 4.4 – Concentração de atividade e intervalo (Bq kg^{-1}) das amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus.

	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra
LI 01	262 ± 65	71 ± 9	778 ± 196	240 ± 18	532 ± 44
LI 02	362 ± 54	180 ± 54	567 ± 20	373 ± 42	389 ± 67
LI 03	164 ± 25	53 ± 3	986 ± 73	163 ± 18	243 ± 22
LI 04	19 ± 2	21 ± 3	401 ± 8	16 ± 1	176 ± 8
LI 05	473 ± 71	265 ± 8	1083 ± 92	574 ± 65	306 ± 5
LI 06	255 ± 63	108 ± 7	998 ± 211	320 ± 24	527 ± 60
LI 07	64 ± 16	50 ± 13	575 ± 55	61 ± 5	410 ± 31
LI 08	286 ± 43	123 ± 7	521 ± 57	330 ± 37	379 ± 15
LI 09	335 ± 82	131 ± 22	705 ± 35	312 ± 23	535 ± 3
LI 10	50 ± 8	31 ± 4	584 ± 25	74 ± 5	282 ± 11
LI 11	62 ± 9	27 ± 2	421 ± 11	82 ± 6	228 ± 11
LI 12	200 ± 35	72 ± 11	1461 ± 73	306 ± 22	292 ± 9
LI 13	36 ± 6	26 ± 3	637 ± 44	48 ± 4	206 ± 15
LI 14	115 ± 17	39 ± 4	707 ± 22	127 ± 9	277 ± 20
LI 15	20 ± 4	28 ± 4	675 ± 80	15 ± 1	240 ± 14
intervalo	19 - 473	21 - 265	401 - 1083	15 - 574	176 - 535

Tabela 4.5 – Concentração dos elementos terras raras e intervalo (mg kg^{-1}) das amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu
LI 01	8,9 ± 0,5	25 ± 2	11 ± 2	2,05 ± 0,12	0,18 ± 0,07
LI 02	19 ± 1	45 ± 5	30 ± 5	4,44 ± 0,36	0,24 ± 0,16
LI 03	8,6 ± 0,7	23 ± 3	3,9 ± 0,8	1,81 ± 0,15	0,12 ± 0,07
LI 04	3,4 ± 0,3	4,3 ± 0,5	2,3 ± 0,6	0,35 ± 0,02	0,06 ± 0,02
LI 05	32 ± 2	52 ± 6	29 ± 4	5,09 ± 0,41	0,30 ± 0,24
LI 06	5,3 ± 0,3	22 ± 2	2,9 ± 1,5	1,86 ± 0,11	0,09 ± 0,03
LI 07	3,0 ± 0,2	8,5 ± 0,6	< 0,43	0,54 ± 0,03	0,06 ± 0,02
LI 08	17 ± 1	31 ± 4	22 ± 3	2,94 ± 0,24	0,10 ± 0,06
LI 09	9,2 ± 0,5	30 ± 2	4,8 ± 2,0	2,29 ± 0,13	0,15 ± 0,05
LI 10	7,7 ± 0,3	17 ± 1	3,4 ± 0,8	1,19 ± 0,06	0,21 ± 0,09
LI 11	1,9 ± 0,1	6,2 ± 0,4	5,0 ± 0,8	0,55 ± 0,03	0,02 ± 0,01
LI 12	7,8 ± 0,3	24 ± 2	20 ± 3	2,08 ± 0,10	0,12 ± 0,06
LI 13	1,8 ± 0,1	4,8 ± 0,3	< 0,43	0,39 ± 0,02	0,04 ± 0,02
LI 14	7,2 ± 0,3	19 ± 1	3,6 ± 0,9	1,36 ± 0,07	0,20 ± 0,14
LI 15	3,8 ± 0,2	7,5 ± 0,5	2,5 ± 0,5	0,51 ± 0,03	0,11 ± 0,05
intervalo	1,8 - 32	4,3 - 51,8	<0,43 - 29,8	0,5 - 5,1	0,02 - 0,30

Tabela 4.5 – Continuação

	Tb	Lu	Yb	Sc	ΣETR
LI 01	0,29 ± 0,06	0,57 ± 0,14	2,94 ± 0,31	1,18 ± 0,05	52,6
LI 02	0,61 ± 0,13	1,33 ± 0,14	9,23 ± 0,92	2,46 ± 0,16	113
LI 03	0,39 ± 0,09	0,49 ± 0,05	3,84 ± 0,39	1,07 ± 0,07	43,0
LI 04	< 0,25	0,05 ± 0,01	0,37 ± 0,05	0,62 ± 0,03	11,5
LI 05	0,77 ± 0,14	1,53 ± 0,16	12,8 ± 1,3	1,88 ± 0,12	135
LI 06	0,34 ± 0,07	0,81 ± 0,20	6,94 ± 0,53	0,77 ± 0,04	41,1
LI 07	0,09 ± 0,02	0,16 ± 0,04	1,44 ± 0,11	0,42 ± 0,02	14,2
LI 08	0,41 ± 0,10	1,19 ± 0,13	8,15 ± 0,81	1,02 ± 0,07	83,9
LI 09	0,36 ± 0,07	0,77 ± 0,18	6,56 ± 0,50	1,19 ± 0,05	55,1
LI 10	0,15 ± 0,03	0,22 ± 0,05	1,88 ± 0,14	1,07 ± 0,05	33,2
LI 11	0,10 ± 0,02	0,19 ± 0,04	1,71 ± 0,13	0,37 ± 0,02	16,0
LI 12	0,34 ± 0,06	0,84 ± 0,18	6,75 ± 0,51	1,10 ± 0,05	63,4
LI 13	0,07 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,94 ± 0,10	0,30 ± 0,01	8,5
LI 14	0,22 ± 0,06	0,37 ± 0,10	3,17 ± 0,24	1,37 ± 0,07	36,6
LI 15	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,02	0,48 ± 0,04	0,79 ± 0,04	15,8
intervalo	0,06 - 0,77	0,05 - 1,33	0,37 - 9,2	0,30 - 2,46	8,5-135

Tabela 4.6 – Concentração dos elementos e intervalo (mg kg^{-1}) nas amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus.

	As	Ba	Br	Co	Cr
LI 01	2,66 ± 0,23	145,1 ± 17,3	5,07 ± 0,54	1,02 ± 0,06	7,29 ± 0,70
LI 02	4,69 ± 0,89	224,4 ± 34,7	14,2 ± 0,7	2,63 ± 0,24	13,3 ± 3,0
LI 03	2,71 ± 0,54	122,0 ± 25,7	10,1 ± 0,5	0,84 ± 0,08	9,41 ± 2,18
LI 04	< 1,1	< 72	63,4 ± 2,2	0,47 ± 0,04	6,34 ± 1,19
LI 05	5,08 ± 0,94	290,8 ± 43,4	7,88 ± 0,39	1,66 ± 0,15	15,9 ± 3,6
LI 06	2,49 ± 0,21	135,1 ± 16,4	5,69 ± 0,61	0,68 ± 0,04	4,97 ± 0,49
LI 07	0,88 ± 0,09	46,4 ± 6,0	6,95 ± 0,74	0,44 ± 0,03	3,44 ± 0,33
LI 08	2,32 ± 0,50	221,8 ± 38,7	3,89 ± 0,24	0,87 ± 0,08	6,41 ± 1,63
LI 09	3,76 ± 0,30	165,3 ± 19,5	6,08 ± 0,65	1,04 ± 0,06	9,88 ± 0,94
LI 10	1,01 ± 0,14	107,0 ± 14,8	4,85 ± 0,73	0,67 ± 0,04	5,49 ± 0,50
LI 11	0,64 ± 0,09	38,9 ± 5,6	8,71 ± 1,31	0,36 ± 0,02	2,89 ± 0,27
LI 12	1,22 ± 0,17	148,4 ± 20,5	4,68 ± 0,70	1,14 ± 0,06	8,86 ± 0,81
LI 13	0,47 ± 0,07	30,1 ± 4,4	6,38 ± 0,96	0,30 ± 0,02	2,45 ± 0,23
LI 14	2,13 ± 0,30	118,8 ± 12,6	6,44 ± 0,96	1,37 ± 0,07	9,04 ± 0,82
LI 15	0,61 ± 0,09	49,6 ± 6,9	5,96 ± 0,89	0,83 ± 0,04	5,59 ± 0,51
intervalo	0,61 - 4,69	30,1 - 291	3,9 - 63,4	0,30 - 2,63	2,45 - 15,9

Tabela 4.6 – Continuação.

	Cs	Fe(%)	Hf	K(%)	Na
LI 01	0,86 ± 0,07	0,85 ± 0,03	20,2 ± 1,6	0,56 ± 0,05	273 ± 14
LI 02	1,38 ± 0,21	0,71 ± 0,04	38,0 ± 3,7	0,55 ± 0,12	447 ± 34
LI 03	0,46 ± 0,13	0,35 ± 0,02	17,9 ± 1,8	0,31 ± 0,08	329 ± 25
LI 04	0,38 ± 0,08	0,21 ± 0,01	1,68 ± 0,12	0,42 ± 0,03	167 ± 10
LI 05	0,88 ± 0,16	0,38 ± 0,03	53,4 ± 5,2	0,17 ± 0,06	370 ± 28
LI 06	0,57 ± 0,05	0,50 ± 0,02	25,7 ± 2,1	0,60 ± 0,05	230 ± 12
LI 07	0,34 ± 0,03	0,35 ± 0,01	5,35 ± 0,43	0,31 ± 0,03	168 ± 9
LI 08	0,85 ± 0,17	0,25 ± 0,01	37,2 ± 3,7	0,33 ± 0,07	205 ± 16
LI 09	0,48 ± 0,05	0,94 ± 0,03	29,3 ± 2,4	0,43 ± 0,03	522 ± 26
LI 10	0,43 ± 0,05	0,23 ± 0,01	7,07 ± 0,21	1,14 ± 0,09	124 ± 6
LI 11	0,21 ± 0,03	0,11 ± 0,00	8,03 ± 0,24	0,36 ± 0,03	136 ± 6
LI 12	0,85 ± 0,10	0,28 ± 0,01	32,2 ± 1,0	0,88 ± 0,07	166 ± 8
LI 13	0,24 ± 0,03	0,09 ± 0,00	4,32 ± 0,13	0,69 ± 0,06	118 ± 5
LI 14	0,85 ± 0,10	0,36 ± 0,01	12,4 ± 0,4	0,79 ± 0,07	286 ± 13
LI 15	0,23 ± 0,03	0,25 ± 0,01	1,51 ± 0,05	0,48 ± 0,04	208 ± 9
Intervalo	0,21 - 1,38	0,11 - 0,94	1,51 - 53,4	0,17 - 1,14	118 - 522

Tabela 4.6 – Continuação.

	Rb	Sb	Se	Ta	Zn	Zr
LI 01	18,5 ± 2,1	0,66 ± 0,12	34,5 ± 12,6	28,2 ± 3,7	129 ± 7	275 ± 35
LI 02	27,3 ± 5,3	1,08 ± 0,13	22,8 ± 10,1	63,0 ± 6,6	139 ± 11	326 ± 95
LI 03	15,6 ± 3,3	0,53 ± 0,07	9,0 ± 4,0	24,9 ± 2,6	109 ± 9	105 ± 36
LI 04	7,3 ± 1,5	0,29 ± 0,03	0,8 ± 0,3	2,52 ± 0,19	90 ± 6	< 72
LI 05	9,2 ± 2,5	0,94 ± 0,12	29,6 ± 13,1	79,0 ± 8,3	192 ± 15	431 ± 123
LI 06	16,2 ± 1,8	0,57 ± 0,10	33,3 ± 12,1	27,7 ± 3,7	125 ± 6	283 ± 35
LI 07	17,0 ± 1,9	0,28 ± 0,05	8,7 ± 3,2	6,72 ± 0,89	73 ± 4	66 ± 9
LI 08	14,2 ± 3,3	0,46 ± 0,06	17,8 ± 7,9	52,0 ± 5,4	91 ± 7	251 ± 75
LI 09	12,8 ± 1,5	0,79 ± 0,14	45,7 ± 16,7	37,5 ± 5,0	131 ± 7	354 ± 42
LI 10	17,5 ± 1,9	0,35 ± 0,06	0,5 ± 0,2	8,33 ± 1,10	129 ± 8	96 ± 9
LI 11	6,2 ± 0,7	0,27 ± 0,05	6,0 ± 2,2	8,94 ± 1,18	111 ± 7	82 ± 7
LI 12	12,3 ± 1,4	0,52 ± 0,09	22,5 ± 8,2	33,7 ± 4,4	220 ± 13	310 ± 25
LI 13	6,4 ± 0,7	0,24 ± 0,04	3,6 ± 1,3	5,45 ± 0,72	120 ± 7	50 ± 5
LI 14	22,6 ± 2,4	0,69 ± 0,13	10,5 ± 3,8	15,7 ± 2,1	213 ± 13	156 ± 13
LI 15	12,0 ± 1,3	0,38 ± 0,07	1,2 ± 0,4	1,70 ± 0,22	110 ± 7	36 ± 4
intervalo	6,2 - 27,3	0,24 - 1,08	0,5 - 45,7	1,7 - 79	90 - 220	36 - 431

Para uma melhor visualização da variação das concentrações obtidas de ^{238}U, ^{232}Th e ETRs nas amostras de liquens coletadas ao redor das instalações industriais é apresentado na FIG. 4.6 um gráfico, em ordem decrescente, das concentrações.

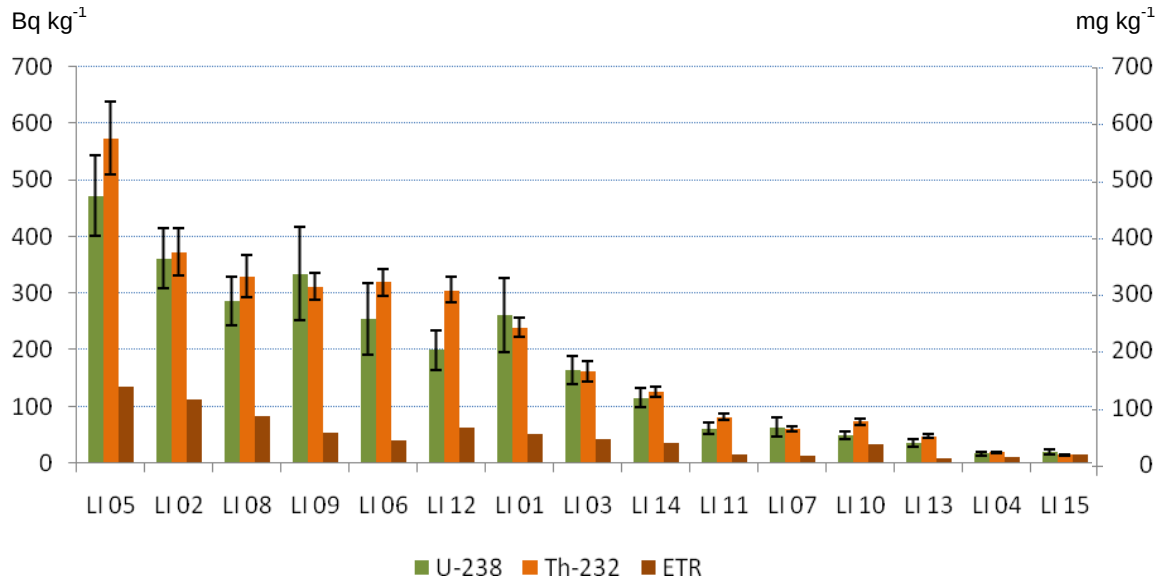


Figura 4.6 – Concentrações de atividade de ^{238}U, ^{232}Th (Bq kg^{-1}) e somatório das concentrações dos ETRs (mg kg^{-1}) amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus em função dos pontos de amostragem.

Para compreender melhor a inter-relação entre as concentrações dos elementos analisados e os radionuclídeos nas amostras de liquens coletadas na região de influência da indústria de mineração, uma análise fatorial com rotação Varimax normalizada foi aplicada (TAB. 4.7). Quatro fatores foram extraídos, representando 89,7% da variância total. O Fator 1, representando 67,3% da variância total tem altas cargas positivas de radionuclídeos (^{238}U ^{226}Ra e ^{232}Th), As, Ba, Cr, Hf, Ta, Zr, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu. Este grupo predominante pode ser atribuído à contribuição do resíduo. O ^{228}Ra apresenta boa correlação com Fe e Se enquanto que o ^{210}Pb correlaciona-se somente com o Zn, (fatores 2 e 3, respectivamente). A separação do ^{210}Pb em relação aos demais radionuclídeos pode ser explicada pelo fato de sua via de entrada no meio ambiente ser predominantemente pelas chaminés.

Observa-se no resultado desta análise estatística que os liquens apresentam evidências da assinatura do resíduo.

TABELA 4.7 – Análise dos fatores principais em amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
As	**0,79**	0,41	0,39	-0,07
Ba	**0,88**	0,23	0,29	0,17
Br	-0,11	-0,30	0,13	-0,63
Co	0,60	0,09	**0,75**	0,02
Cr	**0,78**	0,09	0,53	0,07
Cs	0,58	0,10	0,67	0,07
Fe	0,19	**0,85**	0,42	-0,08
Hf	**0,93**	0,25	0,12	0,22
K	-0,47	-0,16	0,40	0,64
Na	0,50	0,54	0,45	-0,24
Rb	-0,02	0,31	**0,81**	0,06
Sb	0,67	0,36	0,61	0,04
Se	0,50	**0,80**	0,05	0,21
Ta	**0,95**	0,21	0,20	0,08
Zn	0,33	-0,16	0,40	**0,70**
Zr	**0,78**	0,47	0,19	0,32
Sc	0,64	0,09	**0,75**	0,00
La	**0,93**	0,00	0,25	0,02
Ce	**0,87**	0,26	0,37	0,13
Nd	**0,86**	-0,06	0,29	0,11
Sm	**0,91**	0,18	0,33	0,08
Eu	0,57	0,06	0,66	0,21
Tb	**0,92**	0,20	0,27	0,13
Yb	**0,93**	0,21	0,13	0,19
Lu	**0,92**	0,23	0,19	0,15
^{238}U	**0,86**	0,46	0,18	0,11
^{232}Th	**0,91**	0,32	0,11	0,23
^{226}Ra	**0,93**	0,26	0,14	0,00
^{228}Ra	0,15	**0,94**	0,06	0,13
^{210}Pb	0,37	0,07	-0,05	**0,74**
Expl.Var	15,47	4,11	4,95	2,39
Prp.Totl	0,52	0,14	0,17	0,08

Eigenvalues (li pbj tese.sta)
Extraction: Principal components

	Eigenval	% total Variance	Cumul. Eigenval	Cumul. %
1	20,11	67,03	20,11	67,03
2	2,43	8,10	22,54	75,13
3	2,37	7,91	24,91	83,04
4	2,01	6,71	26,93	89,75

Foi construído um dendrograma (FIG. 4.7) utilizando-se todos os elementos presentes no líquen que apresentaram boa correlação na análise fatorial, em função do local de amostragem. Percebe-se a formação de 3 grupos distintos: o grupo A, formado pelo ponto de coleta 04, 07, 11, 13 e 15; o grupo B, formado pelos pontos 02, 05 e 08 e o grupo C formado pelos demais pontos.

No grupo A encontram-se os pontos mais distanciados da pilha de resíduo (07, 13 e 15), o ponto 11 situado numa região protegida dos ventos por construções residenciais e um ponto distante e isolado devido à topografia que forma uma barreira física, numa direção diferente das direções preferenciais dos ventos (ponto 04). O agrupamento A sugere os pontos sem influência da instalação, considerados como o *background* da região com a menor influência das instalações.

O grupo B formado pelas amostras de liquens 02, 08 e 05, coletadas nos pontos mais próximos à instalação e nas direções preferenciais dos ventos, é considerado como o mais contaminado pela re-suspensão do resíduo; e o grupo C formado pelos demais pontos pode ser considerado um grupo de amostras parcialmente contaminadas. O grupo C, embora aparente a formação de dois subgrupos, a distância de agrupamento entre estes não sugere uma diferenciação em sua classificação.

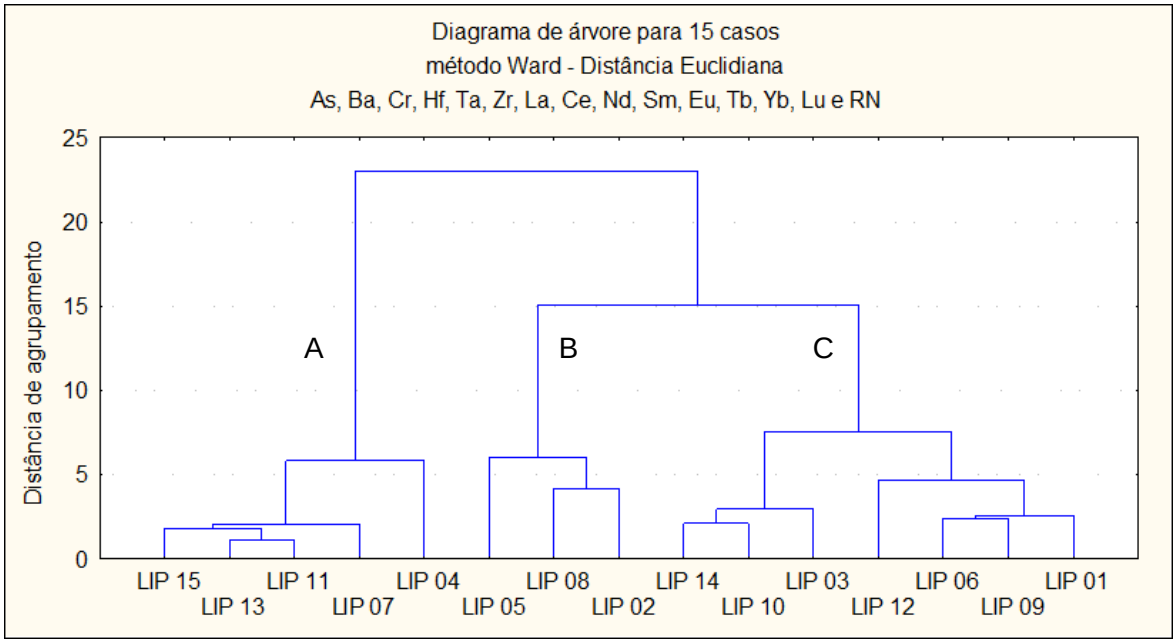


Figura 4.7 – Dendrograma das concentrações dos elementos As, Ba, Co, Cr, Hf, Ta, Zr, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e radionuclídeos nas amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus em função dos pontos de amostragem.

Para obter-se uma visualização da distribuição dos radionuclídeos na região de influência da indústria de mineração, construíram-se, com auxílio do software Surfer 8.0 (Goldensoft) as curvas de isoconcentrações dos radionuclídeos de interesse, que são apresentadas na FIG. 4.8, juntamente com o mapa dos pontos de coleta da FIG. 3.1. Partindo-se do princípio que a instalação em estudo é a única fonte de poluição atmosférica da região, pode-se afirmar que sua influência no meio ambiente circundante ocorre de duas formas distintas: emissão de particulados e gases por meio das chaminés existentes e re-suspensão e decaimento de poeira proveniente das pilhas de resíduos. Observa-se que o comportamento nas concentrações de ^{210}Pb não apresenta altos valores nas proximidades da pilha de resíduo sendo estes encontrados a certa distância da área industrial na direção preferencial dos ventos. O fato pode indicar a influência preferencial da emissão atmosférica do radionuclídeo ^{210}Pb pelas chaminés de exaustão do processo industrial e, devido à dispersão da pluma, as concentrações serão mais elevadas em pontos mais afastados. As exaustões das etapas do processo industrial pelas chaminés contribuem para a entrada de Pb no meio ambiente. O isótopo ^{210}Pb é lançado para o meio ambiente também devido aos precursores da sua série radioativa. Considerando que a matéria-prima contém ^{226}Ra, o gás ^{222}Rn, produto de decaimento, é liberado pelas chaminés dispersando-se na atmosfera e após decaimentos sucessivos resulta na formação de ^{210}Pb contribuindo então para um aumento das concentrações desse isótopo radioativo em locais afastados das pilhas de resíduo.

O comportamento das concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{232}Th e ^{228}Ra nas amostras de liquens observado pela FIG. 4.8 pode ser interpretado como influência preferencial da re-suspensão da pilha de resíduos devido à proximidade da fonte poluidora, considerando-se a direção predominante dos ventos e as barreiras físicas na região. Observa-se que a região ao norte da área industrial onde existe uma barreira física de elevada altitude devido ao relevo local, não apresenta concentrações elevadas como as encontradas a noroeste, numa região de vale, onde predominam os ventos na região.

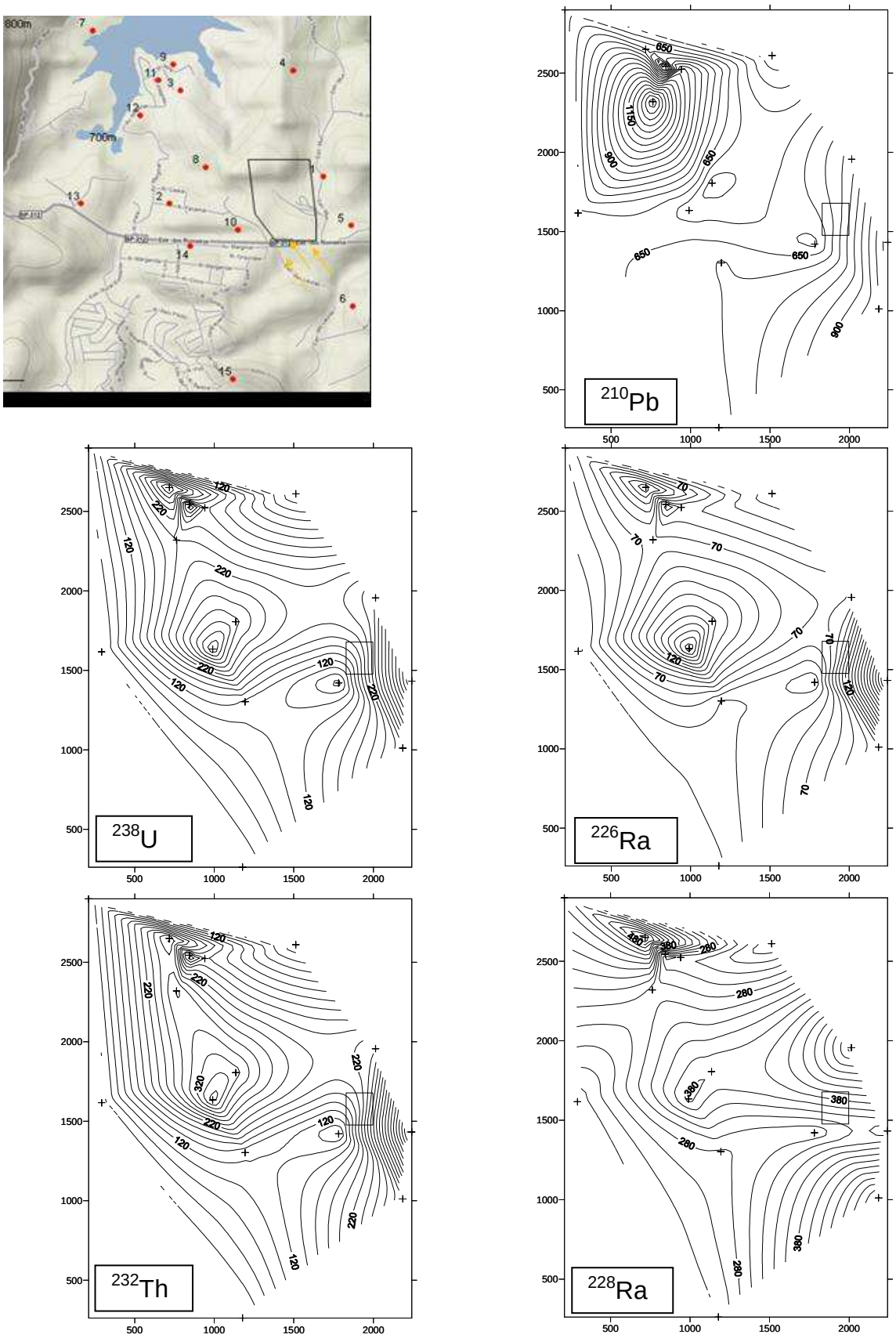


FIGURA 4.8 – Mapa dos pontos de coleta e isoconcentrações dos radionuclídeos em liquens na região de Pirapora do Bom Jesus. O polígono indica a área industrial.

4.1.3 Caracterização do solo superficial

Amostras de solo foram coletadas nos mesmos pontos de amostragem de liquens. Um perfil de solo também foi coletado num ponto considerado contaminado (ponto 02) nas proximidades da indústria mineradora em Pirapora do Bom Jesus. O procedimento de coleta encontra-se descrito no item 3.2.

Para conhecer as características do solo da região, determinaram-se as concentrações dos elementos maiores e os resultados são apresentados na TAB. 4.8. Observa-se que o solo 04 difere dos demais nas concentrações de Fe_2O_3 e na razão SiO_3/Al_2O_3, indicando que sua composição deriva de rocha básica, sendo os demais solos derivados de rocha ácida. A perda por ignição (Loi) indicou que as amostras 04 e 07 apresentavam uma quantidade superior de matéria orgânica em relação às demais. Os resultados obtidos para os elementos maiores apresentam-se bastante consistentes entre si e refletem as características da região.

As concentrações dos radionuclídeos (^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra), dos elementos traços e ETRs, determinadas pelas técnicas analíticas descritas no item 3.3 são apresentadas nas tabelas TAB. 4.9 a TAB. 4.11. Com objetivo de comparação, na TAB. 4.9 são apresentados também os valores médios das concentrações de alguns elementos na crosta terrestre *Upper continental crust* – UCC (Wedepohl, 1995) e *North American Shale Composite* – NASC (Gromet et al., 1984).

TABELA 4.8 – Concentração dos elementos maiores em % nas amostras de solo de Pirapora do Bom Jesus

	SiO_2	Al_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	Loi
SL 01	59,63	14,68	0,08	1,15	0,80	0,08	3,17	0,68	0,10	5,62	13,84
SL 02	55,57	19,62	0,07	1,07	0,16	0,07	4,04	0,86	0,08	8,62	9,39
SL 03	51,96	22,97	0,05	0,63	0,06	0,03	2,41	1,01	0,05	9,15	12,27
SL 04	32,54	17,84	0,38	0,22	0,35	<0,02	0,08	1,69	0,12	21,56	23,95
SL 05	61,07	14,82	0,22	1,27	0,48	0,04	3,88	0,79	0,11	6,62	11,22
SL 06	66,63	13,80	0,09	0,55	0,45	0,15	3,04	0,80	0,10	5,77	9,56
SL 07	46,30	15,97	0,16	0,77	0,84	0,08	2,50	0,97	0,15	7,69	24,22
SL 08	51,64	17,05	0,15	2,66	2,71	0,04	3,44	0,71	0,09	6,83	15,02
SL 09	62,75	15,13	0,06	0,52	0,23	0,07	1,20	0,84	0,10	5,00	14,13

TABELA 4.9 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) nas amostras de solo de Pirapora do Bom Jesus e valores de concentração de atividade UNSCEAR.

	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra
SL 01	63 ± 19	115 ± 2	206 ± 18	93 ± 7	175 ± 12
SL 02	110 ± 24	63 ± 5	98 ± 21	99 ± 8	74 ± 5
SL 03	55 ± 8	46 ± 4	55 ± 10	70 ± 3	65 ± 5
SL 04	< 15,7	7,9 ± 1,5	112 ± 13	7,5 ± 0,4	16 ± 2
SL 05	48 ± 7	44 ± 2	80 ± 10	66 ± 3	63 ± 5
SL 06	73 ± 12	75 ± 2	113 ± 6	136 ± 11	113 ± 4
SL 07	49 ± 9	40 ± 1	117 ± 6	87 ± 7	61 ± 3
SL 08	165 ± 16	152 ± 8	223 ± 19	167 ± 7	214 ± 15
SL 09	39 ± 7	46 ± 1	75 ± 4	62 ± 5	55 ± 2
SL 10	102 ± 10	97 ± 2	141 ± 7	211 ± 14	115 ± 4
SL 11	52 ± 5	43 ± 1	67 ± 3	99 ± 7	51 ± 2
SL 12	112 ± 10	56 ± 1	54 ± 3	191 ± 13	67 ± 3
SL 13	57 ± 5	42 ± 1	62 ± 3	104 ± 7	60 ± 2
SL 14	50 ± 5	34 ± 1	49 ± 3	143 ± 10	73 ± 3
SL 15	20 ± 3	22 ± 1	34 ± 2	46 ± 3	23 ± 2
UNSCEAR	35	35		30	

TABELA 4.10 – Concentração dos elementos terras raras em mg kg^{-1} nas amostras de solo de Pirapora do Bom Jesus e valores de concentração de UCC e NASC.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu
SL 01	50,1 ± 2,4	115 ± 9	26 ± 13	7,0 ± 0,4	1,47 ± 0,16
SL 02	199 ± 7	125 ± 10	164 ± 34	29,5 ± 1,5	6,99 ± 0,53
SL 03	9,8 ± 0,4	131 ± 6	15 ± 2	2,1 ± 0,1	0,39 ± 0,02
SL 04	9,6 ± 0,5	19 ± 1	14 ± 2	3,3 ± 0,2	1,04 ± 0,04
SL 05	38,5 ± 1,4	94 ± 3	33 ± 4	6,0 ± 0,3	1,08 ± 0,04
SL 06	30,8 ± 1,1	81 ± 6	29 ± 8	5,3 ± 0,3	1,05 ± 0,08
SL 07	44,7 ± 1,5	109 ± 8	37 ± 10	6,1 ± 0,3	1,31 ± 0,10
SL 08	65,3 ± 2,4	125 ± 5	44 ± 7	11,1 ± 0,6	1,97 ± 0,07
SL 09	12,0 ± 0,4	43 ± 3	18 ± 6	1,9 ± 0,1	0,39 ± 0,03
SL 10	61,6 ± 0,8	206 ± 8	70 ± 5	8,3 ± 0,2	2,01 ± 0,09
SL 11	8,4 ± 0,1	91 ± 4	10 ± 1	1,2 ± 0,0	0,37 ± 0,02
SL 12	30,4 ± 0,4	105 ± 4	55 ± 5	5,4 ± 0,1	1,45 ± 0,07
SL 13	14,1 ± 0,2	258 ± 11	10 ± 2	2,8 ± 0,1	0,82 ± 0,04
SL 14	35,8 ± 0,5	80 ± 3	42 ± 4	4,5 ± 0,1	1,26 ± 0,06
SL 15	86,8 ± 1,1	285 ± 12	90 ± 7	15,2 ± 0,4	4,77 ± 0,22
UCC	32,3	65,7	25,9	4,7	0,95
NASC	31,1	66,7	27,4	5,59	1,18

TABELA 4.10 – Continuação

	Tb	Lu	Yb	Sc
SL 01	0,99 ± 0,17	0,99 ± 0,17	4,17 ± 0,44	13,4 ± 0,4
SL 02	3,60 ± 0,60	3,60 ± 0,60	9,66 ± 0,73	18,6 ± 0,6
SL 03	< 0,48	0,34 ± 0,08	1,89 ± 0,15	13,1 ± 0,2
SL 04	0,87 ± 0,30	0,39 ± 0,09	2,42 ± 0,21	39,6 ± 0,6
SL 05	0,73 ± 0,17	0,50 ± 0,12	2,78 ± 0,20	13,2 ± 0,2
SL 06	0,80 ± 0,14	0,80 ± 0,14	5,61 ± 0,43	13,4 ± 0,4
SL 07	0,55 ± 0,11	0,55 ± 0,11	3,32 ± 0,26	17,0 ± 0,5
SL 08	1,17 ± 0,19	0,91 ± 0,21	5,66 ± 0,57	15,0 ± 0,2
SL 09	0,31 ± 0,06	0,31 ± 0,06	1,95 ± 0,15	9,2 ± 0,3
SL 10	0,92 ± 0,07	0,51 ± 0,03	4,60 ± 0,29	20,8 ± 0,8
SL 11	0,26 ± 0,05	0,26 ± 0,02	1,93 ± 0,12	18,2 ± 0,7
SL 12	1,03 ± 0,08	0,54 ± 0,03	4,62 ± 0,29	28,7 ± 1,2
SL 13	0,53 ± 0,06	0,31 ± 0,02	2,45 ± 0,16	22,6 ± 0,9
SL 14	1,00 ± 0,08	0,51 ± 0,03	3,88 ± 0,25	36,8 ± 1,5
SL 15	2,11 ± 0,13	0,70 ± 0,04	6,13 ± 0,38	44,7 ± 1,8
UCC	0,50	0,27	1,5	7,0
NASC		0,46	3,06	14,9

TABELA 4.11 – Concentração dos elementos traço em mg kg^{-1} nas amostras de solo coletadas em Pirapora do Bom Jesus e valores de concentração de UCC e NASC.

	As	Ba	Br	Co	Cr
SL 01	12,30 ± 0,76	506 ± 33	11,0 ± 0,4	10,9 ± 0,6	54,6 ± 6,1
SL 02	6,54 ± 0,63	825 ± 53	6,90 ± 0,33	13,5 ± 0,6	76,7 ± 8,5
SL 03	3,29 ± 1,05	544 ± 64	10,6 ± 1,8	8,2 ± 0,2	43,4 ± 2,4
SL 04	< 4,8	< 107	20,3 ± 3,4	84,8 ± 1,9	193,7 ± 10,3
SL 05	11,62 ± 2,22	469 ± 43	7,86 ± 1,38	30,0 ± 0,7	66,2 ± 3,6
SL 06	10,73 ± 0,67	386 ± 27	7,00 ± 0,26	11,6 ± 0,5	68,3 ± 7,6
SL 07	9,60 ± 0,70	489 ± 33	9,47 ± 0,33	19,3 ± 0,8	49,2 ± 5,5
SL 08	11,65 ± 0,91	865 ± 81	4,80 ± 0,86	23,1 ± 0,6	62,3 ± 3,4
SL 09	6,05 ± 0,47	274 ± 20	13,7 ± 0,4	4,4 ± 0,2	33,9 ± 3,8
SL 10	14,18 ± 2,08	1069 ± 68	4,32 ± 0,19	9,9 ± 0,3	96,8 ± 8,3
SL 11	4,07 ± 0,63	913 ± 58	7,66 ± 0,23	10,4 ± 0,3	74,0 ± 6,4
SL 12	8,93 ± 1,33	1120 ± 71	4,94 ± 0,21	14,0 ± 0,5	121 ± 10
SL 13	5,71 ± 0,86	977 ± 62	6,76 ± 0,22	9,6 ± 0,3	102 ± 9
SL 14	5,41 ± 0,81	1007 ± 65	2,23 ± 0,16	2,7 ± 0,1	222 ± 19
SL 15	11,73 ± 1,72	2055 ± 126	7,18 ± 0,22	57,4 ± 1,8	223 ± 19
UCC		668	1,60	11,6	35,0
NASC		636		25,7	124,5

TABELA 4.11 - Continuação

	Cs	Fe(%)	Hf	K(%)	Na
SL 01	8,1 ± 0,6	3,72 ± 0,17	16,41 ± 1,34	2,09 ± 0,15	478 ± 12
SL 02	10,3 ± 0,8	5,81 ± 0,18	13,44 ± 0,72	2,78 ± 0,23	449 ± 23
SL 03	8,2 ± 0,4	5,61 ± 0,09	10,44 ± 0,46	nd	345 ± 48
SL 04	< 0,9	12,63 ± 0,21	3,74 ± 0,17	nd	< 419
SL 05	6,1 ± 0,3	3,89 ± 0,07	8,76 ± 0,39	nd	1118 ± 113
SL 06	8,1 ± 0,6	4,26 ± 0,13	17,33 ± 0,92	2,17 ± 0,15	447 ± 11
SL 07	6,7 ± 0,5	5,01 ± 0,16	13,17 ± 0,70	1,71 ± 0,15	531 ± 15
SL 08	12,8 ± 0,6	4,66 ± 0,08	17,62 ± 1,08	2,48 ± 1,24	727 ± 52
SL 09	7,8 ± 0,6	3,20 ± 0,10	14,88 ± 0,79	0,82 ± 0,10	287 ± 10
SL 10	6,0 ± 0,8	4,55 ± 0,02	18,32 ± 0,56	2,45 ± 0,17	385 ± 11
SL 11	11,4 ± 1,5	6,14 ± 0,02	13,94 ± 0,43	1,78 ± 0,12	409 ± 7
SL 12	23,2 ± 3,1	6,71 ± 0,02	17,95 ± 0,55	2,89 ± 0,19	563 ± 11
SL 13	24,9 ± 3,3	5,63 ± 0,02	10,09 ± 0,31	2,97 ± 0,17	589 ± 8
SL 14	7,1 ± 1,0	8,07 ± 0,03	11,66 ± 0,36	3,02 ± 0,17	2581 ± 16
SL 15	2,3 ± 0,4	11,91 ± 0,04	12,96 ± 0,40	2,42 ± 0,14	389 ± 8
UCC			5,8		
NASC	5,16		6,30		

nd: não determinado

TABELA 4.11 - Continuação

	Rb	Sb	Ta	Zn	Zr
SL 01	109 ± 6	2,29 ± 0,28	9,84 ± 1,62	77,2 ± 3,4	284 ± 35
SL 02	157 ± 9	1,34 ± 0,18	7,55 ± 0,79	95,8 ± 3,1	402 ± 38
SL 03	78 ± 5	1,21 ± 0,14	3,24 ± 0,37	77,1 ± 2,5	132 ± 29
SL 04	< 15	1,42 ± 0,18	0,81 ± 0,14	163,1 ± 6,9	342 ± 93
SL 05	112 ± 7	6,29 ± 0,62	5,31 ± 0,62	58,6 ± 2,2	< 87,2
SL 06	168 ± 9	1,11 ± 0,14	12,36 ± 1,25	109,8 ± 4,7	229 ± 23
SL 07	95 ± 6	1,15 ± 0,15	7,00 ± 0,73	125,9 ± 5,4	209 ± 21
SL 08	134 ± 8	2,58 ± 0,24	15,50 ± 1,78	104,0 ± 5,4	204 ± 58
SL 09	68 ± 4	1,30 ± 0,16	3,46 ± 0,35	65,5 ± 2,9	245 ± 23
SL 10	94 ± 9	1,87 ± 0,23	16,04 ± 2,22	13,9 ± 1,5	326 ± 47
SL 11	241 ± 29	1,12 ± 0,14	5,93 ± 0,83	9,2 ± 1,0	335 ± 47
SL 12	167 ± 16	1,63 ± 0,21	16,02 ± 2,22	< 1,3	304 ± 45
SL 13	166 ± 16	1,33 ± 0,17	3,84 ± 0,54	7,9 ± 0,9	204 ± 34
SL 14	151 ± 15	0,91 ± 0,12	9,30 ± 1,30	< 1,3	321 ± 48
SL 15	55 ± 6	1,63 ± 0,21	2,70 ± 0,38	25,0 ± 2,7	490 ± 68
UCC	110,0		1,50	52,0	237,0
NASC	125,0				200,0

Comparando-se os valores encontrados para as concentrações de atividade no solo com os valores médios da superfície terrestre (UNSCEAR,

2000), encontramos para ^{238}U e ^{232}Th valores de concentrações até 7 vezes o valor médio na crosta terrestre. Os ETRs apresentaram concentrações até 7 vezes superior à UCC e NASC e dos elementos traço analisados, ressalta-se Ta com concentrações 10 vezes superiores à média da crosta.

Foi verificada uma anomalia na amostra de solo 02 que apresentou uma relação entre as concentrações de Ce e La diferente dos demais (TAB. 4.10). Em geral, observou-se que as concentrações de Ce excedem às de La excetuando-se para a amostra de solo 02. Este comportamento permanece inalterado nas amostras de perfil de solo, cujos resultados serão apresentados adiante.

Para visualizar a comportamento de enriquecimento nas concentrações dos elementos encontrados nas amostras de solo em relação aos valores médios da crosta terrestre, nas FIG. 4.9, FIG. 4.10, FIG. 4.11 e FIG. 4.12 são apresentadas as concentrações normalizadas com a média para a crosta terrestre. Os dados estão apresentados em ordem decrescente de concentrações. Percebe-se que a distribuição das concentrações dos radionuclídeos (FIG. 4.9) é semelhante à distribuição das concentrações dos elementos Hf e Ta (FIG. 4.12) Para os ETRs (FIG. 4.10 e FIG. 4.11) verifica-se uma distribuição diferente dos radionuclídeos mostrando a influência da matriz solo.

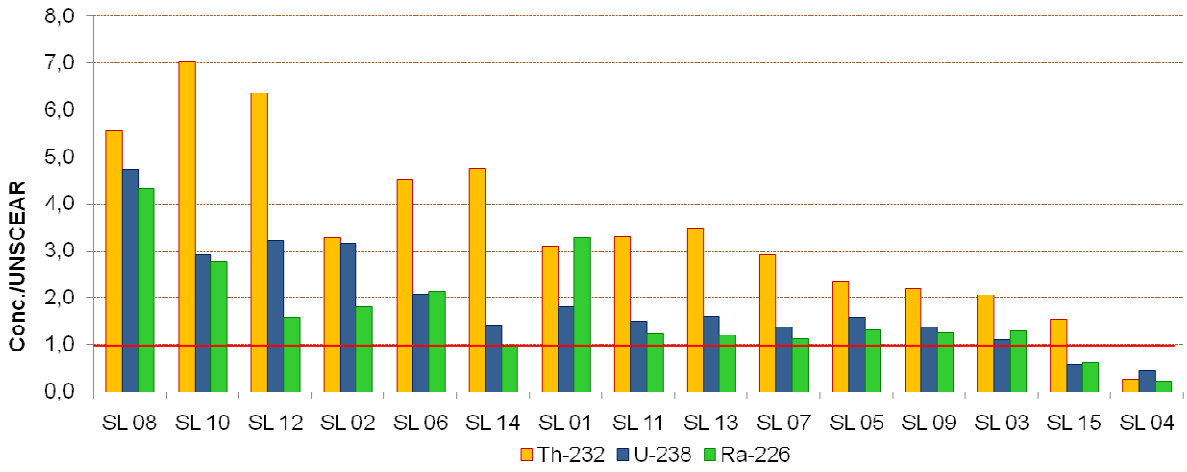


FIGURA 4.9 – Gráfico das concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra e ^{232}Th normalizadas pela média na crosta terrestre para as amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus.

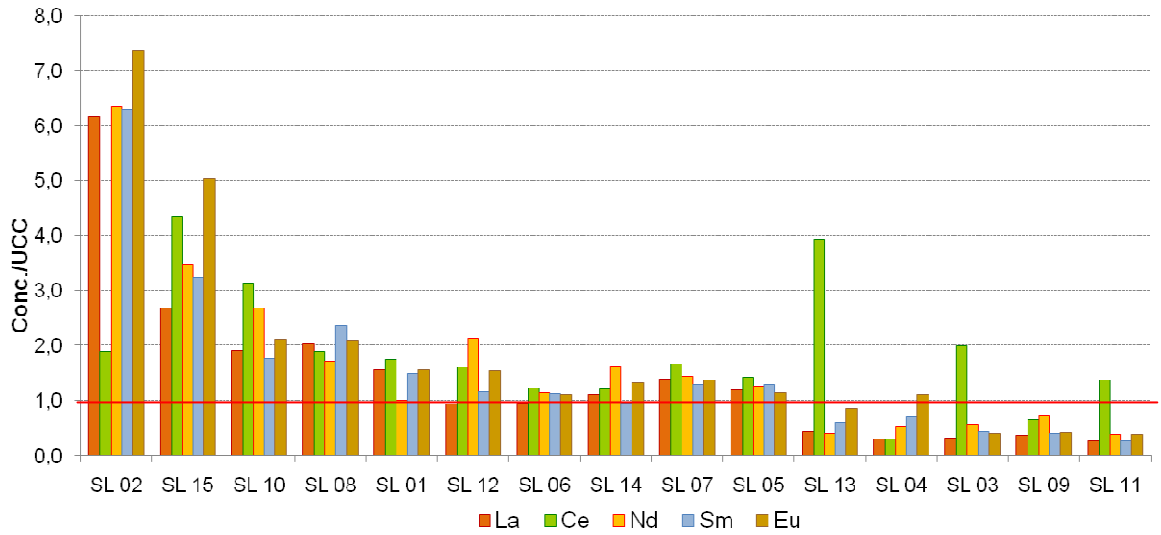


FIGURA 4.10 – Gráfico das concentrações dos ETRs La, Ce, Nd, Sm, Eu e Sc normalizadas pela média na crosta terrestre para as amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus.

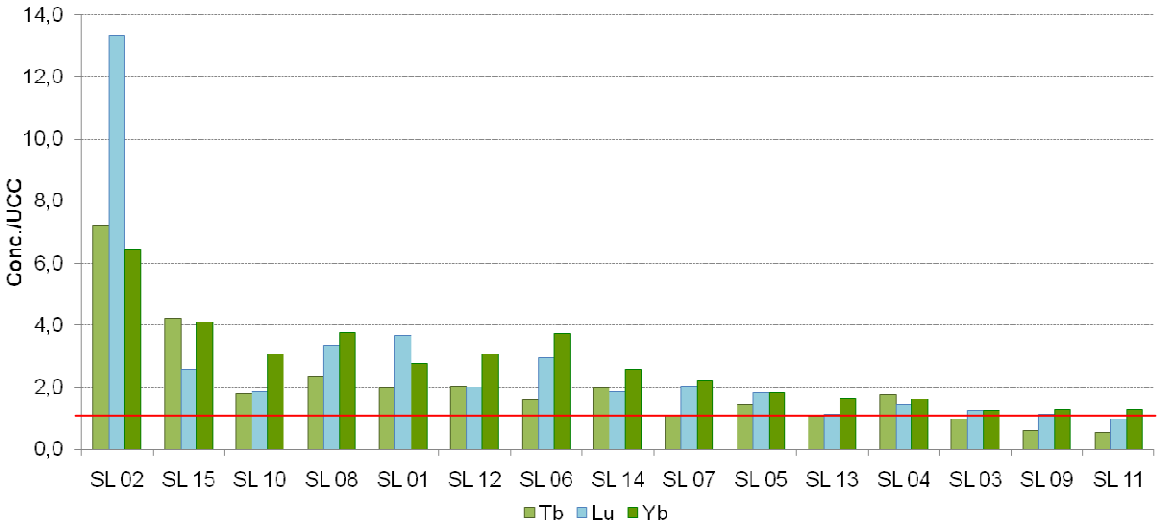


FIGURA 4.11 – Gráfico das concentrações de Tb, Lu, Yb, normalizadas pela média na crosta terrestre para as amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus.

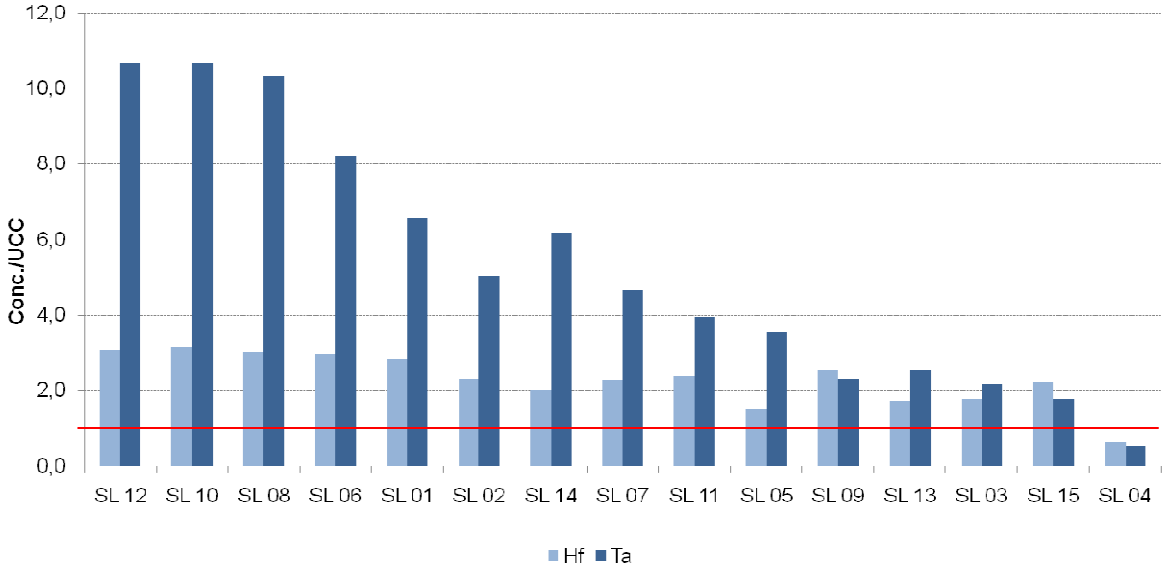


FIGURA 4.12 – Gráfico das concentrações de Ta e Hf, normalizadas pela média na crosta terrestre para as amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus.

Na TAB.4.12, apresenta-se a análise dos fatores principais nas amostras de solo da região de Pirapora do Bom Jesus. Foram extraídos quatro fatores com rotação Varimax normalizado, representando 89,4% da variância total. São assinalados em negrito os resultados que indicam os valores em módulo maiores que 0,7. Observa-se no primeiro grupo as relações entre Nb, Hf, Ta, Mg, Ca e os radionuclídeos estudados. Os resultados no fator 1 remetem às características da composição do resíduo. No fator 2 estão relacionados os ETRs, excetuando-se o Ce. Os fatores 3 e 4 não apresentam relevância significativa para o presente estudo.

Na FIG. 4.13 é apresentado um dendrograma das concentrações de atividade normalizadas dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra nas amostras de solo superficial em função dos pontos de amostragem. Verifica-se a formação de 3 grupos denominados A, B e C. O grupo C formado pelos pontos de coleta 01, 08 e 10 representa amostras com contaminações mais significativas e o grupo B formado pelos pontos de coleta 2, 6 e 12, com contaminações menos significativas. No grupo A evidencia-se um subgrupo formado pelos pontos de coleta 04 e 15 que se localizam mais afastados da instalação e na direção de menor incidência de ventos (item 3.2). O ponto 04 também se encontra isolado por uma barreira física devido à topografia do local. Esses dois pontos podem ser considerados a radiação de fundo da região.

TABELA 4.12 – Análise dos fatores principais nas amostras de solo

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
As	0,5	0,6	-0,2	0,5
Ba	0,4	0,0	**0,8**	-0,1
Br	**-0,8**	-0,4	-0,2	-0,4
Co	0,2	0,0	-0,6	-0,2
Cr	0,1	0,3	0,6	0,3
Cs	0,1	0,1	0,3	**-0,8**
Fe	-0,4	-0,2	0,6	-0,5
Hf	**0,8**	-0,1	0,2	0,4
K	**0,7**	-0,2	0,6	-0,1
Na	0,1	0,4	-0,6	0,5
Rb	-0,2	0,0	0,5	-0,3
Sb	-0,1	-0,1	-0,6	0,1
Ta	**0,9**	0,1	0,1	0,4
Sc	0,1	0,2	**0,9**	0,1
La	0,1	**1,0**	0,0	0,1
Ce	0,5	0,0	0,3	0,5
Nd	-0,1	**1,0**	0,1	0,1
Sm	0,1	**1,0**	0,0	-0,1
Eu	0,1	**1,0**	0,1	0,0
Tb	-0,1	**1,0**	0,0	0,0
Yb	0,3	**0,9**	0,1	-0,1
Lu	0,4	**0,8**	-0,2	-0,4
^{238}U	**0,8**	0,5	0,0	-0,3
^{232}Th	**0,8**	0,1	0,4	0,3
^{226}Ra	**0,9**	0,2	-0,1	0,0
^{228}Ra	**0,9**	0,1	-0,2	0,0
^{210}Pb	**0,9**	0,2	-0,2	0,2
SiO_2	-0,2	-0,2	0,3	**0,8**
Al_2O_3	-0,4	0,1	0,1	**-0,7**
MnO	0,1	0,0	**-0,8**	0,0
MgO	**0,7**	0,3	-0,6	-0,4
CaO	**0,8**	0,0	-0,3	-0,4
Na_2O	0,0	0,3	0,5	**0,7**
K_2O	-0,1	0,6	**-0,8**	-0,2
TiO_2	**-0,7**	-0,2	0,4	-0,4
P_2O_5	0,4	0,0	-0,1	**0,7**
Loi	**0,8**	-0,5	0,1	0,1
Expl.Var	10,4	8,6	6,7	5,4
Prp.Totl	0,3	0,2	0,2	0,1

	Eigenval	% total Variance	Cumul. Eigenval	Cumul. %
1	12,4	33,5	12,4	33,5
2	7,6	20,5	20,0	54,0
3	6,4	17,2	26,3	71,2
4	4,8	12,9	31,1	84,0

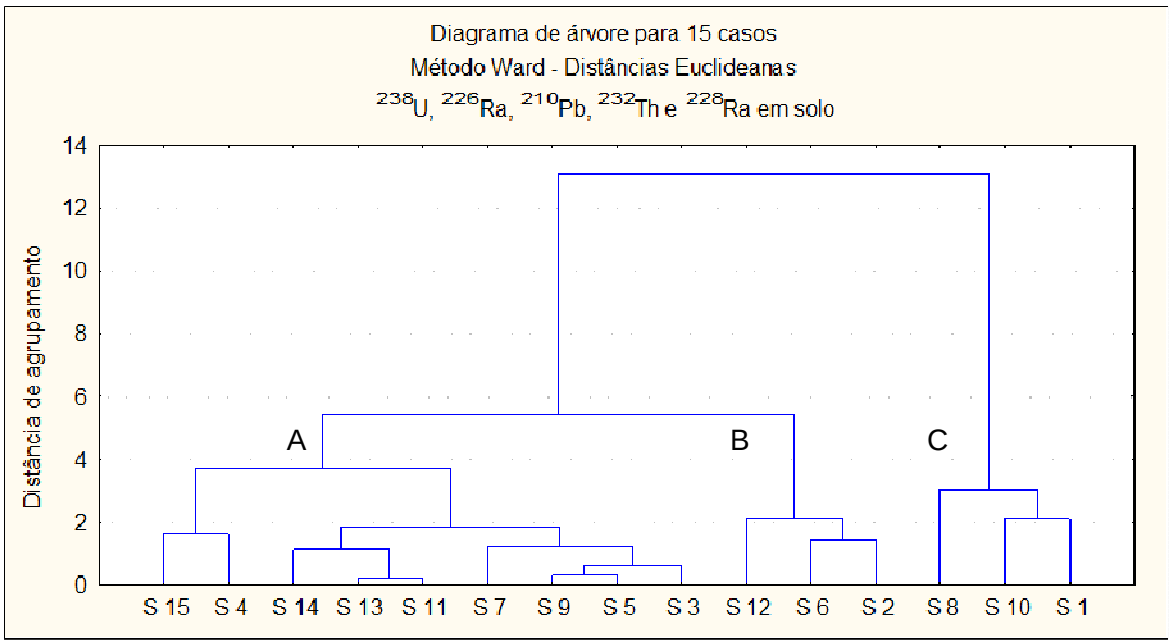


Figura 4.13 – Dendrograma das concentrações de atividade dos radionuclídeos nas amostras de liquens de Pirapora do Bom Jesus em função dos pontos de amostragem.

Pode-se concluir que as amostras de solo analisadas apresentam evidências de contaminação pelos radionuclídeos naturais, Hf e Ta e, em menor escala, pelos ETRs. Esta assinatura, entretanto, não é tão evidente quanto a apresentada pelos liquens.

4.1.4 Caracterização do perfil de solo

Foi coletada uma amostra de perfil de solo no ponto 02, considerado contaminado, segundo o procedimento de coleta descrito no item 3.2, para se analisar o comportamento dos elementos contaminantes com a profundidade. Na TAB. 4.13 são apresentados os resultados das concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra. Na TAB. 4.14 e TAB. 4.15 são apresentadas as concentrações dos ETRs e elementos traço, respectivamente, onde P0, P5,..., P100 indica a profundidade (em cm) do início de cada fatia. Pode-se observar no dendrograma correspondente às concentrações dos elementos em função da profundidade (FIG 4.14), a formação de dois grupos: um com amostras coletadas até 18 cm e o segundo com o restante do perfil. As

camadas mais superficiais apresentam a influência das contaminações atmosféricas devidas à instalação. A contaminação das camadas iniciais do solo pelos radionuclídeos, Hf e Ta é ilustrada na FIG. 4.15.

TABELA 4.13 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) nas amostras do perfil de solo.

	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra
P 0	110 ± 24	76 ± 2	83 ± 4	99 ± 8	85 ± 3
P 5	99 ± 23	63 ± 2	48 ± 3	81 ± 6	69 ± 3
P 9	80 ± 15	62 ± 2	39 ± 2	76 ± 6	62 ± 3
P 16	75 ± 15	61 ± 2	46 ± 3	70 ± 6	57 ± 2
P 28	72 ± 14	58 ± 2	55 ± 3	67 ± 5	51 ± 2
P 40	64 ± 14	52 ± 1	34 ± 2	70 ± 6	54 ± 2
P 80	89 ± 22	57 ± 1	38 ± 2	67 ± 5	55 ± 2
P 90	82 ± 13	69 ± 2	48 ± 3	62 ± 3	53 ± 2
P 100	78 ± 12	68 ± 2	43 ± 3	61 ± 3	54 ± 2

TABELA 4.14 – Concentração dos elementos terras raras em mg kg^{-1} nas amostras do perfil de solo.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu
P 0	199 ± 7	125 ± 10	164 ± 34	29,5 ± 1,5	7,0 ± 0,5
P 5	191 ± 7	119 ± 9	175 ± 37	29,0 ± 1,5	6,5 ± 0,5
P 9	189 ± 6	133 ± 10	169 ± 35	28,7 ± 1,5	6,5 ± 0,5
P 16	200 ± 7	136 ± 11	177 ± 37	29,7 ± 1,5	6,6 ± 0,5
P 28	208 ± 7	120 ± 9	203 ± 44	30,7 ± 1,6	7,2 ± 0,5
P 40	209 ± 7	111 ± 9	203 ± 44	31,7 ± 1,6	7,4 ± 0,6
P 80	242 ± 8	135 ± 11	229 ± 48	31,5 ± 1,6	8,5 ± 0,7
P 90	233 ± 1	127 ± 6	173 ± 10	36,5 ± 0,8	8,2 ± 0,6
P 100	217 ± 1	120 ± 5	160 ± 10	31,8 ± 0,7	7,2 ± 0,5

TABELA 4.14 – Continuação

	Tb	Lu	Yb	Sc
P 0	3,60 ± 0,60	3,60 ± 0,60	9,66 ± 0,73	18,6 ± 0,6
P 5	4,32 ± 1,10	4,32 ± 1,10	8,32 ± 0,75	19,0 ± 0,6
P 9	3,86 ± 0,99	3,86 ± 0,99	8,18 ± 0,74	19,2 ± 0,6
P 16	4,23 ± 1,08	4,23 ± 1,08	8,29 ± 0,75	19,8 ± 0,6
P 28	4,51 ± 1,15	4,51 ± 1,15	8,82 ± 0,81	20,4 ± 0,6
P 40	4,52 ± 1,15	4,52 ± 1,15	9,29 ± 0,85	20,7 ± 0,6
P 80	5,22 ± 1,34	5,22 ± 1,34	10,01 ± 0,91	20,7 ± 0,6
P 90	4,30 ± 0,54	4,30 ± 0,54	9,91 ± 0,82	18,9 ± 0,5
P 100	3,57 ± 0,45	3,57 ± 0,45	8,41 ± 0,70	18,9 ± 0,5

TABELA 4.15 – Concentração dos elementos traço em mg kg^{-1} nas amostras do perfil de solo.

	As	Ba	Br	Co	Cr
P 0	6,54 ± 0,63	825 ± 53	6,90 ± 0,33	13,5 ± 0,6	76,7 ± 8,5
P 5	6,22 ± 0,56	636 ± 74	4,77 ± 0,28	14,5 ± 0,7	71,6 ± 8,1
P 9	5,12 ± 0,56	714 ± 82	4,07 ± 0,29	14,7 ± 0,7	75,7 ± 8,6
P 16	6,54 ± 0,58	685 ± 80	4,13 ± 0,28	16,5 ± 0,7	80,5 ± 9,1
P 28	4,70 ± 0,50	682 ± 80	2,69 ± 0,28	11,6 ± 0,5	80,8 ± 9,1
P 40	5,78 ± 0,59	813 ± 93	2,64 ± 0,28	11,8 ± 0,5	85,5 ± 9,7
P 80	6,20 ± 0,52	756 ± 87	1,80 ± 0,24	17,6 ± 0,8	77,4 ± 8,8
P 90	6,01 ± 0,65	850 ± 45	2,19 ± 0,16	15,0 ± 0,6	75,1 ± 5,7
P 100	5,60 ± 0,60	832 ± 44	1,94 ± 0,15	11,5 ± 0,5	72,1 ± 5,4

TABELA 4.15 – Continuação.

	Cs	Fe(%)	Hf	K(%)	Na
P 0	10,27 ± 0,82	5,81 ± 0,18	13,44 ± 0,72	2,78 ± 0,23	449 ± 23
P 5	11,79 ± 1,01	5,93 ± 0,19	8,32 ± 0,51	4,00 ± 0,32	418 ± 17
P 9	11,17 ± 0,96	6,02 ± 0,19	8,23 ± 0,50	3,43 ± 0,30	325 ± 18
P 16	11,99 ± 1,03	6,00 ± 0,19	7,90 ± 0,48	3,40 ± 0,29	450 ± 20
P 28	13,39 ± 1,15	6,14 ± 0,20	7,16 ± 0,43	4,69 ± 0,39	488 ± 24
P 40	11,77 ± 1,01	6,24 ± 0,20	6,42 ± 0,39	3,73 ± 0,32	517 ± 27
P 80	12,69 ± 1,07	6,43 ± 0,21	7,23 ± 0,44	4,35 ± 0,31	475 ± 14
P 90	10,70 ± 1,16	4,59 ± 0,02	7,08 ± 0,24	2,91 ± 0,16	440 ± 9
P 100	11,00 ± 1,19	4,62 ± 0,02	7,25 ± 0,24	3,32 ± 0,17	523 ± 9

TABELA 4.15 – Continuação.

	Rb	Sb	Ta	Zr
P 0	157 ± 9	1,34 ± 0,18	7,55 ± 0,79	402 ± 38
P 5	157 ± 12	1,39 ± 0,20	5,15 ± 0,84	272 ± 22
P 9	150 ± 11	1,44 ± 0,21	3,44 ± 0,56	255 ± 53
P 16	149 ± 11	1,38 ± 0,20	2,46 ± 0,42	277 ± 47
P 28	163 ± 12	1,05 ± 0,16	2,44 ± 0,41	176 ± 39
P 40	175 ± 13	1,23 ± 0,40	2,36 ± 0,39	146 ± 39
P 80	159 ± 12	1,39 ± 0,20	1,88 ± 0,33	266 ± 56
P 90	150 ± 9	1,07 ± 0,16	1,41 ± 0,22	598 ± 106
P 100	151 ± 9	1,12 ± 0,16	1,28 ± 0,20	525 ± 97

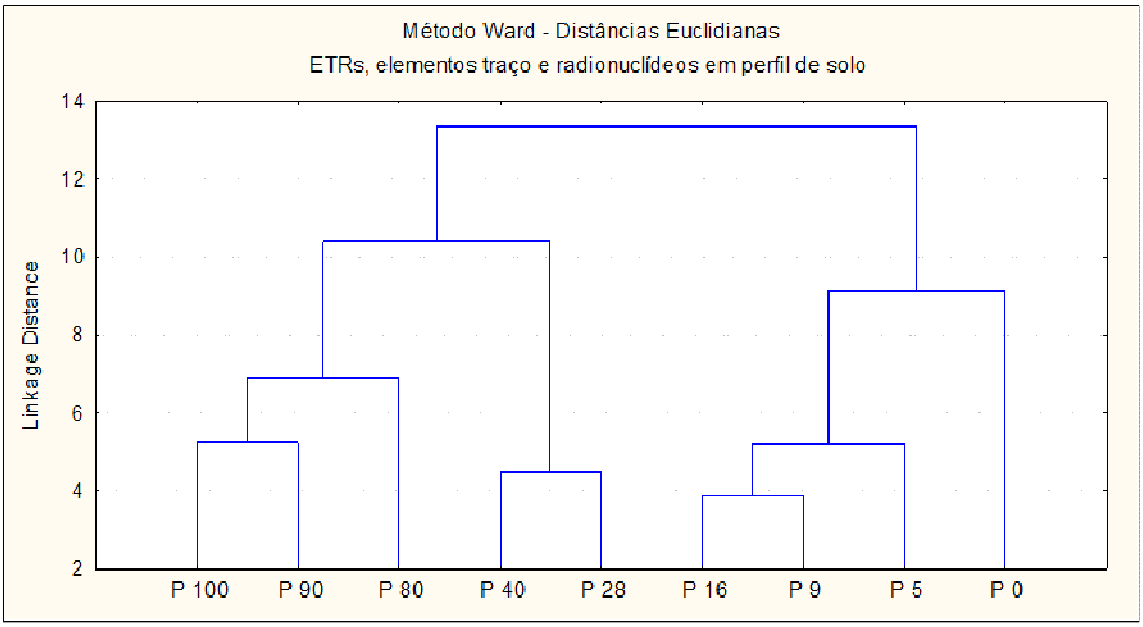


FIGURA 4.14 – Dendrograma das concentrações normalizadas das amostras de perfil de solos de ETRs, elementos traço e radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra.

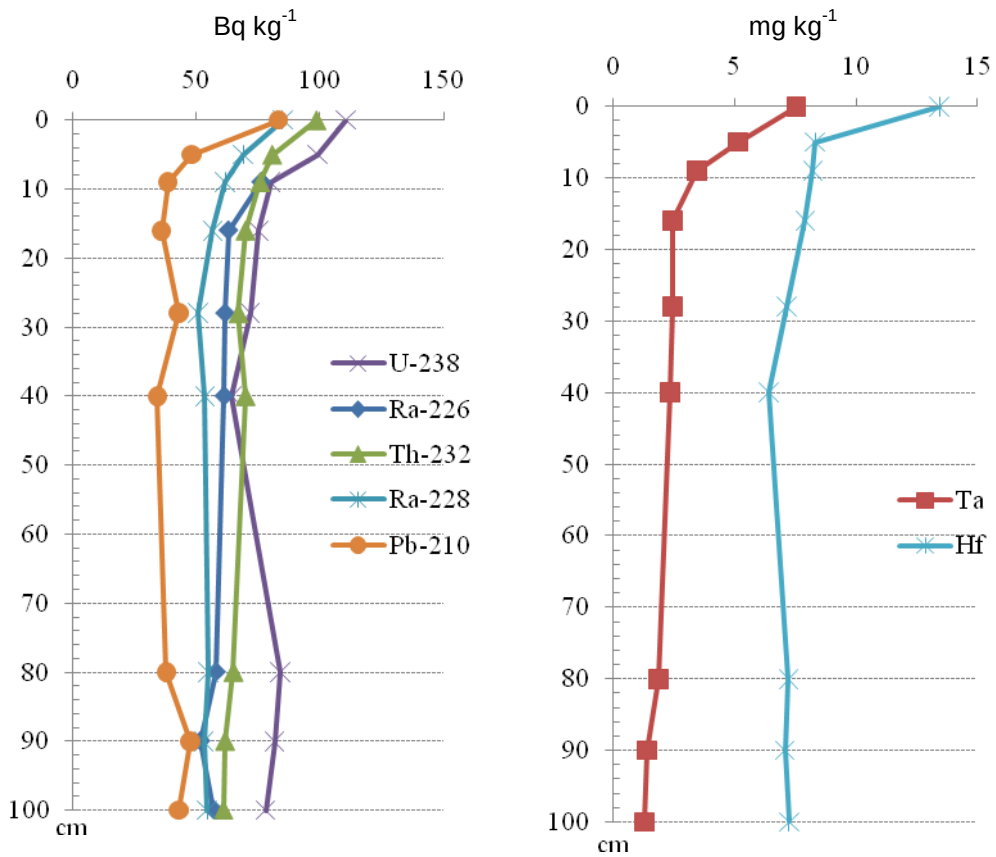


FIGURA 4.15 – Gráfico das concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra em Bq kg^{-1} e das concentrações em mg kg^{-1} de Ta e Hf nas amostras do perfil de solo em função da profundidade.

4.1.5 Razões isotópicas de Pb em amostras de líquen, solo e resíduo.

O estudo das razões isotópicas de Pb é uma ferramenta muito utilizada no estudo das características geológicas de certo local e identificação de fontes poluidoras ambientais. Neste estudo, a análise das razões isotópicas de Pb visou à identificação da assinatura isotópica da contaminação nas matrizes ambientais avaliadas.

As análises foram realizadas em 7 amostras de um perfil de solo (incluindo a amostra de solo superficial) coletadas no ponto 02, considerado contaminado, outras 4 amostras de solo superficial (SL 01, SL 09, SL 10 e SL 11), amostras de liquens coletadas em 4 pontos distintos (LI 02, LI 04, LI 05 e LI 09) e uma amostra de resíduo do processo industrial (RS 3). Os resultados obtidos para as razões isotópica de Pb são apresentadas na TAB. 4.16.

TABELA 4.16 – Razões isotópicas $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ e $^{207}Pb/^{206}Pb$ nas amostras de solo, resíduo e liquens de Pirapora do Bom Jesus.

AMOSTRA	MATERIAL	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$	$^{207}Pb/^{206}Pb$
P0	Solo superfície	20,288 ± 0,007	15,851 ± 0,009	39,519 ± 0,012	1,948 ± 0,003	0,781 ± 0,006
P5	Solo perfil	19,656 ± 0,005	15,752 ± 0,005	39,257 ± 0,005	1,997 ± 0,001	0,801 ± 0,001
P9	Solo perfil	19,094 ± 0,006	15,674 ± 0,007	39,043 ± 0,009	2,045 ± 0,002	0,821 ± 0,004
P16	Solo perfil	18,760 ± 0,004	15,622 ± 0,005	38,783 ± 0,006	2,067 ± 0,002	0,833 ± 0,003
P28	Solo perfil	18,482 ± 0,006	15,591 ± 0,008	38,702 ± 0,011	2,094 ± 0,003	0,844 ± 0,005
P40	Solo perfil	18,428 ± 0,007	15,590 ± 0,008	38,692 ± 0,010	2,100 ± 0,002	0,846 ± 0,004
P80	Solo perfil	18,384 ± 0,008	15,589 ± 0,008	38,686 ± 0,008	2,104 ± 0,002	0,848 ± 0,001
SL 01	Solo superfície	19,643 ± 0,011	15,771 ± 0,011	38,900 ± 0,011	1,980 ± 0,003	0,803 ± 0,004
SL 09	Solo superfície	19,423 ± 0,008	15,733 ± 0,007	38,877 ± 0,008	2,002 ± 0,002	0,810 ± 0,002
SL 10	Solo superfície	21,672 ± 0,006	16,052 ± 0,006	40,275 ± 0,006	1,858 ± 0,001	0,741 ± 0,001
SL 11	Solo superfície	20,422 ± 0,025	15,901 ± 0,029	39,499 ± 0,034	1,934 ± 0,009	0,779 ± 0,014
LI 02	Líquen	22,921 ± 0,008	16,284 ± 0,012	40,731 ± 0,015	1,777 ± 0,004	0,710 ± 0,007
LI 02B	Líquen	22,817 ± 0,006	16,194 ± 0,008	40,402 ± 0,011	1,771 ± 0,003	0,710 ± 0,006
LI 05	Líquen	22,567 ± 0,014	16,271 ± 0,018	40,586 ± 0,023	1,798 ± 0,006	0,721 ± 0,011
LI 04	Líquen	21,547 ± 0,008	16,050 ± 0,009	39,833 ± 0,010	0,745 ± 0,002	1,849 ± 0,003
LI 04B	Líquen	21,479 ± 0,028	16,044 ± 0,029	39,797 ± 0,029	0,747 ± 0,003	1,853 ± 0,003
LI 09	Líquen	22,296 ± 0,004	16,157 ± 0,004	40,165 ± 0,005	0,725 ± 0,001	1,801 ± 0,002
RS 3	Resíduo	24,520 ± 0,005	16,393 ± 0,006	42,213 ± 0,007	1,722 ± 0,002	0,669 ± 0,003

A relação entre as razões isotópicas $^{208}Pb/^{206}Pb$ e $^{207}Pb/^{206}Pb$ para as amostras de perfil de solo, solo superficial, liquens e resíduo é apresentada na FIG. 4.16. As amostras de liquens analisadas por este método representam pontos contaminados e sem contaminação.

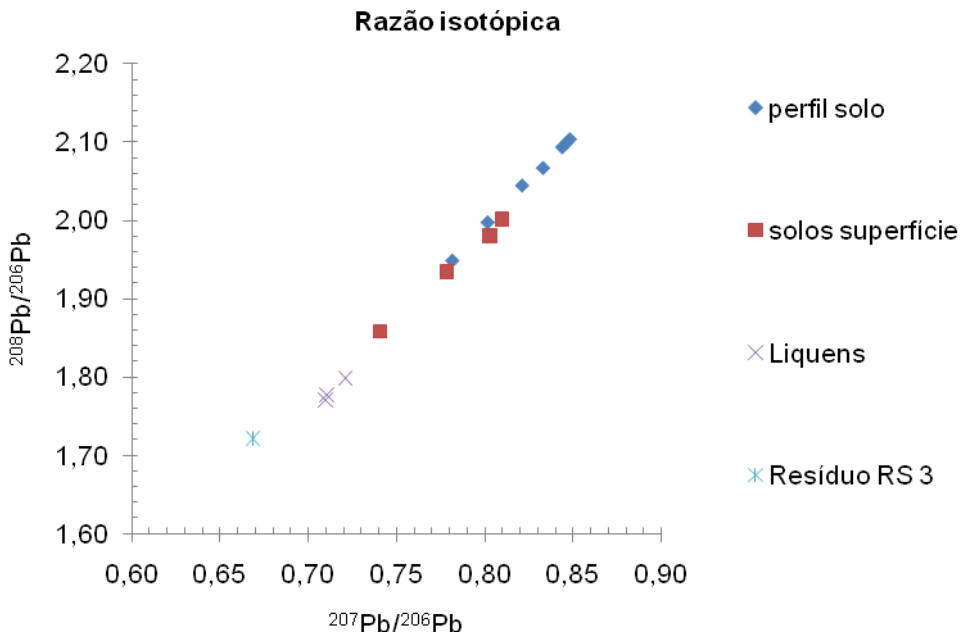


FIGURA 4.16 - Razão isotópica $^{207}Pb/^{206}Pb$ e $^{208}Pb/^{206}Pb$ para amostras de solo, perfil de solo, rejeito e liquens

As FIG. 4.17 e FIG. 4.18 relacionam as razões isotópicas entre $^{206}Pb/^{204}Pb$ e $^{208}Pb/^{204}Pb$ e entre $^{206}Pb/^{204}Pb$ e $^{207}Pb/^{204}Pb$ respectivamente comprovam a contaminação ambiental. As amostras de liquens apresentam razões isotópicas com a assinatura do resíduo e distante das amostras de perfil de solo mais profundas, que refletem o *background* do solo.

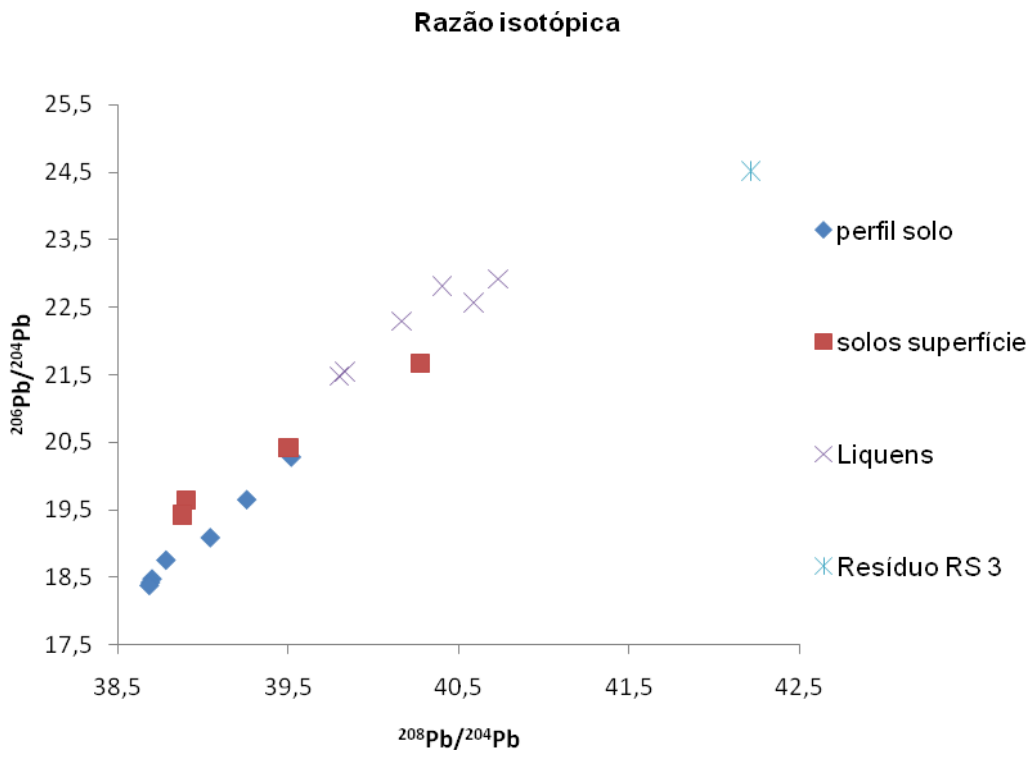


FIGURA 4.17 - Razão isotópica $^{206}Pb/^{204}Pb$ e $^{208}Pb/^{204}Pb$ para amostras de solo, perfil de solo, rejeito e liquens.

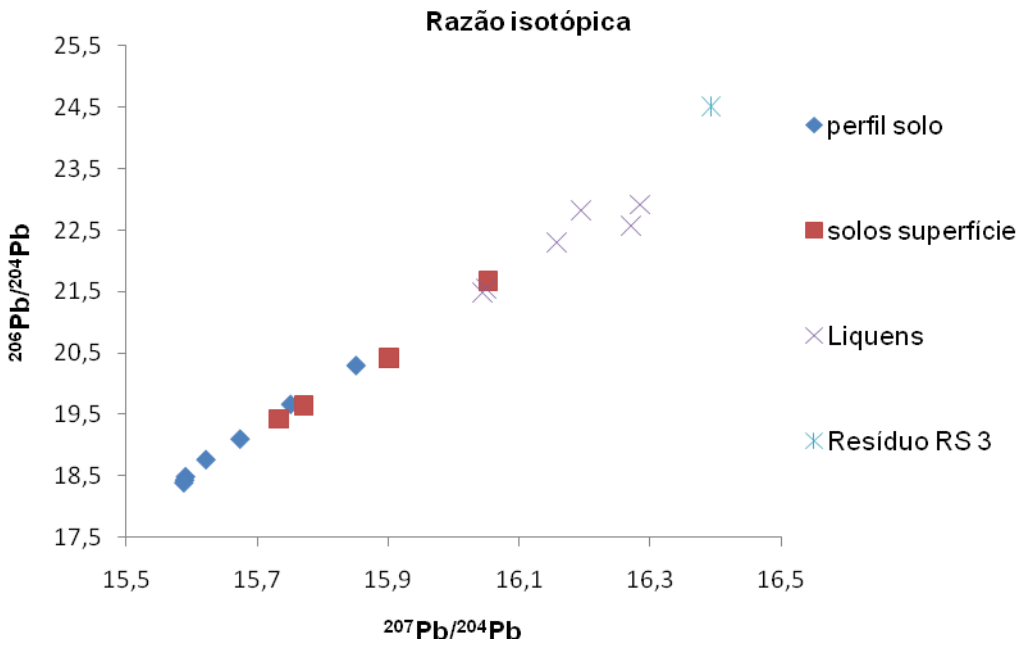


FIGURA 4.18 - Razão isotópica $^{206}Pb/^{204}Pb$ e $^{207}Pb/^{204}Pb$ para amostras de solo, perfil de solo, rejeito e liquens.

4.2 Região de Cubatão

As amostras de liquens coletados na região de Cubatão, nas vizinhanças das indústrias de fertilizantes fosfatados, foram submetidas ao processo de limpeza descrito no item 3.2.

Para as determinações das concentrações dos elementos terras raras, dos elementos traço e as concentrações de atividade de ^{238}U e ^{232}Th nas amostras de liquens e solo foi realizado o procedimento de análise por ativação com nêutrons descrito no item 3.3.3. Para as determinações das concentrações de atividade de ^{226}Ra, ^{210}Pb e ^{228}Ra foram realizados os procedimentos radioquímicos com posterior contagem alfa e beta total para as amostras de liquens e espectrometria gama passiva para as amostras de solo (item 3.3.2 e 3.3.1) e os resultados são apresentados nas tabelas a seguir. Na TAB. 4.17 são apresentadas as concentrações de atividade, em Bq kg^{-1}, dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra nas amostras de liquens da região de Cubatão.

TABELA 4.17 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) e intervalo nas amostras de liquens da região de Cubatão.

	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra
LIC 01	34 ± 6	nd	nd	27 ± 2	nd
LIC 02	32 ± 6	36 ± 4	924 ± 65	12 ± 1	312 ± 13
LIC 03	nd	nd	nd	2,1 ± 0,2	nd
LIC 04	53 ± 9	34 ± 3	1542 ± 160	23 ± 2	505 ± 41
LIC 05	42 ± 7	36 ± 6	1406 ± 171	18 ± 2	389 ± 15
LIC 06	94 ± 17	65 ± 9	2779 ± 261	20 ± 2	465 ± 15
LIC 07	9,8 ± 3,4	nd	nd	12 ± 1	nd
LIC 08	1,9 ± 0,7	17 ± 3	918 ± 137	1,1 ± 0,1	522 ± 60
LIC 09	1,8 ± 0,9	26 ± 3	1892 ± 194	2,1 ± 0,2	819 ± 82
LIC 10	5,1 ± 1,3	21 ± 3	1306 ± 220	3,7 ± 0,3	443 ± 21
intervalo	1,8 - 94	17 - 65	918 - 2779	1,1 - 27	312 - 819

Observa-se nos dados da TAB 4.17, que os valores das concentrações em atividade de ^{210}Pb são relativamente altos comparados com os valores dos demais radionuclídeos relatados na mesma tabela. Explica-se o fato pela deposição a seco ou devido às chuvas do ^{210}Pb formado pelo decaimento do ^{222}Rn que emana das pilhas de fosfogesso ou é liberado pelas chaminés das indústrias do local. Para os demais radionuclídeos, as concentrações variaram de valores considerados como background para os liquens até valores indicativos de contaminação, porém não tão evidentes como os encontrados na região de Pirapora de Bom Jesus. Este fato era esperado, pois a pilha de resíduos TENORM de Pirapora do Bom Jesus apresenta concentrações dos radionuclídeos naturais 100 vezes maiores do que pilha de resíduos TENORM de Cubatão.

As concentrações dos elementos terras raras obtidas nas amostras de liquens na região de Cubatão são apresentadas na TAB. 4.18.

As concentrações dos elementos traço nas amostras de liquens da mesma região são apresentadas na TAB. 4.19. O mesmo comportamento descrito para os ETRs foi verificado nas análises das concentrações dos elementos-traço Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Sb e Ta.

TABELA 4.18 – Concentração dos ETR, em mg kg^{-1} e intervalo, em amostra de liquens na região de Cubatão.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu
LIC 01	35 ± 1,3	74 ± 6	27 ± 3	4,5 ± 0,2	1,00 ± 0,08
LIC 02	23 ± 0,8	42 ± 3	16 ± 2	3,7 ± 0,2	0,70 ± 0,06
LIC 03	6,4 ± 0,2	10 ± 1	2,9 ± 0,6	0,74 ± 0,04	0,18 ± 0,02
LIC 04	38 ± 1,4	69 ± 5	27 ± 3	5,6 ± 0,3	1,05 ± 0,08
LIC 05	28 ± 1,0	53 ± 4	22 ± 2	4,5 ± 0,2	0,44 ± 0,05
LIC 06	35 ± 1,3	71 ± 5	25 ± 3	4,8 ± 0,2	1,04 ± 0,08
LIC 07	23 ± 0,8	45 ± 3	12 ± 2	3,0 ± 0,2	0,57 ± 0,05
LIC 08	4,2 ± 0,2	7,5 ± 0,5	3,5 ± 0,4	0,46 ± 0,02	0,13 ± 0,06
LIC 09	5,4 ± 0,2	8,4 ± 0,5	3,5 ± 0,4	0,55 ± 0,03	0,14 ± 0,06
LIC 10	10 ± 0,5	18 ± 1	4,3 ± 0,9	1,2 ± 0,1	0,27 ± 0,12
intervalo	4,2 - 38	7,5 - 74,0	3,5 - 27	0,5 - 5,6	0,13 - 1,05

TABELA 4.18 – Continuação

	Tb	Lu	Yb	Sc	ETR
LIC 01	0,18 ± 0,06	0,15 ± 0,03	1,23 ± 0,13	3,59 ± 0,11	146,1
LIC 02	0,37 ± 0,09	0,12 ± 0,03	0,92 ± 0,10	2,49 ± 0,08	90
LIC 03	< 0,07	0,009 ± 0,003	0,06 ± 0,01	0,26 ± 0,01	20,9
LIC 04	0,48 ± 0,12	0,17 ± 0,04	1,17 ± 0,13	3,49 ± 0,11	147
LIC 05	0,72 ± 0,17	0,12 ± 0,03	0,92 ± 0,10	3,10 ± 0,10	114,0
LIC 06	1,00 ± 0,23	0,14 ± 0,03	1,12 ± 0,12	3,41 ± 0,11	143
LIC 07	0,27 ± 0,07	0,018 ± 0,006	0,17 ± 0,03	1,60 ± 0,05	86,4
LIC 08	< 0,07	0,004 ± 0,001	0,05 ± 0,01	0,11 ± 0,01	16
LIC 09	0,07 ± 0,01	0,010 ± 0,003	0,08 ± 0,01	0,31 ± 0,01	18,4
LIC 10	0,11 ± 0,02	0,018 ± 0,006	0,14 ± 0,02	0,41 ± 0,02	35
intervalo	< 0,07 - 1,00	0,01 - 0,17	0,05 - 1,2	0,11 - 3,59	8,5-135

TABELA 4.19 – Concentração dos elementos em mg kg^{-1} nas amostras de liquens da região de Cubatão

	As	Ba	Br	Co	Cr
LIC 01	5,9 ± 0,7	250 ± 43	31 ± 5	4,2 ± 0,2	52 ± 6
LIC 02	1,8 ± 0,4	211 ± 36	31 ± 5	2,9 ± 0,1	43 ± 5
LIC 03	1,5 ± 0,3	66 ± 12	11 ± 2	0,36 ± 0,02	5,7 ± 0,7
LIC 04	3,8 ± 0,7	262 ± 45	50 ± 8	3,2 ± 0,1	46 ± 5
LIC 05	5,1 ± 0,7	225 ± 39	27 ± 4	2,6 ± 0,1	32 ± 4
LIC 06	10 ± 1	266 ± 46	42 ± 6	4,1 ± 0,2	53 ± 6
LIC 07	2,5 ± 0,7	79 ± 15	20 ± 3	2,0 ± 0,1	34 ± 4
LIC 08	1,63 ± 0,1	23 ± 3	11 ± 2	0,19 ± 0,01	2,0 ± 0,2
LIC 09	2,65 ± 0,2	25 ± 3	14 ± 2	0,52 ± 0,03	6 ± 1
LIC 10	1,96 ± 0,2	39 ± 5	5,5 ± 0,9	0,61 ± 0,03	6,9 ± 0,6

TABELA 4.19 – Continuação.

	Cs	Fe(%)	Hf	Na
LIC 01	3,04 ± 0,27	5,89 ± 0,19	3,33 ± 0,20	139 ± 5
LIC 02	2,44 ± 0,22	4,24 ± 0,14	1,27 ± 0,08	73 ± 3
LIC 03	0,97 ± 0,09	0,46 ± 0,02	0,06 ± 0,01	30 ± 2
LIC 04	5,03 ± 0,43	4,88 ± 0,16	1,54 ± 0,09	109 ± 6
LIC 05	3,15 ± 0,27	3,53 ± 0,12	1,12 ± 0,07	106 ± 6
LIC 06	6,02 ± 0,51	6,48 ± 0,21	1,78 ± 0,11	177 ± 9
LIC 07	2,34 ± 0,21	3,62 ± 0,12	0,88 ± 0,06	61 ± 4
LIC 08	1,65 ± 0,16	0,32 ± 0,01	0,06 ± 0,01	199 ± 9
LIC 09	1,80 ± 0,17	0,77 ± 0,03	0,15 ± 0,01	281 ± 13
LIC 10	0,99 ± 0,10	1,00 ± 0,05	0,31 ± 0,01	409 ± 19

TABELA 4.19 – Continuação.

	Rb	Sb	Ta	Zn
LIC 01	35 ± 3	1,04 ± 0,10	0,96 ± 0,14	314 ± 15
LIC 02	20 ± 2	0,81 ± 0,08	0,29 ± 0,05	86 ± 4
LIC 03	14 ± 1	0,22 ± 0,02	0,03 ± 0,01	40 ± 2
LIC 04	53 ± 4	1,06 ± 0,10	0,61 ± 0,09	124 ± 6
LIC 05	29 ± 3	2,49 ± 0,23	0,78 ± 0,11	213 ± 10
LIC 06	38 ± 4	1,42 ± 0,13	0,54 ± 0,09	98 ± 5
LIC 07	39 ± 3	0,71 ± 0,07	0,26 ± 0,05	61 ± 3
LIC 08	33 ± 3	0,09 ± 0,01	0,03 ± 0,01	54 ± 3
LIC 09	74 ± 6	0,28 ± 0,03	0,12 ± 0,02	98 ± 6
LIC 10	33 ± 3	0,27 ± 0,03	0,11 ± 0,02	86 ± 5

Foi construído um dendrograma com os valores das concentrações normalizadas para os ETRs e elementos-traço em função dos pontos de amostragem dos liquens. (FIG. 4.19). Percebem-se duas situações distintas: as amostras de liquens LIC 01, LIC 02, LIC 04, LIC 05, LIC 06 e LIC 07, sujeitas às contaminações devido à proximidade da linha férrea, apresentaram concentrações maiores que as demais. Dentre essas, as amostras mais próximas do local onde ocorrem as manobras das locomotivas com os vagões carregados (LIC 01, LIC 04, LIC 05 e LIC 06) apresentaram as mais elevadas concentrações. As amostras LIC 03, LIC 08, LIC 09 e LIC 10, distantes da linha férrea apresentam um comportamento que sugere influência das pilhas de fosfogesso sendo a amostra mais próxima às pilhas, com as maiores concentrações desse grupo (LIC 10). O resultado comprova o comportamento descrito onde verifica-se a formação de dois grupos distintos sendo o grupo A formado pelas amostras de liquens mais afastadas da linha férrea (LIC 03, LIC 08, LIC 09 e LIC 10) e o grupo B formado pelas demais amostras coletadas ao longo da linha de trem e portanto sujeitas a outra contaminações.

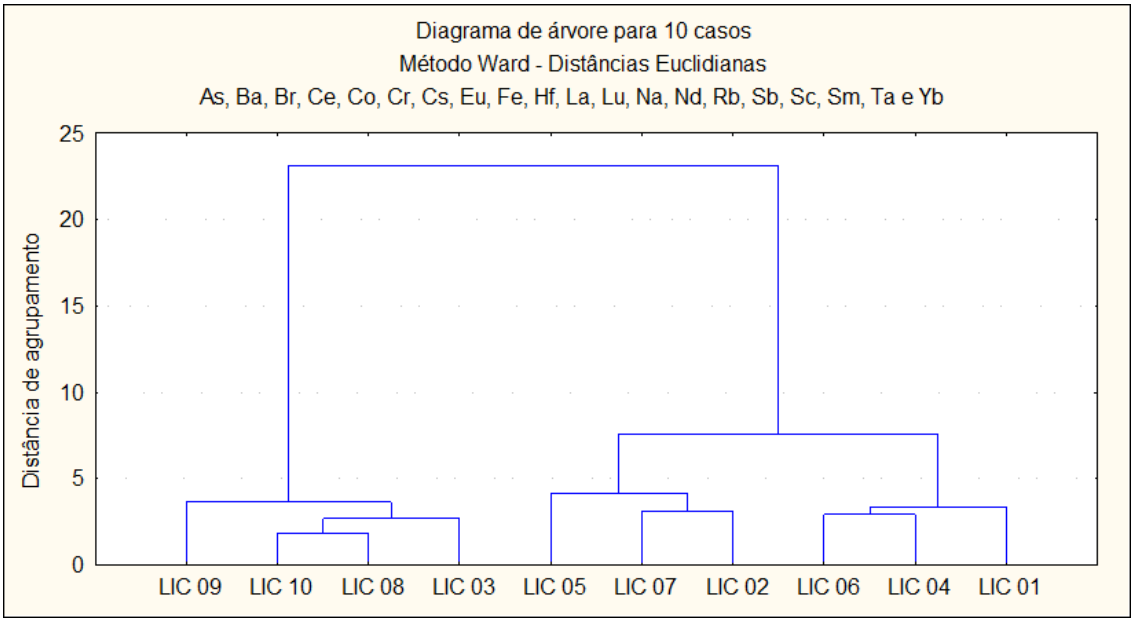


Figura 4.19 – Dendrograma das concentrações dos ETRs e elementos-traço nas amostras de liquens de Cubatão em função dos pontos de amostragem.

Para visualizar a distribuição espacial das concentrações encontradas nas amostras de liquens na região de Cubatão a FIG 4.20 apresenta as isoconcentrações de ^{210}Pb e dos ETRs La, Ce, Nd, Sm, Eu e Lu. A distribuição de ^{210}Pb não evidencia somente a contaminação da pilha de fosfogesso pois sugere outras contribuições. As isoconcentrações dos ETRs indicam claramente a influência da movimentação dos vagões na linha de trem.

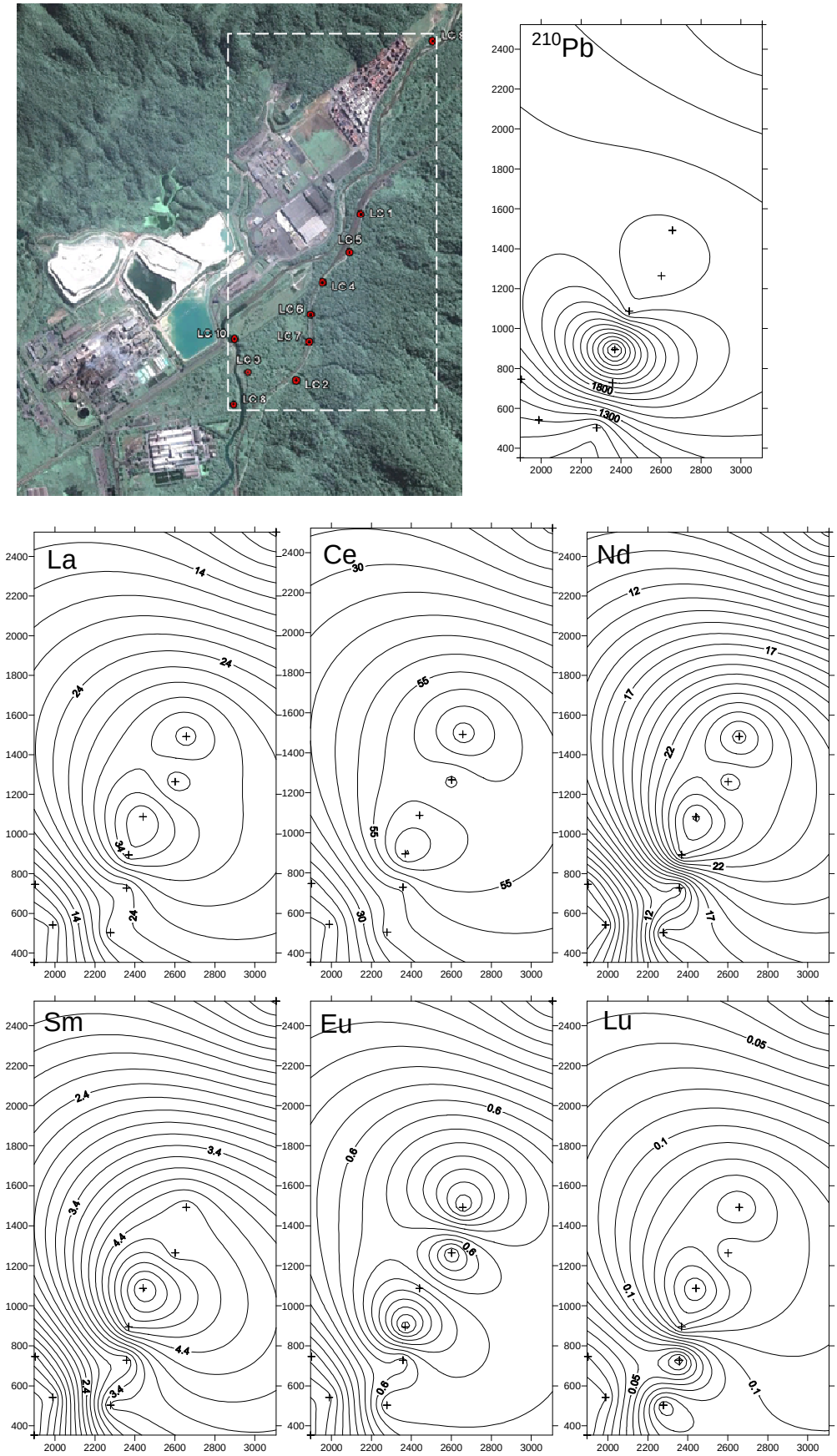


FIGURA 4.20 – Mapa dos pontos de coleta e isoconcentrações de ^{210}Pb e ETRs na região de Cubatão nas proximidades da indústria de fertilizantes fosfatados.

Nas TAB. 4.20, TAB. 4.21 e TAB. 4.22 são apresentadas as concentrações dos radionuclídeos, ETRs e elementos-traço, respectivamente, para as amostras de solo de três pontos de coleta que pudessem representar as contaminações devido à pilha de fosfogesso. No entanto, os resultados encontrados nas amostras de solo não evidenciaram contaminação devido às pilhas de fosfogesso.

TABELA 4.20 – Concentração de atividade (Bq kg^{-1}) nas amostras de solo da região de Cubatão.

	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra
SLC 08	48 ± 9	40 ± 1	75 ± 4	69 ± 5	52 ± 2
SLC 09	49 ± 9	46 ± 1	34 ± 2	88 ± 6	70 ± 3
SLC 10	88 ± 11	65 ± 2	86 ± 4	71 ± 5	69 ± 3

TABELA 4.21 – Concentração dos ETRs em mg kg^{-1} em amostra de solo na região de Cubatão.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu
SLC 08	50 ± 2	99 ± 6	61 ± 5	8,0 ± 0,4	1,5 ± 0,6
SLC 09	52 ± 2	101 ± 6	39 ± 4	8,3 ± 0,4	0,6 ± 0,3
SLC 10	91 ± 4	174 ± 11	72 ± 7	13 ± 1	2,2 ± 0,9

	Tb	Lu	Yb	Sc
SLC 08	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	2,5 ± 0,3	12,6 ± 0,6
SLC 09	0,7 ± 0,1	0,3 ± 0,1	2,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2
SLC 10	1,1 ± 0,2	0,4 ± 0,1	2,8 ± 0,3	6,0 ± 0,3

TABELA 4.22 – Concentração dos elementos em mg kg^{-1} (Fe em %) nas amostras de solo da região de Cubatão

	As	Ba	Br	Co	Cr
SLC 08	9,1 ± 0,8	702 ± 82	11 ± 2	14 ± 1	61 ± 6
SLC 09	1,8 ± 0,2	319 ± 37	0,5 ± 0,1	6,0 ± 0,3	24 ± 2
SLC 10	6,0 ± 0,5	794 ± 92	4,1 ± 0,7	8,6 ± 0,4	82 ± 7

	Cs	Fe(%)	Hf	Na
SLC 08	7,5 ± 0,7	4,8 ± 0,2	9,2 ± 0,3	4006 ± 189
SLC 09	4,9 ± 0,5	1,9 ± 0,1	18 ± 1	4747 ± 224
SLC 10	5,5 ± 0,5	10,6 ± 0,5	6,9 ± 0,2	10489 ± 495

	Rb	Sb	Ta	Zn
SLC 08	174 ± 14,6	0,63 ± 0,07	1,35 ± 0,18	119 ± 7
SLC 09	148 ± 12,4	0,19 ± 0,03	1,29 ± 0,17	49 ± 3
SLC 10	156 ± 13,2	1,4 ± 0,1	1,86 ± 0,25	138 ± 8

4.3 Discussão dos resultados

Comparando-se os intervalos das concentrações em atividade encontradas para os principais radionuclídeos naturais das duas regiões de estudo com as concentrações encontradas em liquens da mesma espécie coletados na Cidade Universitária (USP-SP), por Alencar (2009), e na grande São Paulo, por Saiki et al.(2001, 2007a e 2007b) e Fuga et al.(2007) (TAB 4.23), percebe-se que a assinatura da contaminação ambiental na região de Pirapora do Bom Jesus é evidente principalmente para os radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra e ^{232}Th e ^{228}Ra. As amostras de liquens da região de Cubatão apresentaram as mais elevadas concentrações de ^{210}Pb. A explicação de tal fato deve-se aos descartes atmosféricos de várias indústrias localizadas na região que torna complexa as interpretações dos causadores da contaminação. As concentrações nas amostras de liquens da Cidade Universitária indicam intervalos de concentrações relacionados com a radiação de fundo, considerando a ausência de fontes poluidoras na região. Observa-se que os menores valores de concentração encontrados nas duas regiões de estudo são comparáveis aos resultados obtidos

na Cidade Universitária e podem ser considerados como valores “background” para esta espécie.

TABELA 4.23 – Intervalo de concentração de atividade (em Bq kg^{-1}) dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th, ^{228}Ra nas amostras de liquens de várias procedências.

Região	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra
Pirapora do Bom Jesus	17 - 472	21 - 265	401 – 1461	15 – 574	175 - 535
Cubatão	2 - 94	17 - 65	918 - 2779	1 - 26	312 - 819
Cidade Universitária (1)	2 – 7	13 – 38	315 – 793	4 – 12	200 - 351
Cidade de São Paulo(2)	0,3 – 2,4			0,3 – 7,9	
Santo André (3)	0,8 – 6,0				
Grande SP (4)	0,9 – 5,9				
Grande SP (5)	0,1 – 21,6				

(1) extraído de Alencar et al. (2009)
(2) Saiki et al., 2001
(3) Saiki et al., 2007a
(4) Saiki et al., 2007b
(5) Fuga et al., 2007

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram evidências de que o processo industrial de obtenção de chumbo e estanho metálico, da indústria localizada em Pirapora do Bom Jesus, está impactando o meio ambiente circundante. A contaminação atmosférica é proveniente da emissão das chaminés do processo e da re-suspensão dos resíduos armazenados em pilhas a céu aberto.

As concentrações dos radionuclídeos, ^{238}U, ^{226}Ra, ^{232}Th e ^{228}Ra, dos elementos terras raras e dos elementos traço Ta, Hf e Cr apresentam-se enriquecidas no resíduo em relação à matéria-prima. Concentrações dos radionuclídeos ^{238}U de até 63400 Bq kg^{-1} e de ^{232}Th de até 127500 Bq kg^{-1} foram observadas no resíduo. Para efeito de comparação as concentrações médias mundiais de ^{238}U e ^{232}Th na crosta terrestre são da ordem de 35 Bq kg^{-1} e 30 Bq kg^{-1}, respectivamente (UNSCEAR). As concentrações dos ETRs também se apresentaram elevadas no resíduo em relação à matéria prima, porém os valores encontrados não são muito maiores dos encontrados normalmente no solo.

As concentrações de ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th, ^{228}Ra, ETRs, Hf e Ta determinadas nas amostras de liquens ao redor da indústria de produção de estanho e chumbo metálicos mostram que todos estes elementos se concentram significativamente e, portanto, os liquens fornecem uma assinatura da contaminação atmosférica.

A análise das amostras de solo nos mesmos pontos de coleta de liquens indicou um comportamento similar ao encontrado nos liquens, porém menos evidente devido à complexidade desta matriz. A análise do perfil de solo em um ponto contaminado comprovou a poluição de origem antropogênica para os radionuclídeos estudados e para os elementos Hf e Ta.

As razões isotópicas de chumbo determinadas nas amostras de matéria-prima, resíduos, liquens, solo superficial e perfil de solo indicaram que as amostras de liquens apresentam assinatura semelhante à do resíduo.

Os resultados obtidos nas amostras de liquens da região de Cubatão mostram assinatura somente do radionuclídeo ^{210}Pb, proveniente de todo parque industrial da região.

Conclui-se com este estudo que o líquen da espécie estudada pode ser utilizado como bio-indicador de poluição atmosférica por radionuclídeos em locais impactados por TENORM e por ETRs e elementos traço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, P.; ARIENZO, M.; PUGLIESE, M.; ROCA, V.; VIOLANTE, P. Accumulation history of radionuclides in the lichen *Stereocaulon vesuvianum* from Mt. Vesuvius (south Italy). ***Environmental Pollution*** v. 127, p. 455-461, 2004.

ADAMS, J.A.S.; GASPARINI, P. ***Gamma-ray Spectrometry of Rocks***. Elsevier, New York, 1970.

ALENCAR, M.M.; DAMATTO, S.R.; MAZZILLI, B.P. ***Determination of natural radionuclides in lichen samples of Canoparmelia Texana In: International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2009***, Rio de Janeiro, Brazil, pp. E04e1229, 2009.

ALENCAR, M.M. ***Determinação de isótopos de urânio e tório em amostras de liquens Canoparmelia texana.*** Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Brasil, 2008.

ASLAN, A.; BUDAK, G.; KARABULUT, A. The amounts Fe, Ba, Sr, K, Ca and Ti in some lichens growing in Erzurum province (Turkey). ***Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer***, v. 88, p. 423–431, 2004.

ARMANI, G.; TAVARES, R. ; ROCHA, B. N. A influência das brisas marítima e terrestre na gênese das chuvas no transecto Cubatão-São Paulo (SP). In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 2006, Florianópolis. ***A meteorologia a serviço da sociedade. Florianopolis : Sociedade Brasileira de Meteorologia***, v. 1, 2006.

BODE, P. **Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory**. Delft, Netherlands: Interfaculty Reactor Institute, p. 147, 1996.

BOURLEGAT, F.M. L.; SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P.; FÁVARO, D. I. T. ***Metals concentration in phosphogypsum and phosphate fertilizers produced in Brazil using INAA In: International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2009***, Rio de Janeiro, Brazil, pp., 2009, CD ROM.

CARRERAS, H.A.; WANNAZ, E.D.; PEREZ, C.A.; PIGNATA, M.L. The role of urban air pollutants on the performance of heavy metal accumulation in Usnea amblyoclada. ***Environmental Research***, v. 97, p. 50–57, 2005.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. ***Relatório de valores orientadores para solo e águas subterrânes do estado de São Paulo***. Decisão de diretoria n. 195-2005-E, publicado no Diário Oficial do Estado em dezembro de 2005.

CHIBOWSKI, S.; SOLECKI, J.; BYSTREK, J. The examination of gamma-emitter contamination level of the lichens from eastern and south-eastern Poland, collected in the years 1949–1996 ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 230, n. 1-2, p. 319 – 322, 1998.

CHIARANZELLI, J.; ASPLER, L.; DUNN, C.; COUSENS, B.; OZARKO, D.; POWIS, K. Multi-element and REE composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central barrenlands, Nunavut, Canada. ***Applied Geochemistry,*** v. 16, p. 245-270, 2001.

CNEN – COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. ***"Diretrizes Básicas de Radioproteção".*** Posição regulatória NN 3.01 publicada no Diário Oficial da União (DOU), Janeiro, 2005.

CNEN – COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. ***"Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-industriais".*** Posição regulatória NN 4.01 publicada no Diário Oficial da União (DOU), Janeiro 2005.

COCCARO, D.M.B.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI M.P. Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis. ***Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry***, v. 244, p. 141-145, 2000.

CONAMA, RESOLUÇÃO nº 3, de 28 de junho de 1990 - Publicada no DOU, de 22 de agosto de 1990, Seção 1, p. 15937-15939, 1990.

CONTI, M.E.; CECCHETTI, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. ***Environmental Pollution***, v.114, p. 471-492, 2001.

COSTI, H.T.; BORGES, R.M.K. e DALL'AGNOL, R. 2005. Depósitos de estanho da Mina Pitinga Estado do Amazonas. *In*: O.J. MARINI; E.T. QUEIROZ e B.W. RAMOS (orgs.), ***Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia***. DNPM/ CT-MINERAL/ADIMB, Brasília, p. 391-475.

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

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), ***Anuário Mineral Brasileiro- 2006***, Ministério de Minas e Energia, 2006.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), ***Sumário Mineral 2008***, Ministério de Minas e Energia, 2008.

DI LELLA, L.A.; FRATI, L.; LOPPI, S.; PROTANO, G.; RICCOBONO, F. Environmental distribution of uranium and other trace elements at selected Kosovo sites. ***Chemosphere***, v. 56, p. 861-865, 2004.

DOUCELANCE, R.; MANHÈS, G. Reevaluation of precise lead isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry: comparison with determinations by plasma source mass spectrometry ***Chemical Geology*** v. 176 Ž2001, p. 361–377, 2001.

FREPESP - Federação das Reservas Ecológicas Particulares do Estado de São Paulo, São Paulo, 2007 **Dados RPPN Carbocloro**. Disponível em <http://www.frepesp.org.br/siteASP/dadosRPPNs.asp?cod=22#topo>. Acesso em 12 dez 2009.

FUGA, A.; SAIKI, M.; MARCELLI, M.P.; SALDIVA, P.H.N. Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. ***Environmental Pollution***, v. 151, p. 334-340, 2008.

GARCIA, M.A.A. ***Caracterização radioquímica e impacto radiológico ambiental no processamento de cassiterita para a produção de estanho e chumbo metálicos***. 2009. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Brasil.

GARTY, J.; GALUN, M.; KESSEL, M. Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichen thallus. ***The New Phytologist***, v. 82, p. 159-168, 1979.

GARTY, J. The amounts of heavy metals in some lichens of the Negev Desert. ***Environmental Pollution*** (series B) v. 10, p. 287-300, 1985.

GIORDANO, S.; ADAMO, P.; SORBO, S.; VINGIANI, S. Atmospheric trace metal pollution in the Naples urban area based on results from moss and lichen bags. ***Environmental Pollution***, v. 136, p. 431-442, 2005.

GOLUBEV, A.V.; GOLUBEVA, V.N.; KRILOV, N.G.; KUZNETSOVA, V.F.; MAVRIN, S.V.; ALEINIKOV, A.YU.; HOPPES, W.G.; SURANO, K.A. On monitoring anthropogenic airbone uranium concentrations and $^{235}U/^{238}U$ isotopic ratio by Lichen – bio-indicator technique***.*** ***Journal of Environmental Radioactivity*** v. 84, p. 333-342, 2005.

GROMET, L.P., DYMEK, R.F., HASKIN, L.A., KOROTEV, R.L. The North American shale composite: its compilation, major and trace element characteristics. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, v. 48, p. 2469-2482. 1984.

HEINRICH, G., OSWALD, K., MÜLLER, H.J. Lichens as monitor of radiocesium and radiostrontium in Austria. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v. 45, p. 13-27,.1999.

HOFMANN, W., ATTARPOUR, N., LTNER, H., TÜRK, R. ^{137}Cs concentrations in lichens before and after Chernobyl accident. ***Health Physics,*** v. 64(1), p. 70-73, 1993.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. ***Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials.*** *Safety Report Series N. 49,* Vienna, 2006.
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. ***Estimativas de população.*** http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2009/POP2009_DOU.pdf. Acessado em 02/05/2010.

IYOMASA, WILSON SHOJI, 1995. ***Estudo geotécnico do município de Pirapora do Bom Jesus, SP***, Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho - UNESP, Brasil.

INTERWINNER (release 1st of June 1998) ***Spectroscopy Program*** Family Version 4. 1, 1988.

JERAN, Z., BYRNE, A. R., BATIC, F. Transplanted Epiphytic lichens as biomonitors of air-contamination by natural radionuclides around Ziroski VRH uranium mine, Slovenia. ***Lichenologist,*** v. 27(5), p. 375-385, 1995.

KEITH, L.H.; CRUMMET, W.; DEEGAR, J.P.; LIBBY, R.A.; TAYLOR, J.K.; WENTER, G. Principles of environmental analysis. ***Analytical Chemistry***, v.55 p. 5510-5518, 1983.

LENHARO, S. L. R.,. ***Evolução magmática e modelo metagenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil.*** 1998 Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil.

LOPPI, S.; RICCOBONO, F.; ZHANG, Z.H., SAVIC, S., IVANOV, D., PIRITSOS, S. A. Lichens as biomonitors of uranium in the Balkan Area. ***Environmental Pollution***, v. 125 p. 277–280, 2003.

MAMORÉ Mineração e Metalurgia. ***Plano de Monitoramento Radiológico Ambiental***, relatório interno, p.3, 2005.

MARCELLI, M. P. Fungos liquenizados in: XAVIER FILHO, L.; LEGAZ, M. E.; CORDOBA, C. V.; PEREIRA, E. C. ***Biologia de liquens***, Rio de Janeiro, R.J.: Âmbito Cultural, p.25 -74, 2006.

MAZZILLI, B.; SAUEIA, C.H.R. Radiological implications of using phosphogypsum as a building material in Brazil. ***Rad. Prot. Dosim***, v.86(1), p. 63-67, 1999.

MAZZILLI, B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.H.R.; NISTI, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v. 49(1), p.113-122, 2000.

MINUZZI, ORLANDO R. R., BASTOS NETO, ARTHUR C., FORMOSO, MILTON L. L., ANDRADE, SANDRA, JANASI, VALCIR A., FLORES, JUAN A. Rare earth element and ytrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga Mine (Amazon, Brazil), ***Anais da Academia Brasileira de Ciências*** v. 80(4) p. 719 – 733, 2008.

MOTA FILHO, F. O.; PEREIRA, E. C.; Influência de poluentes atmosféricos em Belo Jardim (PE) utilizando *Cladonia verticillaris* (líquen) como biomonitor. ***Química Nova***, v. 30, p. 1072 – 1076, 2007.

MOREIRA, S. R. D., ***Determinação de ^{210}Pb em amostras de águas minerais da cidade de Águas da Prata***. 1993 Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Brasil.

MORI, P.E., REEVES, S., CORREIA, C.T. AND HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. ***Revista Brasileira Geociências***, v. 29(3), p. 441-446, 1999.

OLIVEIRA, J***. Determinação de ^{226}Ra e de ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata***, 1993. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Brasil.

OLIVEIRA, S. M. B., SILVA, P. S. C., MAZZILLI, B. P., FAVARO, D. I. T., SAUEIA, C. H. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. ***Applied Geochemistry***, v.22 p. 837–850, 2007.

PAATERO,J., JAAKKOLA,T., KULMALA,S. Lichen (sp. Cladonia) as a deposition indicator for transuranium elements investigated with the Chernobyl Fallout, ***Journal of Environmental Radioactivity***, v. 38(2), p. 223-247, 1998.

PURVIS, O. W., LONGDEN, J., SHAW, G., CHIMONIDES, P. D. J., JEFFRIES, T. E., JONES, G. C., MIKHAILOVA, I. N., WILLIAMSON, B. J. Biogeochemical signatures in the lichen Hypogymnia physodes in the mid Urals. ***Journal of Environmental Radioactivity*** v. 90, p. 151-162, 2006.

RAPOSO JUNIOR, J. L.; RÉ-POPPI, N.; HONDA, N. K. Avaliação da concentração de alguns íons metálicos em diferentes espécies de liquens do cerrado sul-mato-grossense. ***Química Nova***, v. 30, p. 582 – 587, 2007.

SAIKI, M., HIROMOTO, L. K., VASCONCELLOS, M. B .A., MARCELLI, M. P., COCCARO, D.M.B. Survey of elemental concentrations in lichen samples collected from São Paulo State. ***Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*** v. 249, p. 317-320, 2001.

SAIKI, M., ALVES, MARCELLI, M. P. Analysis of lichen species for atmospheric pollution biomonitoring in the Santo André municipality, São Paulo, Brazil. ***Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*** v. 273(3), p. 543–547, 2007.

SAIKI, M., FUGA, A., ALVES, E. R., VASCONCELLOS, M. B .A., MARCELLI, M. P. Biomonitoring of the atmospheric pollution using lichens in the metropolitan area of São Paulo city, Brazil. ***Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry,*** v. 271(1), p. 213–219, 2007.

SAUEIA, C.H.R. ***Caracterização radioquímica do fofogesso e implicações radiológicas de sua utilização como material de construção***. 1998. Dissertação de Mestrado.– Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IPEN, Brasil.

SAUEIA, C.H; MAZZILLI, B.P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil". ***Journal of Environmental. Radioactivity***, v.89, p.229-239, 2006.

SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P.; FAVARO, D. I. T. . Enhancement of natural Radioactivity in the surrounding of a Phosphate Fertilizer Complex in Santos Basin, Brazil. ***Radioprotection Colloques***, França, v. 37, n. C1, p. 795-799, 2002.

SKUTERUD, L.; GWYNN, P.; GAARE, E.; STEINS, E.; HOVE, K. Sr-90, Po-210 in Lichen and Reindeer in Norway, ***Journal of Environmental Radioactivity***, v.84, p. 441-456, 2005.

TOPCUOGLU, S., DAWEN, A. M. V., GUNGOR, N. The natural depuration rate of Cs-137 in a lichen and moss species. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v. 29(2) p.157-162, 1995.

UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (USNRC). ***Radiological effluent and Environmental Monitoring at Uranium Mills***. April, (Regulatory Guide 4.14), 1980

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

USGS, ***Mineral Commodity Summaries 2008***, United States Government Printing Office, Washington: 2008

WEBER, M. L.; GEDOZ, S. C.; BENETTI, F.; PETRY, A. C.; RONCHI, L. H.; BASTOS NETO, A.; PEREIRA, V. P.; ALTHOFF, F. J. Variações mineralógicas e petrográficas na porção central do albita-granito Madeira, Pitinga, AM. ***GAEA*** v. 3(1): p. 9-17, 2007.

WEDEPOHL, K.H. The composition of the continental crust. ***Geochim. Cosmochim. Acta,*** v. 59 (7), p. 1217-1232, 1995.

WITTIG, R., ***General aspects of biomonitoring heavy metals by plants*** In: Markert, B. (Ed.), Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment, VCH, Wheinheim, p. 3-27,1993.

ZHANG, Z.H., CHAI, Z.F., MAO, X.Y., CHEN, J.B., 2002. Biomonitoring trace element atmospheric deposition using lichens in China. ***Environmental Pollution***, v. 120, p.157–161, 2002.

ZSCHAW, T., GETTY, S., GRIES, C., AMERON, Y., ZAMBRANO, A., NASH III, T. H. Historical and current atmopheric deposition to the epilithic lichen *Xantoparmelia* in Maricopa County, Arizona. ***Environmental Pollution,*** v. 125, p. 21-30, 2003.