

**“Avaliação do potencial poluidor de lamas radioativas
como subsídio para ações futuras de mitigação”**

Abda Florência da Silva Gomes

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Mestre em Ciência e
Tecnologia das Radiações, Minerais e Materias.

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das
Radiações, Minerais e Materiais**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL POLUIDOR DE LAMAS RADIOATIVAS COMO
SUBSÍDIO PARA AÇÕES FUTURAS DE MITIGAÇÃO**

Abda Florência da Silva Gomes

Dissertação apresentada ao Curso de Pós –
Graduação em Ciência e Tecnologia das
Radiações, Minerais e Materiais, como
requisito parcial à obtenção do Grau de
Mestre.

Área de concentração: Hidrometalurgia.

Orientadora: Dr.^a Ana Cláudia Queiroz
Ladeira.

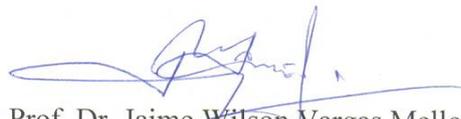
Belo Horizonte
Julho de 2009

A presente dissertação de mestrado, intitulada “**Avaliação do potencial poluidor de lamas radioativas como subsídios para ações futuras de mitigação**”, de autoria de **Abda Florência da Silva Gomes**, foi defendida e aprovada em 20 de julho de 2009, pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 20 de julho de 2009.



Profa. Dra. Ana Claudia Queiroz Ladeira
CDTN - Orientadora



Prof. Dr. Jaime Wilson Vargas Mello
UFV



Profa. Dra. Clédola Cássia Oliveira de Tello
CDTN

*Ao meu esposo Daniel e minha
filhinha Mariana pelo amor,
atenção e carinho.*

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora e mestre, pela atenção e dedicação:

Ana Cláudia Queiroz Ladeira.

Aos técnicos, pesquisadores e funcionários, pelas valiosas contribuições ao trabalho:

Carlos Antônio de Moraes.

Liliane Pacheco Tavares.

Eugênio Miranda Oliveira.

Walter de Britto.

Luiz Carlos da Silva.

Elizabeth Kerpe Oliveira.

Aos colegas da pós-graduação, pelo companheirismo:

Carlos Leon Alvarenga

Marcos Filipe Gonçalves

José Ramos dos Anjos Junior.

Aos familiares, pela confiança, paciência e carinho:

Joaquim Urbano da Silva.

Maria das Graças Florência e Silva.

Abner Florêncio da Silva.

Daniel Moreira Gomes.

Emmanuelle Moreira Gomes Linhares.

Aos amigos, professores, pela presença, descontração e paciência:

Daniele Carvalho

Patrícia Rodrigues

Adriano Corradi

Karla Marques

Erick Ávila

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Fernando Pantuzzo, pela atenção, disponibilidade e importantes contribuições ao trabalho.

As Indústrias Nucleares do Brasil (INB), na pessoa do químico Walter Scassiotti Filho, pela disponibilização das amostras e informações relevantes, sem as quais este trabalho não seria possível.

RESUMO

AValiação DO POTENCIAL POLUIDOR DE LAMAS RADIOATIVAS COMO SUBSÍDIO PARA AÇÕES FUTURAS DE MITIGAÇÃO

Abda Florência da Silva Gomes

No sudeste do Brasil, uma mina de urânio desativada gera água ácida em pH 2,7 contendo concentrações significativas de urânio e outros elementos como manganês, ferro, zinco e sulfato. A remoção destes contaminantes da água ácida até limites aceitáveis de descarte ocorre por precipitação dos elementos usando cal. O procedimento de precipitação tem sido adotado por mais de vinte anos e gera lama que é disposta na cava da mina desativada. O presente estudo consiste na caracterização de diferentes amostras desta lama, identificadas como Lama Antiga, Intermediária e Fresca, de acordo com o tempo de disposição, e na sua classificação, de acordo com procedimentos padrões de lixiviação para avaliar a resolubilização destes contaminantes e sua migração para o meio ambiente. Os resultados mostram que apesar de classificada como não perigosa, as amostras não são inertes, o que significa que requer um local específico para disposição em vez da mina desativada. Os íons fluoreto e sulfato são responsáveis pela instabilidade química das amostras. Outros elementos como ferro, zinco, manganês, urânio e alumínio foram também identificados em concentrações significativas. O urânio está presente na forma de óxidos amorfos, em concentrações de 0,24 a 0,64%. Os principais minerais presentes nas amostras, de acordo com difração de raios X, são Etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$), Gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e Calcita (CaCO_3) e os constituintes minoritários são Fluorita (CaF_2), Gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). O comportamento térmico da lama, determinado a partir da técnica de TGA/DTA, permitiu identificar o pico referente à Etringita e da decomposição de Calcita das Lamas Fresca, Intermediária e Antiga. Outra técnica utilizada na caracterização das lamas foi microsonda eletrônica (EDS) que permitiu a determinação de elementos como Fe, Al, C, O, S, terras raras, entre outros e sugeriu-se a associação de U ao Fe na Lama Antiga. Foram realizados testes de extração sequencial e verificou-se basicamente que o urânio encontra-se como íon trocável ou associado a carbonatos e óxidos de cálcio. Os elementos cálcio e sulfato foram removidos na fase solúvel e o fluoreto, em sua maioria, na fase de oxihidróxido de Fe e Mn amorfos podendo também ter sido solubilizado na forma de sais de sódio e potássio. Os elementos ferro, manganês, zinco e alumínio foram extraídos majoritariamente nas fases carbonatos e

óxidos de cálcio e na fase de oxihidróxido de Fe e Mn amorfos. O procedimento de extração sequencial utilizado apresentou eficiência superior a 91% de extração para os elementos avaliados. A contagem alfa e beta total e de determinação de radionuclídeos encontram-se de acordo com o estabelecido por norma, mas por se tratar de área utilizada como depósito de estéreis ou rejeitos de mineração, devem ser avaliadas de forma específica. A caracterização química, mineralógica e a extração sequencial permitiram estabelecer semelhanças e diferenças entre as amostras e correlacioná-las com as diferentes condições ambientais a que são submetidas.

ABSTRACT

ESTIMATION OF POTENTIAL POLLUTION OF URANIUM SLUDGE FROM ACID WATER TREATMENT AS SUPPORT FOR MITIGATION ACTIONS

Abda Florência da Silva Gomes

In southeastern Brazil, a closed uranium mine produces acid mine water at pH 2.7 which contains significant concentrations of uranium and other elements like manganese, sulfate, iron and zinc. The contaminants are removed from the acid water to acceptable limits through the precipitation of the elements with lime. This precipitation procedure has been adopted over fifteen years and the sludge generated has been disposed of into the mine opening. The present study consists of the characterization of different samples of the sludge, identified as Old, Intermediate and Fresh Sludge and their classification according to leaching standard procedures in order to assess the resolubilization of the contaminants and their migration to the environment. Despite being classified as non toxic, the samples are not inert, which means that a specific site other than the mine cave is required for their disposal. Fluoride and sulfate are responsible for the chemical instability of the samples. Other elements, like Fe, Zn, Mn, U and Al, are present in significant concentrations. Uranium is present as an amorphous oxide in concentrations from 0,24 to 0,64%. The main minerals in the samples, according to X-ray diffraction, are Ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$), Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and Calcite (CaCO_3) and their minor constituents are Fluorite (CaF_2), Gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Through TGA/DTA analysis, the peak of Ettringite and the decomposition of Calcite from Fresh, Intermediate and Old Sludges was identified. Another technique used to characterize the samples was the electron microprobe scanning with energy dispersive spectroscopy (EDS), which detected elements such as: Fe, Al, C, O, S, rare earths, among others and also suggested association with U and Fe in the Old Sludge. Sequential extraction tests were performed and, basically, it was verified that uranium occurs as exchangeable ion or associated with carbonates and calcium oxides. Calcium and sulphate were removed in the step corresponding to soluble phase and the majority of the fluoride was extracted in the step corresponding to iron and manganese amorphous oxo-hydroxide. The fluoride was also dissolved in the step corresponding to soluble phase and in the step corresponding to carbonate, suggesting that it derives from Na and K salts. The elements iron, manganese, zinc and aluminium were mostly extracted in the step corresponding to

carbonates and calcium oxides and also in the iron and manganese amorphous oxihydroxide step. Sequential extraction procedure showed efficiency higher than 91%. The total alpha and beta values and radionuclides contents complies with the standard limits established by CNEN 3.01, but in case of great quantities of rocks or mining tailings that involves radioactive materials, the limits must be set according to specific assessment. Chemical and mineralogical characterization and sequential extraction made possible the assessment of similarities and differences between the samples, besides correlating them with the different environmental conditions that they are submitted.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Cava da mina inundada com água ácida do CIPC em Poços de Caldas no ponto de bombeamento para tratamento do efluente	27
FIGURA 2 – Tanque desativado que foi utilizado para armazenar o precipitado, Lama Antiga, oriundo do tratamento da água ácida do CIPC de Poços de Caldas.....	28
FIGURA 3 – Cava da mina onde atualmente é disposto o precipitado, Lama Intermediária, oriundo do tratamento da água ácida do CIPC de Poços de Caldas.....	29
FIGURA 4 – Localização do Complexo Mínero Industrial de Poços de Caldas.	30
FIGURA 5 – Diagrama TGA – DTA obtido para a Lama Fresca.....	43
FIGURA 6 – Diagrama TGA – DTA obtido para a Lama Antiga..	44
FIGURA 7 – Diagrama TGA – DTA de um sólido composto de Etringita.	45
FIGURA 8 – Diagrama TGA – DTA obtido para a Lama Antiga.	46
FIGURA 9 – Microsonda eletrônica da Lama Intermediária original, com aumento de 150x.....	47
FIGURA 10 – Microsonda eletrônica da Lama Intermediária após lavagem com água deionizada, com aumento de 150x.....	48
FIGURA 11 – Microsonda eletrônica da Lama Fresca original, com aumento de 140x. .	49
FIGURA 12 – Microsonda eletrônica da Lama Antiga após lavagem com água deionizada, com aumento de 400x.....	50
FIGURA 13 – Espectrograma obtido por microsonda eletrônica da Lama Antiga após lavagem com água deionizada, com aumento de 400x.....	51
FIGURA 14 – Gráfico referente a porcentagem de elementos extraídos por extração sequencial em função dos elementos analisados para Lama Fresca.	59
FIGURA 15 – Difração de raios X da Lama Fresca nas diversas etapas da extração sequencial....	60
FIGURA 16 – Gráfico referente a porcentagem de elementos extraídos por extração sequencial em função dos elementos analisados para Lama Intermediária.	63
FIGURA 17 – Difração de raios X da Lama Intermediária nas diversas etapas da extração sequencial....	64
FIGURA 18 – Gráfico referente a porcentagem de elementos extraídos por extração sequencial em função dos elementos analisados para Lama Antiga.	67
FIGURA 19 – Difração de raios X da Lama Antiga nas diversas etapas da extração sequencial....	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Resumo de procedimentos de extração sequencial.	24
TABELA 2 – Concentração de urânio, tório, terras raras e outros metais por fluorescência de raios X, sistema KeveX, para as Lamas Fresca, Intermediária e Antiga.	38
TABELA 3 - Resultados de análise química por via úmida e absorção atômica.	39
TABELA 4 - Área superficial específica das Lamas por adsorção de nitrogênio.	40
TABELA 5 - Fases cristalinas das Lamas Fresca, Intermediária e Antiga por difração de raios X, método pó.	41
TABELA 6 - Fases cristalinas identificadas por difração de raios X, com respectivas fórmulas químicas e solubilidade.	41
TABELA 7 - Fases cristalinas por difração de raios X, método pó, para amostra da Lama Intermediária após lavagem com água deionizada.	42
TABELA 8 - Radionuclídeos determinados por Espectrometria Gama e Contagem Alfa e Beta total nas Lamas Fresca, Intermediária e Antiga.	52
TABELA 9 – Resultados obtidos na lixiviação com ácido acético.	53
TABELA 10 – Resultados obtidos na lixiviação com ácido sulfúrico.	54
TABELA 11 – Concentração dos elementos no extrato solubilizado para classificação da amostra em inerte ou não inerte.	55
TABELA 12 - Modelo de planilha de dados e resultados para cálculos de balanço de massa da extração sequencial.	56
TABELA 13 - Resultados da análise química do teste de extração sequencial da Lama Fresca.	57
TABELA 14 - Teores (%) dos elementos extraídos nas etapas da extração sequencial da Lama Fresca.	57
TABELA 15 - Resultados da análise química do teste de extração sequencial da Lama Intermediária.	61
TABELA 16 – Teores (%) dos elementos extraídos nas etapas da extração sequencial da Lama Intermediária.	61
TABELA 17 - Resultados da análise química do teste de extração sequencial da Lama Antiga.	65
TABELA 18 - Teores (%) dos elementos extraídos nas etapas da extração sequencial da Lama Antiga.	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	16
1.1.1	Geral	16
1.1.2	Específicos	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	Resíduos	17
2.2	Extração sequencial	17
3	METODOLOGIA	27
3.1	Amostra	27
3.2	Caracterização química e mineralógica	31
3.3	Classificação da amostra	33
3.3.1	Perigosos e não perigosos	33
3.3.2	Inerte e não inerte	34
3.4	Ensaio de extração sequencial	34
4	RESULTADOS	37
4.1	Caracterização química e mineralógica	37
4.1.1	Fluorescência de raios X	37
4.1.2	Análise química	38
4.1.3	Área superficial	39
4.1.4	Difração de raios X	<u>39</u>
4.1.5	Análise térmica	43
4.1.6	Microsonda eletrônica	46
4.1.7	Determinação de radionuclídeos	51
4.2	Classificação da amostra	52
4.2.1	Ensaio de lixiviação	52
4.2.2	Ensaio de solubilização	54
4.3	Ensaio de extração sequencial	<u>56</u>
4.3.1	Resultados de extração sequencial da Lama Fresca	<u>57</u>
4.3.2	Resultados de extração sequencial da Lama Intermediária	<u>61</u>
4.3.3	Resultados de extração sequencial da Lama Antiga	<u>64</u>
4.3.4	Comparação entre os resultados de extração sequencial das três Lamas	<u>68</u>
5	CONCLUSÃO	<u>70</u>

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
7	REFERÊNCIAS	73
8	GLOSSÁRIO	79
9	ANEXOS	80

1 INTRODUÇÃO

A mineração tem por objetivo extrair bens minerais da crosta terrestre e envolve pesquisa, planejamento, desenvolvimento e a lavra propriamente dita, além do transporte, manuseio do minério e do material estéril. Fatores como o avanço da tecnologia, o aumento dos processos industriais e o crescimento das cidades vêm aumentando os impasses entre a mineração e a conservação do meio ambiente. Os recursos naturais, renováveis e não renováveis são imprescindíveis no mundo atualmente fazem parte de um sistema cujo desequilíbrio pode acarretar consequências extremamente danosas à própria espécie humana. A degradação do meio ambiente foi acelerada pela tomada de consciência tardia, devido à insuficiência de conhecimentos dos processos físicos, químicos e biológicos que regem o “sistema ambiental” (ALMEIDA, 1999).

Até por volta da segunda metade do século passado as atividades de processamento mineral foram conduzidas sem grande preocupação com a preservação do ambiente e da saúde humana. Este fato ocorreu em parte devido a escassez de legislação específica para mineradoras e indústrias. Sendo assim, os efluentes líquidos eram, na sua maior parte, descartados diretamente nos cursos d’água e os rejeitos e estéreis eram dispostos sem levar em consideração os graves efeitos impactantes que poderiam causar. Foram surgindo problemas ambientais de forma descontrolada e preocupante, com o passar dos anos, decorrentes deste descarte direto e da disposição aleatória. A drenagem ácida de mina é decorrente da disposição não planejada de estéreis e rejeitos e devido a sua dinâmica e persistência é considerada um dos problemas mais sérios da indústria de mineração.

Este fenômeno ocorre quando a pirita e outros minerais sulfetados se oxidam por exposição ao oxigênio e água, produzindo ácido sulfúrico e metais dissolvidos. O ácido sulfúrico produzido cria um ambiente hostil, podendo promover a solubilização dos metais presentes nos solos, inibindo o crescimento de plantas de cobertura, resultando na erosão do solo e acidificação dos aquíferos adjacentes. As principais fontes de drenagens ácidas são as minas a céu aberto ou subterrâneas, bacia de rejeitos, pilha do estéril e de estocagem do minério. No Brasil o problema de drenagem ácida de mina tem-se destacado na região carbonífera ao sul do país e no Complexo Mínero Industrial do Planalto de Poços de Caldas – CIPC, das Indústrias Nucleares do Brasil, INB.

No Complexo de Poços de Caldas, na década de 70 a 90, foram geradas grande quantidade de rejeitos constituídos de minério de baixo teor de urânio (< 200ppm) e de estéril propriamente dito. Estes materiais foram dispostos em grandes áreas circunvizinhas

da região mineradora. Essas áreas tornaram-se fonte de drenagem ácida, contendo radionuclídeos (urânio, tório e rádio) e elementos estáveis (manganês, zinco, fluoreto, ferro, etc.) em níveis de concentração acima dos valores permitidos pela legislação para o lançamento direto no ambiente. (NASCIMENTO, 2004).

A geração de drenagem ácida no CIPC alcança o volume de 250 m³/h de água com pH entre 2,0 e 3,0. O tratamento realizado para o descarte desta água para o meio ambiente consiste na utilização de cal para a precipitação de vários metais, dentre eles o urânio e manganês. Este tratamento gera um precipitado, lama alcalina, que atualmente é disposto na cava da mina, que se encontra inundada de água ácida. O problema é agravado uma vez que a lama alcalina permanece constantemente em contato com a solução ácida. A disposição deste precipitado, contendo urânio e outros metais tóxicos em um lugar que não pode ser utilizado como armazenamento final e não atende as especificações de uma bacia de rejeitos, enquadra-se no enfoque de análise de riscos. Esse material sofre intemperismo, podendo dissolver-se com alta possibilidade de contaminação de aquíferos, solos e águas superficiais. Tendo em vista o problema de drenagem ácida e a necessidade de um tratamento desta para descarte para o meio ambiente, estima-se que anualmente são depositadas na cava da mina, além de outros precipitados metálicos, cerca de 20 a 30 toneladas de U₃O₈, na forma de diuranato de cálcio. Este procedimento tem causado sobrecarga de poluentes químicos e radioativos na cava que não foi projetada para receber esse volume de lama e não possui os requisitos de construção necessários para armazenamento final (NASCIMENTO et al., 2004). É importante ressaltar que na área de influência da instalação do CIPC há duas bacias hidrográficas (Bacia do Ribeirão das Antas e Bacia do Rio Verde) e, portanto, a região é um divisor de águas das duas bacias (SOUZA, 1995).

Com base no exposto acima, foi realizado um estudo para avaliação do potencial poluidor da lama alcalina tendo em vista a sua possível dissolução e contaminação do meio ambiente. Este estudo também auxiliará na tomada de decisões ambientalmente apropriadas para o descomissionamento da mina de Poços de Caldas. O descomissionamento de minas envolvendo drenagem ácida constitui um desafio para todas as áreas mineradoras do mundo e, também, para o Brasil.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Avaliar a estabilidade química da lama alcalina de forma a prever seu potencial de contaminação e/ou poluidor e conseqüente contaminação da região de Poços de Caldas devido à possível migração dos contaminantes.

1.1.2 Específicos

- Fornecer caracterização química e mineralógica detalhada das amostras da lama, gerada no tratamento da água ácida, a fim de avaliar e comparar possíveis alterações de composição e de fases em função do tempo de disposição destas.
- Avaliar a lixiviabilidade dos elementos radioativos e não radioativos por meio de normas internacionais e nacionais, a fim de determinar a periculosidade destas lamas para o meio ambiente.
- Identificar os contaminantes potencialmente disponíveis para o meio ambiente, assim como as fases minerais às quais eles estão associados, por meio de ensaios de extração sequencial.
- Dar subsídios para a etapa de descomissionamento da mina de urânio em Poços de Caldas já em fase de execução.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos

A forma mais usual para a adequação de um efluente ao padrão de lançamento ainda é a precipitação dos elementos contaminantes, mais especificamente os metais, na forma de óxidos e hidróxidos. Esse processo é largamente utilizado devido ao baixo custo e à facilidade operacional. (ZINCK e AUBE, 2000). Um inconveniente grave deste processo é a geração de resíduos que devem ser dispostos adequadamente. A geração de resíduos sólidos pelas indústrias tem crescido com o desenvolvimento industrial do último século e, conseqüentemente, a legislação ambiental tem se tornado mais restritiva em relação à disposição dos mesmos. Atualmente, muito se tem feito em relação à minimização desta geração e os recursos mais empregados são os reaproveitamentos e/ou reprocessamentos e/ou o aperfeiçoamento do processo industrial. Quando a geração do resíduo é inevitável, este, antes de ser disposto, deve ser classificado de acordo com a norma NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT, 2004) para que possa ser gerenciado adequadamente.

Diferentes atividades industriais são responsáveis por geração de resíduos sólidos e/ou efluentes líquidos e gasosos. A legislação ambiental estabelece regras para disposição de resíduos com objetivo de minimizar impactos ao meio ambiente. Os resíduos sólidos devem ser classificados quanto ao risco à saúde e ao meio ambiente antes de sua disposição final. Segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) estes podem ser classificados como: Classe I - perigosos e Classe II – não perigosos. Sendo que os resíduos de Classe II são subdivididos em Classe II A, não inerte e Classe II B, inerte. O local e a forma de disposição dos resíduos sólidos são definidos em função de sua classificação de acordo com esta norma.

2.2 Extração sequencial

A caracterização química e mineralógica dos resíduos é fundamental para o conhecimento do potencial de contaminação destes. Além da caracterização, os ensaios de lixiviabilidade e as técnicas de extração sequencial são as ferramentas mais indicadas para uma ação imediata de remediação.

Resíduos que são aparentemente estáveis podem se tornar instáveis com o tempo,

em resposta a estímulos externos em função da exposição ao intemperismo (variações sazonais) e internos (evolução química). Um método para prever tais mudanças é a extração sequencial, por meio da qual característica complexa dos resíduos é desmembrada em componentes mais facilmente entendidos (MITCHELL et al., 1994; SILVEIRA et al., 2006). A separação dos componentes a partir da extração sequencial facilita o entendimento das características específicas de cada fase definida e constitui uma importante ferramenta para prever os potenciais efeitos das mudanças do ambiente.

A grande maioria dos estudos de extração sequencial foi desenvolvida para solos de regiões de clima temperado. Entretanto, Silveira et al. (2006) estudaram métodos de extração sequencial para metais pesados em solos de regiões de clima tropical da região de São Paulo. Uma característica diferencial desses solos é a presença, em maior quantidade, de ferro, manganês, cobre e zinco sendo necessários procedimentos adequados de separação uma vez que estes metais poderiam estar na forma amorfa ou cristalina. Na solubilização de óxidos de manganês verificou-se a habilidade dos extratores em dissolver eficientemente estes óxidos sem afetar grandemente a dissolução do ferro. A quantidade de ferro extraído dependeu de fatores como: natureza química dos reagentes extratores, cristalinidade dos minerais de ferro, área específica e extensão da substituição do Al^{3+} no óxido de ferro. Foi também desenvolvido um procedimento de fracionamento sequencial para Cu e Zn. As modificações feitas nos procedimentos para abranger os solos de regiões de clima tropical foram consideradas viáveis, porém dependem das condições ambientais, sendo essenciais a identificação das fases sólidas e o controle de disponibilidade dos metais.

Alomary e Belhadj (2007) estudaram a determinação de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) e sua especiação em sedimentos do mar mediterrâneo por cinco estágios de extração sequencial. Foram coletadas dezoito amostras de sedimentos da costa do mar mediterrâneo. Os metais foram analisados para avaliar sua distribuição e biodisponibilidade e estudar os fatores antropogênicos que afetam sua concentração. Sedimentos com diferentes granulometrias (grossa, média, fina) foram submetidos à extração sequencial e à digestão total para avaliar a eficácia do procedimento de extração e as frações eram extraídas sequencialmente para a especiação dos metais. Os metais foram extraídos sequencialmente em cinco fases: (P1) trocáveis, (P2) carbonatos, (P3) Fe-Mn óxidos, (P4) orgânicos e (P5) residual. A recuperação de metais na extração sequencial foi de aproximadamente 20%, independentemente da concentração total medida de metal. A correlação dos coeficientes indicou que o tamanho do grão teve efeito significativo na

distribuição de metais nas amostras investigadas. A ordem encontrada para a concentração dos metais nas frações foi: médio > fino > grosso para todos os metais.

Wan et al. (2005) realizaram um estudo sobre caracterização química e mineralógica de cinzas de incineração de resíduos sólidos urbanos usando procedimento de extração sequencial em amostras coletadas no leste da China. A presença de metais pesados em cinzas é de interesse ambiental devido a seu elevado potencial lixiviante que pode liberar metais para o ambiente. As transformações mineralógicas das espécies nas cinzas foram estudadas durante a extração sequencial usando fluorescência de raios X e difração de raios X. O procedimento de lixiviação de metais pesados, como zinco, chumbo, cádmio e cobre, nas cinzas foi utilizado para estabelecer a dependência entre eles e os componentes de cálcio, como apatita, calcita, anidrita e aluminatos de cálcio ou aluminossilicatos de cálcio. A transformação mineralógica das espécies e a lixiviabilidade da maioria dos componentes foi explicada durante a extração sequencial. Os metais pesados associados à apatita, a calcita e a anidrita, por adsorção física e química, foram considerados facilmente extraíveis, de acordo com as condições utilizadas, nas frações trocáveis ou frações de carbonatos. Os metais pesados presentes na matriz de aluminossilicatos foram considerados de difícil lixiviabilidade.

Aguado et al. (2003) estudaram procedimentos de extração sequencial para determinar isótopos de Ra e U por meio de lixiviação seletiva de amostras ambientais em sedimentos de rio contaminados. Os sedimentos continham fosfogessos ricos em radionuclídeos oriundos de uma fábrica de ácido fosfórico. O procedimento de extração sequencial radioquímica foi desenvolvido para determinar ^{226}Ra , ^{234}U e ^{238}U , por espectrometria de partícula alfa devido ao baixo nível de detecção desta técnica. Este método foi validado para os três radionuclídeos de Ra e U, nas amostras selecionadas, comparando-se os valores obtidos no estudo com outros procedimentos alternativos. A recuperação obtida proporcionou limites de detecção suficientes para permitir a determinação de U e Ra nos sedimentos presentes no leito de rio contaminado. Os resultados apontam que atividades específicas de Ra e U são claramente superiores aos níveis de referência encontrados em solos não contaminados da mesma região. Comprovou-se que, mesmo não tendo sido depositados resíduos no leito do rio desde 1997, a contaminação radioativa ainda é expressiva.

Davidson et al. (2003) estudaram a possível substituição do oxalato ácido de amônio pelo cloreto de hidroxilamina em procedimento de extração sequencial para sólidos e sedimentos. Este estudo propôs como procedimento alternativo a substituição do

reagente oxalato de amônio 0,2mol/L (pH 3) pelo cloreto de hidroxilamina 0,5mol/L (pH 1,5) na etapa redutível. Vários substratos foram estudados, como um detrito de solo modificado, dois solos industriais e um subproduto da fabricação de aço (resíduo de forno). A recuperação de ferro foi maior quando se utilizou oxalato ácido de amônio, para todos os substratos. Uma tendência similar foi observada para o cobre. O manganês e o zinco presentes nas amostras de detrito de solo modificado e de resíduo de forno não foram fortemente afetados com a modificação do procedimento. O zinco presente nos dois resíduos de solos industriais foi afetado com esta modificação, sendo a extração com oxalato foi mais eficiente que com hidroxilamina. O oxalato promoveu maior dissolução do ferro presente na matriz dos componentes. A presença em concentrações mensuráveis de cálcio ou chumbo nos substratos tornou o oxalato menos eficiente na dissolução de ferro. Os autores concluíram que o uso da hidroxilamina parece ser mais indicado que procedimentos envolvendo oxalato de amônio. O oxalato de amônio foi recomendado para amostras contendo ferro, quando os elementos, cobre e chumbo não precisarem ser determinados.

Martin et al. (1997) estudaram extração sequencial de U, Th, Ce, La e alguns metais como Cu, Cr, Ni e Zn em sedimentos do rio Ortigas, Espanha. Os elementos foram analisados usando três passos de procedimento de extração sequencial. O balanço de massa foi realizado utilizando um quarto passo que considerou a digestão do resíduo do passo anterior da extração. Os resultados indicaram que os elementos foram encontrados associados principalmente às frações residuais, exceto para o urânio que se encontrou nas frações “trocáveis” em aproximadamente 60% do total. As recuperações obtidas foram entre 86 e 100%.

Crespo et al. (1996) estudaram a distribuição isotópica do urânio nas fases minerais de uma fratura preenchida com granito utilizando procedimento de extração sequencial. Baseados na composição mineralógica desses minerais, seis passos de dissolução foram escolhidos para extrair urânio como cátion trocável, associado a carbonatos, a oxihidróxidos amorfos de ferro, residual pouco solúvel e residual muito insolúvel. Os resultados indicaram que a distribuição do urânio depende da composição mineralógica da amostra e requer um rigoroso controle analítico em cada etapa para uma correta determinação. O urânio foi extraído majoritariamente associado a carbonatos e minoritariamente adsorvido com oxihidróxidos de Fe amorfos. A associação do urânio com cátion trocável foi irrelevante.

Tessier et al. (1979) desenvolveram um procedimento analítico envolvendo

extração química sequencial para a separação de metais traço particulados em cinco frações sendo: trocáveis, carbonatos, óxidos de Fe-Mn, matéria orgânica e residual. Os resultados experimentais obtidos em amostras duplicadas de sedimentos fluviais profundos demonstraram que o desvio padrão relativo no procedimento de extração sequencial foi geralmente menor que 10%. A exatidão, avaliada por comparação total da concentração de metais traço com a soma de cinco frações individuais, mostrou-se satisfatória. Uma medida complementar, para avaliar a seletividade de diferentes reagentes, foi realizado em cada etapa da extração e em cada resíduo de acordo com as fases geoquímicas específicas. Os resultados, de modo geral, indicaram uma boa precisão e exatidão e são dependentes da heterogeneidade e tamanho do sedimento. Uma vantagem da utilização do procedimento de extração sequencial é simular, de certo modo, condições às quais o sedimento está sujeito.

Francis e Dodge (1998) consideraram que a presença de radionuclídeos, como urânio e de metais tóxicos, em solos e resíduos diretamente relacionados à atividade nuclear é de grande interesse ambiental. Para remediar a área contaminada os radionuclídeos e metais tóxicos devem ser removidos. Os autores desenvolveram um método amplo para remediação de solos contaminados e resíduos com remoção e recuperação de urânio e metais tóxicos. O processo consistiu em três passos: extração, biodegradação e fotodegradação. Os radionuclídeos e metais tóxicos foram removidos de solos contaminados e resíduos por extração com ácido cítrico que é um agente natural complexante multidentado. O ácido cítrico formou diferentes tipos de complexos com os metais de transição e actinídeos. Vários complexos metal-citrato foram rapidamente biodegradados por *pseudomas fluorescens*, resultando na bioprecipitação e recuperação destes metais, enquanto o urânio-citrato sob exposição à luz foi fotodegradado com a precipitação de urânio como $UO_3 \cdot xH_2O$. O urânio foi removido do solo contaminado e dos resíduos com eficiência superior a 85%. A biodegradação seguida de fotodegradação de extrato de ácido cítrico resultou em uma recuperação superior a 99% de urânio. Além disso, quantidades significativas de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Th e Zn também foram removidas na biodegradação. Nesse processo, os metais tóxicos e urânio foram recuperados em frações separadas na forma concentrada para reciclagem ou disposição.

Rodrigues-Filho et al. (2002) realizaram um estudo para avaliar a evolução temporal da poluição por metais pesados no rio Paraíba do Sul, a partir de sedimentos de uma planície inundada. Os metais estudados foram As, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Fe e Mn. A área

de estudo situa-se entre as cidades de Resende e Volta Redonda, onde há uma significativa concentração de empreendimentos industriais. A técnica de análise química consistiu de extrações sequenciais, nas quais as amostras foram submetidas a quatro etapas, que resultaram nas seguintes fases: lixiviável, redutível, oxidável e pseudo-residual. Por meio da determinação das concentrações de metais pesados em cada fase extraída, juntamente com análises mineralógicas e a cronologia da sedimentação, foi possível avaliar suas formas químicas de ocorrência e suas oscilações ao longo do tempo. A taxa média de sedimentação no rio Paraíba do Sul, obtida com as análises de ^{210}Pb , aponta para o aumento nas taxas de erosão e sedimentação entre 1890 e 1930, como consequência do desmatamento associado ao ciclo do café. O maior fator de risco ambiental encontrado neste estudo está relacionado à ocorrência de As e Zn que, além de apresentarem concentrações anômalas, encontram-se sob formas químicas facilmente disponíveis à solubilização e incorporação biológica.

Choy et al. (2006) estudaram a remoção de urânio de solos contaminados. Os autores consideram que a contaminação de solos e água com urânio empobrecido tem aumentado a preocupação com a saúde pública devido à toxicidade química do urânio empobrecido em elevadas dosagens. Por esta razão, há grande interesse em desenvolver métodos para remoção de urânio empobrecido de fontes contaminantes. Duas amostras de solos, A e B, foram coletadas em área militar nos Estados Unidos e estas foram caracterizadas por distribuição do tamanho de partículas, concentração total de urânio e urânio removível. No solo A foi encontrado uma grande quantidade de areia contendo um total de 3.210 ppm de urânio empobrecido. Aproximadamente 83% do urânio empobrecido nas frações finas estavam associados a carbonatos, óxido de ferro e manganês e matéria orgânica. O solo B foi classificado como uma lama arenosa com um total de 1.560 ppm de urânio empobrecido. A extração sequencial das finas frações do solo B indicou que 64% do urânio empobrecido estavam presentes como minerais de U (VI) solúvel ou U (IV) insolúvel. Utilizaram-se ácido cítrico, bicarbonato de sódio e peróxido de hidrogênio nos experimentos para extrair urânio empobrecido das frações finas de ambos os solos. O ácido cítrico e o bicarbonato de sódio foram relativamente satisfatórios para o solo A (50 a 60% de urânio removido), mas não para o solo B (20 a 35% de urânio removido). O uso de peróxido de hidrogênio na extração de ambos os solos aumentou significativamente a remoção de urânio, entre (60 a 80%).

Widerlund et al. (2005) estudaram lamas provenientes de áreas inundadas devido a represamento de rejeitos oriundos de mina de Zn-Cu, no norte da Suécia, compostas de

calcita-gesso. A drenagem ácida da mina gerou lamas contendo elevadas concentrações de Zn e Cu. O objetivo do trabalho foi investigar o potencial de liberação dos metais da lama durante eventos de ressuspensão ao longo do tempo utilizando um balão de agitação e extração sequencial. Os metais Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn foram extraídos nas frações de carbonatos e óxidos. Sugeriu-se que a associação destes metais com carbonatos e óxidos está relacionada a processos de sorção e/ou reações de coprecipitação nas superfícies da calcita sendo que o represamento favoreceu a formação de oxihidróxidos de Fe, Al e Mn. O contato da lama com água pode favorecer a dissolução da calcita, do gesso e também do Al provocando a liberação dos metais. Ensaio em pH de 7 a 9, sugeriram a dissolução da calcita e do gesso, indicando que os metais são reabsorvidos para oxihidróxido de Fe e permanecem estáveis. Em longo prazo, os metais presentes na lama estão potencialmente disponíveis para liberação para o ambiente pela dissolução da calcita e dissolução redutiva de oxihidróxidos de Fe.

Alguns estudos consideram a remoção de contaminantes metálicos sem utilizar extração sequencial. Tais trabalhos relatam a instabilidade química de resíduos industriais, enquanto outros tratam da retenção de contaminantes, dentre eles o urânio, em determinados constituintes dos solos (REDDY e CAI, 1996; LADEIRA et al., 2001; SYLWESTER et al., 2000; LADEIRA e CIMINELLI, 2004; CHOY et al., 2006). Especificamente sobre a estimativa da contaminação do meio ambiente por resíduos contendo urânio e radionuclídeos a literatura disponível é escassa.

Por exemplo, Barnett et al. (2000) estudaram a adsorção e o transporte de urânio hexavalente em superfície heterogênea de solos e sedimentos de três regiões distintas dos Estados Unidos. Os autores verificaram que o U^{+6} é mais facilmente adsorvido que o urânio tetravalente e a adsorção é dependente do pH. O urânio pode estar associado a carbonatos e formar complexos de carbonatos com U^{+6} , embora algumas amostras não tenham apresentado essa associação.

Shailesh et al. (2006) estudaram o transporte de urânio e tório através de uma membrana líquida contendo N, N-di (2-etilhexil) isobutiramida (D2EHIBA) como transportador. A porcentagem de urânio transportada dependeu da viscosidade e do ácido utilizado nos sistemas diluentes de arraste. Sugeriram que a presença de fluoreto reduziu um pouco o transporte de urânio; as condições de alimentação ideais foram em pH2 com solução de ácido nítrico e concluíram que o sistema utilizado transportou seletivamente o urânio, uma vez que a quantidade de outros íons metálicos foram insignificante.

Singh et al. (2003) estudaram a extração de urânio presente em adubos gerados a

partir de fabricação de ácido fosfórico. O urânio é parcialmente neutralizado e diluído em ácido fosfórico utilizando uma mistura de solvente organofosforado. O processo de separação consiste numa mistura sinérgica de solventes e avaliaram-se os parâmetros concentração de solvente, temperatura e grau de neutralização do ácido. Os testes foram realizados em laboratório e escala piloto, sendo o urânio recuperado com eficiência numa reação exotérmica. A eficiência da extração aumentou com a diluição e neutralização do diluente. A solução obtida contendo o extrato concentrado de urânio pode ser utilizada num segundo ciclo de extração e levar à produção de ‘*yellow cake*’.

Na TAB. 1 é apresentado um resumo dos procedimentos de extração sequencial adotados por diferentes autores.

TABELA 1 – Resumo de procedimentos de extração sequencial.

Referência	Passo	Procedimento	Material estudado
Alomary e Belhadj (2007)	1 – íons trocáveis	MgCl ₂ 1mol/L em pH 7 e agitação por 1h.	Sedimentos do mar mediterrâneo (Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn)
	2 – carbonatos	NaOAc 1mol/L, pH 5, agitação por 5h.	
	3 – Fe-Mn óxidos	NH ₂ OH.HCl 0,04 mol/L e agitação por 6h a 96°C.	
	4 – orgânicos	HNO ₃ 0,02 mol/L, H ₂ O ₂ 30% em pH 2, agitação de 5h a 85°C, seguida de NH ₄ OAc 3,2 mol/L.	
	5 – residual	HCl conc, HNO ₃ conc, 40% residual HF, 30% H ₂ O ₂ .	
Choy et al. (2006)	Cátions trocáveis	1g de solo com 8mL de MgCl ₂ por 1h a 2500rpm e 20min	Remoção de urânio empobrecido de solos contaminados em área militar nos Estados Unidos.
	Bandas de carbonatos	8mL de tampão de HOAc e NaOAc; pH = 5 por 5h	
	Bandas de óxidos de Fe - Mn	20mL de NH ₂ OH.HCl 0,04 mol/L em 25% de ácido acético a 96°C por 6h	
	Banda de matéria orgânica	3mL de HNO ₃ 0,02mol/L e 5mL de H ₂ O ₂ 30%, pH = 2, T = 85°C por 2h.	
	Residual	Abertura com HF, HClO ₄ e HNO ₃	

Referência	Passo	Procedimento	Material estudado
Silveira et al. (2006)	1 – solúveis, íons trocáveis	15mL 0,1M CaCl ₂ . Agitação por 2h a temperatura ambiente.	Solos de regiões de clima tropical, São Paulo
	2 – adsorvidos	30mL 1M NaOAc (pH 5). Agitação por 5h a temperatura ambiente.	
	3 – matéria orgânica	5mL NaOCl (pH 8,5). Agitação por 30min a 90-95°C.	
	4 – óxidos Mn	30mL 0,05M NH ₂ OH/HCl (pH 2). Agitação por 30min a temperatura ambiente.	
	5 – óxidos de Fe baixa cristalinidade	30mL 0,2M C ₂ H ₂ O ₄ + 0,2M C ₂ H ₃ N ₂ O ₄ (pH 3). Agitação por 2h em ambiente escuro.	
	6 – óxidos de Fe cristalinos	40mL 6M HCl. Agitação por 24h a temperatura ambiente.	
	7 – residual	Digestão HNO ₃ – HCl.	
Wan et al. (2005)	(F1) íons trocáveis	5g de amostra com 100mL de NaOAc 1mol/L; pH = 8,2 e agitação por 1h a 25°C.	Cinzas de incineração de resíduos sólidos urbanos da China.
	(F2) carbonatos, no resíduo de F1	100mL de NaOAc 1mol/L em pH = 5 (ajuste de pH com HOAc) por 5h a 25°C.	
	(F3) óxidos de Fe-Mn	100mL de NH ₂ OH 0,04mol/L em 25% de HOAc por 5h a 204,80°F com agitação ocasional.	
	(F4) matéria orgânica	15mL de HNO ₃ 0,02mol/L e 25mL de H ₂ O ₂ 30%, pH = 2 por 2h a 85°C. Resfriar a temperatura ambiente, adicionar 25mL de NH ₄ OAc 3,2mol/L em HNO ₃ 20% e diluir para 100mL e agitar por 30 min.	
	(F5) fração residual	Abertura do resíduo com água régia (HCl: HNO ₃ 1:3) e HF	
Rodrigues-Filho et al. . CETEM/MCT (2002)	lixiviável	50mL HOAc 0,11mol/L; agitação por 5h; 3000rpm por 30min	Sedimentos do Rio Paraíba do Sul (RJ) (As, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Fe e Mn)
	reduzível	50mL NH ₂ OH 0,1mol/L, agitação por 5h, 3000rpm por 30min	
	oxidável	50mL H ₂ O ₂ 30%v/v e NH ₄ OAc 1mol/L, 3000rpm por 30min	
	pseudo- residual	10mL HCl:HNO ₃ 1:3; agitação por 3h a 160°C e HCl 5%v/v até completar 50mL, 3000rpm por 30min	
Francis e Dodge (1998)	extração, biodegradação e fotodegradação	Radionuclídeos e metais tóxicos são removidos por extração com ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇) (0,2; 0,4 e 0,6mol/L)	Solos e resíduos contaminados com urânio e metais tóxicos

Referência	Passo	Procedimento	Material estudado
Martin et al. (1997)	Trocáveis e solúveis em água e ácido	0,5g de amostra; 20mL de 0,11mol/L NaOAc em agitação por 16h a temperatura ambiente.	Sedimentos do rio Ortigas, Espanha. (U, Th, Ce, La e alguns metais pesados)
	reduzível	20mL de NH ₂ OH 0,1mol/L (pH 2 ajustado com HNO ₃) 16h de agitação, temperatura ambiente.	
	oxidável	5mL de H ₂ O ₂ 8,8mol/L (pH = 2 ajustado com HNO ₃) 1h a temperatura ambiente e 1h a 85°C, seguida de 25mL de NH ₄ OAc 1mol/L (pH = 2 ajustado com HNO ₃)	
Crespo et al. (1996)	U como trocáveis	MgCl ₂ 1mol/L; a 25°C; e agitação por 1h em pH= 7	Distribuição isotópica de urânio de uma fratura preenchida com granito
	U associado carbonatos	NaOAc 1mol/L e pH = 5 ajustado com HOAc a 25°C e agitação por 5h	
	Fe-amorfos	10,9g/L ácido oxálico; 16,1g/L oxalato de amônio – pH = 3 – 25°C – 5h),	
	Fe-cristalinos	1g Na ₂ S ₂ O ₄ ; 60mL de Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,3mol/L, 0,2mol/L de NaHCO ₃ ; pH = 7; T= 85°C por 1h	
	Resíduos solúveis resíduos insolúveis	pouco altamente 6N de HCl a 85°C por 1h HNO ₃ /HCl/HClO ₄	
Tessier et al. (1979)	trocáveis	8ml de MgCl ₂ 1mol/L pH 7 ou NaOAc 1mol/L pH 8,2 com agitação contínua por 1h	Sedimentos fluviais.
	carbonatos	8mL de NaOAc pH 5 (ajustado com HOAc) e agitação contínua até extração completa	
	óxidos de Fe-Mn	20mL de Na ₂ S ₂ O ₄ 0,3 mol/L; Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,175mol/L; C ₆ H ₈ O ₇ 0,025mol/L ou 0,04mol/L NH ₂ OH.HCl em 25% v/v de HOAc a 96°C e agitação ocasional	
	matéria orgânica	3mL de HNO ₃ 0,02mol/L e 5mL de H ₂ O ₂ (pH 2 ajustado com HNO ₃) a 85°C por 3h com agitação intermitente. Depois 5mL de NH ₄ OAc 3,2mol/L em 20% v/v de HNO ₃ e diluído para 20mL e agitação contínua por 30 min.	
	residual	HF, HClO ₄	

3 METODOLOGIA

3.1 Amostra

As amostras de lamas foram coletadas em três pontos distintos para que fosse possível um estudo comparativo do comportamento das lamas entre si, considerando amostras dispostas há mais de 10 anos e amostras produzidas recentemente no circuito de tratamento.

Pontos de amostragem:

1) Tanque de precipitação: uma amostra denominada *Lama Fresca*, FIG. 1, foi recolhida na saída do tanque de precipitação do atual sistema de tratamento da drenagem ácida.



FIGURA 1 – Cava da mina inundada com água ácida no CIPC de Poços de Caldas no ponto de bombeamento para tratamento do efluente.

2) Tanque desativado: uma amostra denominada *Lama Antiga*, FIG. 2, foi recolhida neste local onde a lama foi disposta há mais de 10 anos, sendo que este tanque se encontra desativado e foi substituído atualmente pela cava da mina.



FIGURA 2 – Tanque desativado que foi utilizado para armazenar o precipitado, Lama Antiga, oriundo do tratamento da água ácida do CIPC de Poços de Caldas.

3) Cava da Mina: uma amostra denominada *Lama Intermediária*, FIG. 3, foi recolhida na cava da mina onde a lama é disposta atualmente. A cava da mina vem sendo utilizada para disposição da lama há menos de 10 anos.



FIGURA 3 – Cava da mina onde atualmente é disposto o precipitado, Lama Intermediária, oriundo do tratamento da água ácida do CIPC de Poços de Caldas.

A amostragem foi realizada por técnicos do CIPC de Poços de Caldas e as amostras enviadas aos laboratórios do CDTN onde foram secas, homogeneizadas, quarteadas e estocadas para análises. A FIG. 4 apresenta o mapa de localização da região do Planalto de Poços de Caldas onde as amostras foram coletadas.

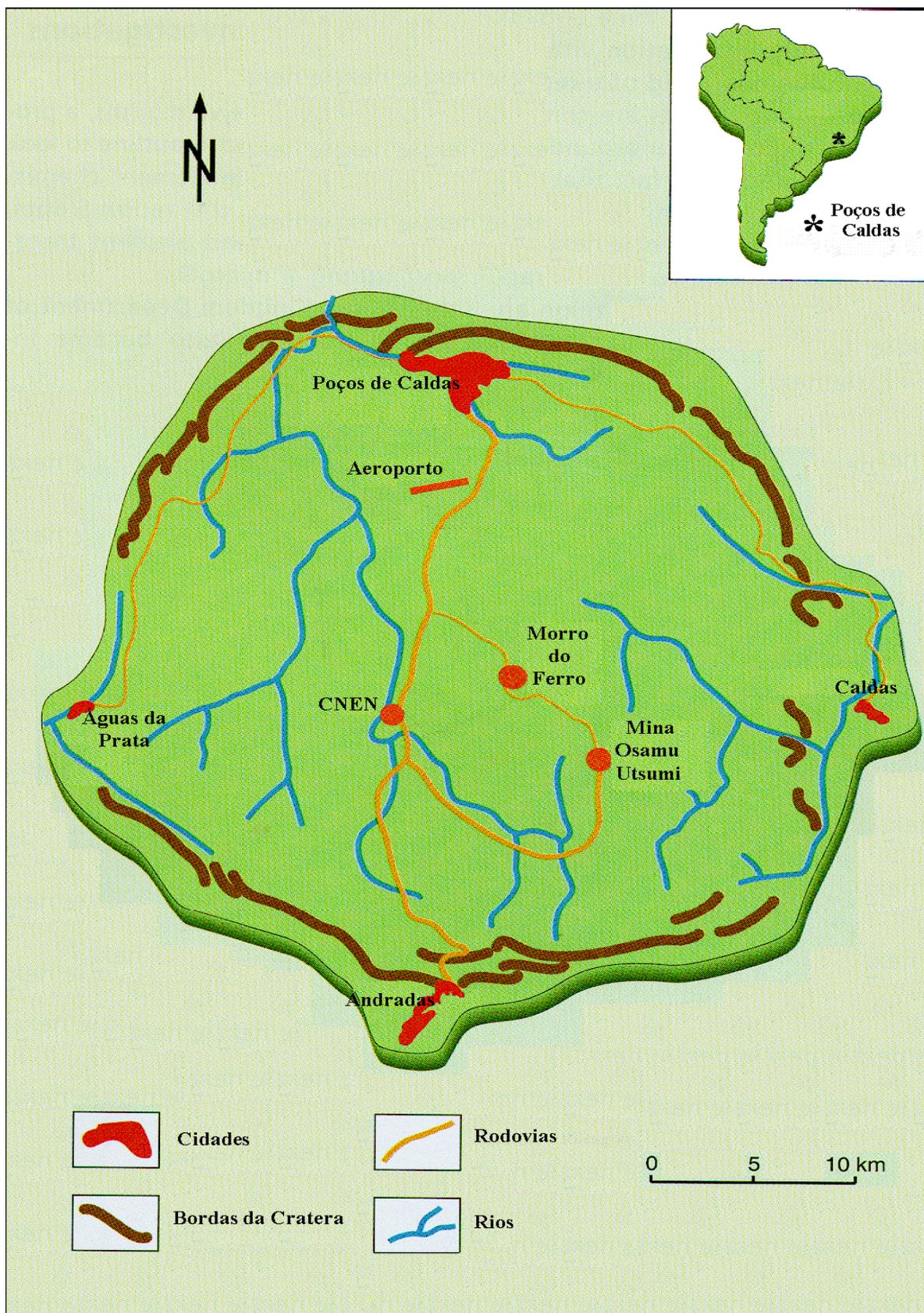


FIGURA 4 - Localização do Complexo Mínero Industrial de Poços de Caldas.
Fonte: CIPRIANI, 2002.

3.2 Caracterização física, química e mineralógica

As técnicas descritas abaixo foram utilizadas para a caracterização das amostras.

- **Área superficial e porosidade:** A determinação da área superficial e porosidade foram realizadas por adsorção de nitrogênio, de acordo com o método BET pela técnica multi point, utilizando o instrumento Quantachrome modelo NOVA 2200 Versão: 6.11. Nessa determinação utilizou-se massa de amostra de 0,4750 g, de pressão 701,87 mmHg e temperatura de 77,40 K.
- **Umidade, voláteis e perda ao fogo:** Os teores de umidade, voláteis e perda ao fogo foram determinados pelo método gravimétrico. Nestas análises as amostras foram submetidas a aquecimento para determinar perda de água, matéria orgânica e inorgânica. O procedimento consistiu em pesar entre 1,0 e 2,0 g de amostra e colocá-la em forno mufla inicialmente a temperatura de 150°C até peso constante. A diferença de massa após peso constante determinou a porcentagem de umidade. Utilizando a mesma amostra, ajustou-se a temperatura a 600°C e deixou-se a amostra no forno mufla até peso constante. A diferença de massa determinou a porcentagem de voláteis. A análise de perda ao fogo foi realizada ajustando-se a temperatura do forno mufla para aproximadamente 950°C. Após amostra atingir peso constante, calculou-se, por diferença de massa, a quantidade de material volatilizado nessas condições.
- **Metais não radioativos:** A espectrometria de absorção atômica foi utilizada para determinar metais presentes nas lamas. Para esta determinação utilizou-se o espectrômetro Varian AA 240 FS. A amostra foi digerida com ácido clorídrico e/ou nítrico 1:1 e utilizou-se chama de ar e/ou acetileno para volatilizar as amostras. Para análise de metais traço foi utilizado Espectrometria de Massa com fonte de Plasma (ICP-MS) instrumento Perkin Elmer Elan 9000.
- **Enxofre e sulfato:** A quantidade de sulfato presente na amostra foi determinada fazendo-se um ataque com ácido clorídrico e, em seguida, adicionando cloreto de bário, que precipitou o sulfato na forma de sulfato de bário. O precipitado obtido foi calcinado numa temperatura entre 800 e 950°C. A massa do precipitado foi determinada e, utilizando cálculo estequiométrico, calculou-se a porcentagem de sulfato. Para análise de enxofre elementar, foi utilizada uma

massa de 1,0 a 2,0 g de amostra e adicionou-se hidróxido de sódio em pó. A amostra foi fundida na temperatura de 400°C por 30 min, em seguida foi oxidada com peróxido de hidrogênio para converter o enxofre a sulfato. Realizou-se novamente o procedimento para determinar sulfato. A quantidade total de enxofre elementar foi determinada por diferença entre o sulfato obtido inicialmente e o sulfato obtido após procedimento de oxidação.

- **Composição mineralógica:** A identificação das fases cristalinas foi feita por difração de raios X. Neste trabalho utilizou-se o instrumento de marca Rigaku modelo Geigerflex, semi-automático e tubo de raios X de cobre. A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação dos difratogramas de raios X com o banco de dados da ICDD – International Center for Diffraction Data / JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standart. As análises foram efetuadas em amostras originais, após lavagem com água deionizada e após extração com acetato de sódio 1 mol.L⁻¹. Utilizou-se também o instrumento microscópio eletrônico de varredura marca JEOL JXA8900RL WD/ED com imageamento de elétrons retroespalhados e secundários, para definição da composição mineralógica. Trabalhou-se com tensão de aceleração de 15 a 20 kV e corrente de feixe de elétrons de 12 nA. As amostras foram analisadas de duas formas, uma original e outra após solubilização em água para permitir melhor visualização das fases minoritárias às quais, possivelmente, o urânio estava associado. As amostras foram colocadas em uma lâmina e metalizadas com carbono com o objetivo de obter uma superfície lisa e polida. O software do sistema gera os espectros relativos ao número de contagens de fótons emitidos em função da energia, identificando os elementos químicos presentes na amostra. A microsonda eletrônica é um equipamento utilizado para obtenção de grande quantidade de dados composicionais de minerais. As análises são feitas por comparações com padrões de metais e minerais de composição química conhecida (STEELE, 1999).
- **Comportamento térmico:** A caracterização térmica (TGA – DTA) foi realizada utilizando-se o instrumento SDT V3 OF modelo 2960, sob as seguintes condições: 20°C/min até 1300°C, ar sintético – 100 mL/min. Esta técnica permitiu determinar decomposição, desidratação e variação de massa das amostras em função da temperatura.

- **Radionuclídeos e terras raras:** As análises radioquímicas de radionuclídeos específicos urânio e tório de baixas concentrações (1mg.L^{-1}) foram realizadas por ativação neutrônica no CDTN no reator nuclear Triga IPR – R1 com potência de 100 kW e fluxo de nêutrons de $6,6 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou por espectrometria gama, rádio 226 e 228, chumbo 210 e contagem alfa e beta, nos laboratórios de Poços de Caldas, da INB. **Urânio, tório e terras raras:** A análise química elementar de urânio, tório e terras raras, foi utilizada fluorescência de raios X, Kevex Ray Sigmax – 9050. Nesta determinação os raios X são gerados por um radioisótopo, Am^{241} . O detector de estado sólido utilizado foi o de [Si (Li)].

3.3 Classificação da amostra

A classificação da amostra foi realizada conforme norma NBR 10004 (ABNT, 2004) que classifica os resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente. Os resíduos sólidos são classificados em: Classe I - perigosos e Classe II – não perigosos, sendo este último grupo subdividido em Classe II A - não inerte e Classe II B - inerte.

3.3.1 Perigosos e não perigosos

Para classificação das amostras em perigosos ou não-perigosas utilizou-se o ensaio de lixiviação conforme norma NBR 10005 (ABNT, 2004). O procedimento consistiu basicamente em contatar uma solução extratora de ácido acético com a amostra, agitar a suspensão e filtrar. O filtrado constituiu o extrato lixiviado que foi analisado e cujos resultados foram comparados com ANEXO F da norma NBR 10004 (ABNT, 2004).

Além da solução extratora de ácido acético, utilizou-se também como solução lixivante uma solução de ácido sulfúrico. Este procedimento foi adotado porque atualmente a lama permanece em contato com a solução ácida gerada na cava da mina. Desta forma testou-se, então, o potencial lixiviador de uma solução similar à do local de disposição da lama. De acordo com a norma, os resíduos classificados como Classe I, perigosos, têm características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou ainda patogenicidade e os resíduos classificados como Classe II, não-perigosos, não causam prejuízo à saúde e ao meio ambiente.

3.3.2 Inerte e não inerte

Os resíduos classificados como Classe II, não perigosos, são divididos em inertes e não inertes. Um resíduo considerado não inerte apresenta constituintes que são solubilizados em água destilada em concentração superior ao previsto em norma. Um resíduo inerte, não apresenta constituintes solubilizados em concentração superior ao previsto em norma.

O procedimento para classificação dos resíduos em inerte e não inerte consistiu na obtenção do extrato solubilizado, de acordo com a norma NBR 10006 (ABNT, 2004), utilizando-se 250,0g de amostra base seca em um litro de água destilada. Esse procedimento teve por objetivo verificar a solubilização de substâncias presentes na amostra. Os valores permitidos em norma estão descritos no ANEXO G da norma NBR 10004 (ABNT, 2004).

3.4 Ensaios de extração sequencial

Este procedimento consistiu no contato das amostras com diferentes soluções extratoras, cada qual capaz de dissolver seletivamente um tipo de fase específica, permitindo identificar as classes minerais às quais os contaminantes estivessem quimicamente associados na matriz do resíduo. O procedimento para extração sequencial foi baseado no protocolo proposto por Pantuzzo (2008), que indica a solução extratora de acordo com o(s) mineral(is) alvo(s) e está descrito detalhadamente a seguir:

Etapa 1A) Extração com água deionizada: fases solúveis.

Pesaram-se quantitativamente 1,000g de amostra em vidro de relógio e transferiu-se para um béquer de 1L contendo 850mL de água deionizada, o qual ficou em agitação por 24h. Pesou-se a membrana filtrante de ésteres de celulose de 0,45 μ m e 47 mm de diâmetro e anotou-se a massa. Após agitação de 24h, a amostra foi filtrada utilizando sistema Millipore e a membrana filtrante. Após filtração, transferiu-se cuidadosamente a membrana filtrante contendo a amostra para um vidro de relógio. Lavou-se o sistema de filtração utilizando um frasco lavador com ponteira bem fina, retirou-se toda amostra aderida nas paredes do sistema de filtração e transferiu-a para o vidro de relógio contendo a membrana de filtração. Levou-se o vidro de relógio à estufa por 6h a 40°C. Resfriou-se em dessecador. Transferiu-se o filtrado para balão volumétrico de 1L, completando o volume

com água deionizada e homogeneizou-se. Este filtrado constituiu a etapa 1A da extração sequencial e foi encaminhado à análise química para determinar elementos foco. Após secar e resfriar o vidro de relógio contendo o resíduo pesou-se a membrana com o resíduo e anotou-se a massa. Transferiu-se todo o resíduo para um tubo de centrifuga de fundo redondo e reservou-se. Pesou-se a membrana vazia e suja e anotou-se a massa. Observações: a membrana filtrante foi previamente seca em estufa por 30 minutos a 80°C com objetivo de eliminar possível umidade que pudesse interferir na massa. Foram utilizadas luvas e pinça para manusear a membrana e os materiais.

Etapa 1B) Extração com solução tampão de acetato de sódio/ ácido acético (NaOAc 1mol.L⁻¹/ HOAc) (pH 5,0): íons trocáveis, carbonatos e óxidos de cálcio.

Adicionaram-se 25mL de solução tampão de acetato de sódio 1 mol.L⁻¹ em ácido acético pH=5 no tubo centrífugo contendo o resíduo da etapa anterior (1A). Agitou-se em agitador rotatório 360° por 5h a temperatura ambiente. Após agitação, centrifugou-se por 15 minutos e rotação 3.500 rpm. Pesou-se a membrana filtrante, previamente seca em estufa por 30 minutos a 80°C, e anotou-se a massa. Filtrou-se a solução, utilizando sistema de seringa de ponta rosqueável e capacidade de 60mL, para outro tubo centrífugo de fundo redondo. Acoplou-se na seringa o porta filtro de ponta rosqueável da Millipore com a membrana filtrante de nylon de 0,45µm e 25mm de diâmetro. Após a filtração, reservou-se o resíduo. Transferiu-se o filtrado para balão volumétrico de 100mL, completou-se o volume com água deionizada e homogeneizou-se. Encaminhou-se para análise, identificado como 1B.

Etapa 1C) Extração com hidroxilamina em ácido clorídrico (NH₂OH/HCl) 0,40 mol.L⁻¹ (em HCl 0,25 mol.L⁻¹, a 50°C): oxi-hidróxidos de ferro e manganês amorfo.

Adicionaram-se 25mL de solução de hidroxilamina 0,40 mol.L⁻¹ no tubo centrífugo contendo o resíduo da etapa anterior (1B). Foi agitada em agitador horizontal por 1h a temperatura de 50°C. Resfriou-se a temperatura ambiente. Centrifugou-se por 15 minutos e rotação de 3.500 rpm. Pesou-se a membrana filtrante de nylon previamente seca em estufa e depois, colocou-se no porta filtro com auxílio de pinça, acoplou-se na seringa e filtrou-se. Após filtrar, reservou-se o resíduo. Transferiu-se o filtrado para balão volumétrico de 100mL, o volume foi completado com água deionizada e homogeneizou-se. Encaminhou-se para análise, identificado como 1C.

Etapa 1D) Extração com ácido ascórbico $6,6\text{g.L}^{-1}$, citrato de sódio $8,82\text{g.L}^{-1}$ (em HCl $4,2\text{mol.L}^{-1}$, a 80°C): oxi-hidróxidos de ferro cristalino.

Adicionaram-se 25mL de solução extratora, ácido ascórbico $6,6\text{g.L}^{-1}$, citrato de sódio $8,82\text{g.L}^{-1}$ em ácido clorídrico no tubo centrífugo contendo o resíduo da etapa anterior. Agitou-se em agitador horizontal por 150 minutos a 80°C . Resfriou-se a temperatura ambiente. Centrifugou-se por 15 minutos e rotação de 3.500 rpm. Colocou-se a membrana filtrante, previamente pesada e seca, no porta filtro e acoplou-se na seringa para filtração. Após filtração reservou-se o resíduo. Transferiu-se o filtrado para balão volumétrico de 100mL, completou-se o volume com água deionizada e homogeneizou-se. Encaminhou-se para análise como 1D. Observações: a solução extratora decompõe-se com muita facilidade e, portanto, foi guardada em frasco âmbar, recoberto com papel alumínio e sob refrigeração. A membrana filtrante usada era de ésteres de celulose, pois a de nylon decompõe-se em contato com esta solução extratora.

Etapa 1E) Extração com mistura ácida ($\text{HCl}/\text{HF}/\text{HNO}_3$), seguida da decomposição da fração residual sob aquecimento a 150°C : silicatos e óxidos quimicamente resistentes.

Prepararam-se 25mL de mistura ácida, adicionando 10mL de ácido fluorídrico, 10mL de ácido clorídrico e 5mL de ácido nítrico. Essa mistura foi manuseada em béquer de teflon. Transferiu-se quantitativamente o resíduo da etapa anterior (1D) para o béquer de teflon contendo a mistura ácida e aqueceu-se a 150°C até volatilizar todos os gases e diminuir o volume da mistura. Adicionou-se mais 5mL de ácido clorídrico, deixou-se resfriar em temperatura ambiente e transferiu-se para balão volumétrico de 100mL. Completou-se o volume e homogeneizou-se. Identificou-se como etapa 1E e encaminhou-se para análise.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização química e mineralógica

4.1.1 Fluorescência de raios X

Os resultados encontrados a partir da técnica de fluorescência de raios X utilizada para determinar urânio, tório, terras raras e outros metais, estão listados na TAB. 2 e detalhados no ANEXO A. As Lamas Intermediárias e Antigas apresentaram maior teor de urânio 0,64% e 0,58%, respectivamente, e iguais teores de tório 0,04%. A concentração de urânio na Lama Fresca, 0,24%, é menor que as demais e pode ser decorrente do processo atual utilizado para neutralizar a água ácida que utiliza maior quantidade de cal. O urânio nestas amostras deve ter sido precipitado na forma de diurato de cálcio, ou seja, CaU_2O_7 . A Lama Intermediária, que apresentou maior teor de urânio, apresenta a particularidade de estar em contato com a água ácida que possui em torno de 10mg L^{-1} de urânio.

O urânio tem aqui o seu destaque devido à sua importância econômica. O minério de urânio extraído em Caetité/BA, explorado também pela Indústria Nuclear do Brasil (INB), apresenta teor médio de 2900 ppm de U_3O_8 , ou seja, em torno de 0,29% (<http://www.cnen.gov.br/lapoc/tecnica/licfisc.asp>). As Lamas Intermediárias e Antigas apresentaram valor superior ao do minério de Caetité, indicando que existe um potencial econômico favorável à recuperação deste elemento.

Os resultados de terras raras apresentaram diferenças expressivas, valores bem altos na Lama Intermediária, 15,6%, seguidas das Lamas Fresca, 7,4% e Antiga, 3,50%. Os elementos La e Ce constituíram mais de 75% dos elementos de terras raras nas Lamas Intermediária e Fresca e, aproximadamente, 68% na Lama Antiga. Embora esses valores sejam elevados, a recuperação não é economicamente viável, devido ao elevado custo de extração e também por apresentarem teores inferiores aos encontrados em minerais de Terras Raras. No mineral Bastnasita, por exemplo, este valor encontra-se em torno de 28,0% de La_2O_3 e 40,6% de CeO_2 (LAPIDO, 1994).

TABELA 2 - Concentração de urânio, tório, terras raras e outros metais por fluorescência de raios X, sistema KeveX, para as Lamas Fresca, Intermediária e Antiga.

<i>Elementos analisados</i>	<i>Lama Fresca (%)</i>	<i>Lama Intermediária (%)</i>	<i>Lama Antiga (%)</i>
U ₃ O ₈	0,24	0,64	0,58
ThO ₂	0,01	0,04	0,04
Terras raras*	7,39	15,59	3,49

* Terras raras e outros metais = La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, SrCO₃, Y₂O₃, ZrO₂. A tabela completa encontra-se no ANEXO A.

4.1.2 Análise química por via úmida e absorção atômica

Os resultados de análise química por via úmida e absorção atômica estão apresentados na TAB.3. Os teores de óxido e carbonato de cálcio apresentaram-se elevados devido ao processo utilizado para neutralizar a água ácida que consiste na adição de cal. Além disso, as lamas podem sofrer intemperismo em contato com o ar transformando os óxidos em carbonatos. A Lama Intermediária apresentou menor valor para CaCO₃ sendo 3,38%. Esse valor justifica-se pelo fato desta lama estar submersa na cava da mina e ter menor contato com o ar atmosférico. Em relação ao CaO, os resultados variaram de 16,6% para a Lama Antiga, 27,0% para Lama Intermediária e 29,6% para Lama Fresca. Como foi dito anteriormente, o sistema atual de tratamento utiliza mais cal devido à necessidade de atender ao padrão de lançamento do Mn, que vem se tornando menor com o passar dos anos.

Verificou-se a presença de outros metais nas lamas como manganês, ferro, alumínio, silício, zinco e magnésio. Esses metais são decorrentes da lixiviação ácida da mina. Os resultados obtidos, de modo geral, não seguiram uma regularidade, apresentando grande discrepância nas medidas, conforme destacado a seguir: Lama Antiga apresentou menores valores para Mn sendo 1,45%, e as Lamas Fresca e Intermediária 3,75% e 4,28%, respectivamente. A determinação do manganês foi importante devido à sua elevada presença nos solos brasileiros e por ser um elemento encontrado na drenagem ácida de Poços de Caldas em concentração de 140mg.L⁻¹ bastante superior a média encontrada (10-15mg.L⁻¹). Os resultados com a maior diferença nos teores foram para o ferro, sendo que a Lama Fresca apresentou 0,54%, a Lama Intermediária 1,90% e a Lama Antiga 7,69%. De acordo com a INB a Lama Antiga apresenta em sua composição o resíduo do moinho da planta de processamento o que pode explicar em parte estas discrepâncias encontradas. Os

teores de zinco foram inferiores a 0,83% sendo que esta análise é importante devido à toxicidade deste metal. Teve-se o cuidado de avaliar também o arsênio por ser um elemento altamente tóxico e muito encontrado em águas ácidas devido à lixiviação da arsenopirita. Os teores de arsênio foram inferiores a 0,01%. Em relação ao sulfato, a Lama Intermediária apresentou 14,5% e as Lamas Frescas e Antigas 23,1% e 17,7%, respectivamente.

TABELA 3 - Resultados de análise química por via úmida e absorção atômica.

<i>Análises</i>	<i>Lama Fresca (%)</i>	<i>Lama Intermediária (%)</i>	<i>Lama Antiga (%)</i>
Perda ao fogo *	31,2	30,5	35,4
Umidade **	10,3	11,1	9,60
Voláteis ***	18,5	17,8	22,5
CaCO ₃	7,20	3,38	7,37
Mn	3,75	4,28	1,45
CaO	29,6	27,0	16,6
As	0,01	0,01	< 0,01
S	1,10	< 0,10	2,00
SO ₄ ⁻²	21,9	14,5	17,7
Fe ₂ O ₃	0,54	1,90	7,69
F ⁻	1,45	2,50	0,68
Zn	0,53	0,83	0,57
Al	1,69	3,95	1,20
SiO ₂	0,92	2,08	2,78
MgO	2,82	1,62	1,03

* Perda ao fogo = carbonatos.

** Umidade = água.

*** Voláteis = matéria orgânica e água de hidratação da rede cristalina.

4.1.3 Área superficial

A determinação da área superficial específica foi realizada por meio da adsorção de nitrogênio (modelo BET) e os resultados mostrados na TAB. 4. Devido ao fato de a Lama Intermediária apresentar maior área superficial, 134,24 m².g⁻¹, trata-se de um material com maior porosidade em relação as outras lamas estudadas, podendo ser mais reativa ou

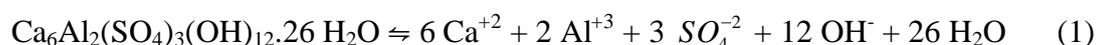
mesmo adsorver maior quantidade de metais. As Lamas Fresca e Antiga, apresentaram áreas superficiais bem menores, sendo $16,55\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $34,90\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. A grande diferença entre as áreas superficiais das Lamas é devido ao contato da Lama Intermediária com a água ácida. Esse contato favorece a dissolução de minerais e possibilita maior contato com o meio externo, permitindo as trocas iônicas e gasosas, neste caso gás carbônico e oxigênio.

TABELA 4 - Área superficial específica das Lamas por adsorção de nitrogênio.

	<i>Lama Fresca</i>	<i>Lama Intermediária</i>	<i>Lama Antiga</i>
Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	16,55	134,24	34,90

4.1.4 Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas foi possível utilizando-se difração de raios X conforme resultados apresentados na TAB. 5. As fases predominantes, maiores que 50%, são Etringita para as Lamas Frescas e Antigas e Gipso para a Lama Intermediária. A Lama Intermediária disposta na cava da mina está em contato com a água ácida e o pH ácido favorece a dissolução da Etringita. Portanto, a predominância de Gipso na Lama Intermediária pode estar relacionada à dissolução da Etringita, fato que não acontece com as Lamas Frescas e Antigas por não estarem em contato com a água ácida. Myneni et al. (1998) descrevem a dissolução congruente, em pH superior a 10,7, da Etringita, conforme equação:



Os autores, Myneni et al., reportaram a formação de Gipso e hidróxido de alumínio numa dissolução incongruente da Etringita em pH ácido e a partir de difração de Raios X, verificaram a formação exclusiva de Gipso em pH inferior a 9 para a amostra estudada.

Todos os minerais identificados acima apresentam cálcio em sua estrutura cuja presença é devida à neutralização da água ácida com cal. A Calcita e a Wattevilleíta ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) são fases cristalinas característica da Lama Fresca e Antiga, respectivamente, numa concentração inferior a 10%. A Bassanita ($\text{CaSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$) e o Gipso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são fases cristalinas presentes como minoritárias nas Lamas Antiga e Fresca. A fase cristalina minoritária da Lama Intermediária apresenta além da Bassanita, a Anidrita (CaSO_4) com concentração inferior a 5%. Tal fato justifica-se por esta lama

apresentar como fase majoritária o Gipso que ao desidratar gera Anidrita. Observando a TAB. 6 que apresenta as fórmulas químicas e solubilidade das fases cristalinas e de acordo com as análises de difração de raios X, TAB. 5, verificou-se que a Lama Antiga compõe-se de fases cristalinas muito hidratadas. Essa hidratação contribuiu para um teor maior de voláteis, conforme TAB. 3, sendo 22,5% para Lama Antiga, 18,5% Lama Fresca e 17,8% para a Lama Intermediária.

TABELA 5 - Fases cristalinas das Lamas Fresca, Intermediária e Antiga por difração de raios X, método pó.

AMOSTRA	FASE CRISTALINA IDENTIFICADA			
	Predominante > 50%	Maior < 30%	Menor < 10 %	Minoritária < 5%
Lama Fresca	Etringita	-	Calcita	Bassanita Gipso Rutilo
Lama Intermediária	Gipso	Etringita	-	Anidrita Bassanita
Lama Antiga	Etringita	-	Wattevilleíta	Bassanita Gipso Calcita

TABELA 6 – Fases cristalinas identificadas por difração de raios X, com respectivas fórmulas químicas e solubilidade.

Fase cristalina	Fórmula química	Solubilidade (g/100mL H ₂ O fria)
Anidrita	CaSO ₄	0,209
Bassanita	CaSO ₄ . H ₂ O	*
Calcita	CaCO ₃	0,0014
Etringita	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26 H ₂ O	*
Gipso	CaSO ₄ . 2H ₂ O	0,241
Wattevilleíta	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂ . 4H ₂ O	*
Fluorita	CaF ₂	0,0016
Gibbsita	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	Insolúvel
Portlandita	Ca(OH) ₂	0,185

* Valores não determinados no Handbook of Chemistry and Physics, 1st Student Edition.

Devido à abundância de minerais de cálcio e Gipso, fez-se necessário realizar pesquisas envolvendo a remoção desses minerais majoritários presentes nas lamas, com objetivo de destacar outras fases cristalinas minoritárias. A remoção desses minerais majoritários foi realizada lavando as amostras com água deionizada. As Lamas Frescas e Antigas por apresentarem Etringita como fase majoritária não foi lavada, uma vez que este mineral é praticamente insolúvel em água. O Gipso apresenta solubilidade de 0,241g/100gH₂O, TAB. 6, portanto, a Lama Intermediária, constituída basicamente de Gipso, foi lavada com água deionizada e o resultado de difração de raios X é apresentado na TAB. 7.

A remoção do Gipso da Lama Intermediária foi realizada de acordo com procedimento proposto por Pantuzzo et al. (2007) que estudaram uma técnica de remoção de gesso, gerado em processos de precipitação de arsenato férrico em efluentes industriais com elevado teor de sulfato. Com base em tal protocolo foi realizada uma lavagem da Lama Intermediária utilizando 1g de amostra e volume de 800mL de água deionizada. Após a retirada do Gipso, a amostra apresentou uma predominância de material amorfo, conforme TAB. 7, e resultou na identificação de outras quatro fases cristalinas: Calcita, Fluorita, Gibbsita e Portlandita. As fases cristalinas identificadas após a lavagem apresentaram-se em concentração inferior a 10%.

TABELA 7 - Fases cristalinas por difração de raios X método pó, para amostra da Lama Intermediária após lavagem com água deionizada.

<i>AMOSTRA</i>	<i>FASE CRISTALINA IDENTIFICADA</i>	
	Predominante > 70%	Menor < 10 %
Lama Intermediária	Amorfa	Calcita Fluorita Gibbsita Portlandita

Os difratogramas de raios X das Lamas Fresca, Intermediária e Antiga são mostrados posteriormente nas FIG. 14, 16 e 18, respectivamente. São apresentados nessas figuras os difratogramas das amostras originais, após lavagem com água deionizada e após extração com NaOAc/HOAc.

4.1.5 Análise térmica

A análise térmica tem por objetivo descrever o comportamento térmico da amostra, ou seja, se sofre decomposição, desidratação e variação de energia e massa quando aquecida. Desta forma as fases cristalinas e a pureza das lamas podem ser determinadas. As FIG. 5, 6 e 8 apresentam os diagramas TGA–DTA para as amostras em estudo. As Lamas Antigas e Frescas apresentaram um comportamento semelhante, uma vez que possui o mineral Etringita como fase majoritária. Identificou-se um pico em uma temperatura entre 600° e 700°C nas três lamas conforme FIG. 5, 6 e 8. Esse pico refere-se à decomposição do mineral Calcita e corresponde à liberação de gás carbônico. A análise térmica da Lama Fresca na FIG. 5 apresenta quatro transições características de perda de água, sendo a primeira no intervalo de temperatura entre 25° e 175°C que resultou numa perda de massa de 15,89%. As demais transições ocorreram entre 175° e 450°, 450° e 775°C e ainda entre 775° e 1300°C que resultaram num total de 17,015% de perda de massa. Essas transições são referentes à perda de água da estrutura cristalina do mineral Etringita e da perda de gás carbônico do mineral Calcita. A perda de massa total foi equivalente a 32,91%, enquanto que a porcentagem de massa das moléculas de água da Etringita é 37,32%. Essa diferença, inferior a 5%, refere-se à impureza e decomposição da calcita. Este resultado também está de acordo com a análise de perda ao fogo (TAB. 3) que representou 31,2% da Lama Fresca.

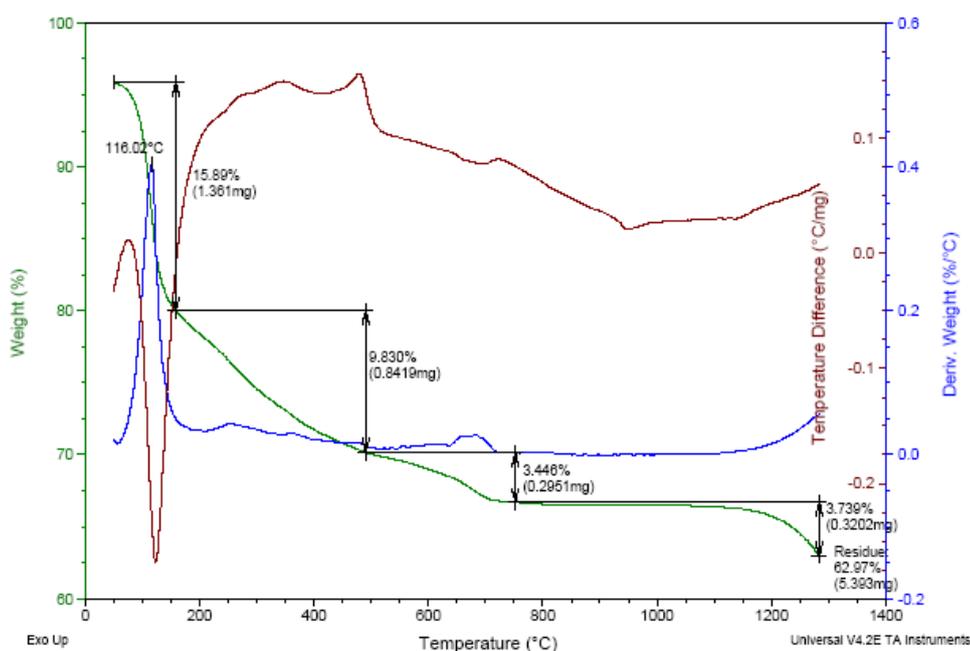


FIGURA 5 – Diagrama TGA–DTA obtido para a Lama Fresca.

A FIG. 6 refere-se à Lama Antiga e apresenta também quatro intervalos referentes à desidratação do mineral Etringita de forma semelhante à Lama Fresca. A perda de massa total durante a análise térmica para esta lama foi de 35,94%. Em relação à análise de perda ao fogo a Lama Antiga apresentou basicamente a mesma perda, 35,4% apresentado no TGA–DTA.

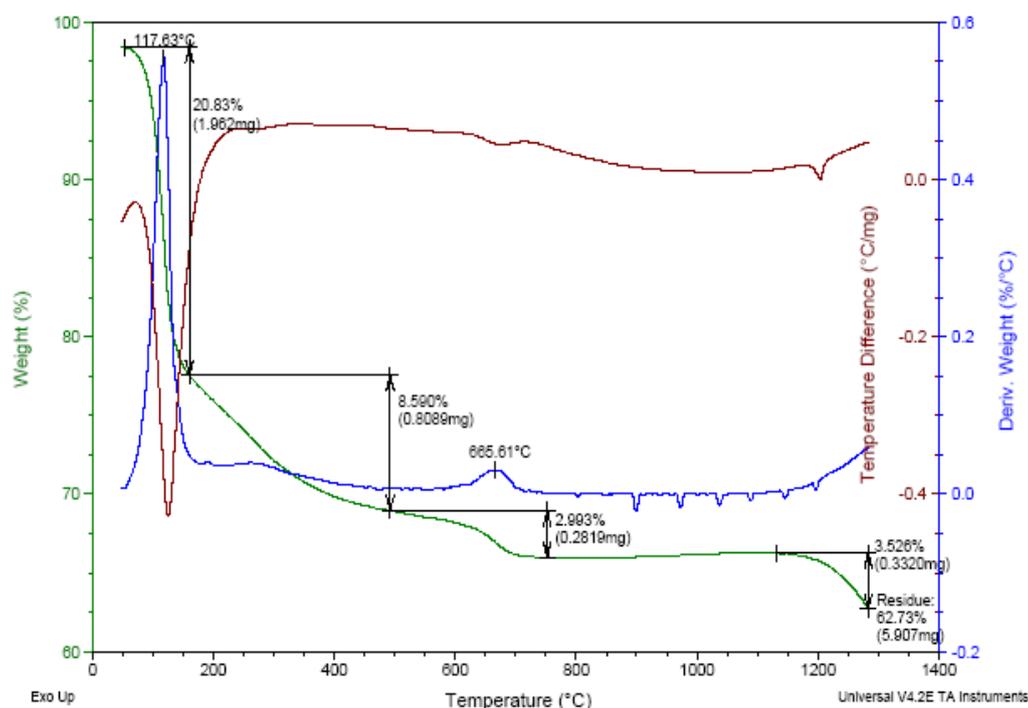


FIGURA 6 – Diagrama TGA–DTA obtido para a Lama Antiga.

Um estudo realizado por Perkins e Palmer (1998) identificou intervalos de DTA–TGA característicos para uma amostra de Etringita pura, conforme FIG.7. Segundo estes autores em uma temperatura entre 40° e 180°C ocorrem um pico de desidratação equivalente a 22 moléculas de água por mol de Etringita, entre 180° e 280°C ocorre uma nova desidratação referente a 4 moléculas de água. De 280° a 600°C, assim como de 600° a 900°C, ocorre à perda de 2,5 moléculas de água, porém referentes à estrutura interna do cristal. Comparando esse estudo com os resultados obtidos para a Lama Fresca e Antiga foi possível observar intervalos de temperatura próxima das quatro transições características observadas. Dessa forma fica evidente que o material que está sofrendo a desidratação é a Etringita. As diferenças nestes intervalos justificam-se devido ao fato de as lamas em estudos serem compostas de outras fases minerais e não somente Etringita. Outra característica das análises de DTA–TGA constitui-se em observar a curva de temperatura para determinar se uma transição é endotérmica (concavidade para cima) ou exotérmica

(concavidade para baixo). No estudo de Alvarez-Ayuso e Nugterem (2004) atribuíram-se um pico endotérmico na temperatura de 144°C à desidratação da Etringita. As lamas Frescas e Antigas apresentaram picos endotérmicos numa temperatura entre 120° e 150°C confirmando também a presença da Etringita.

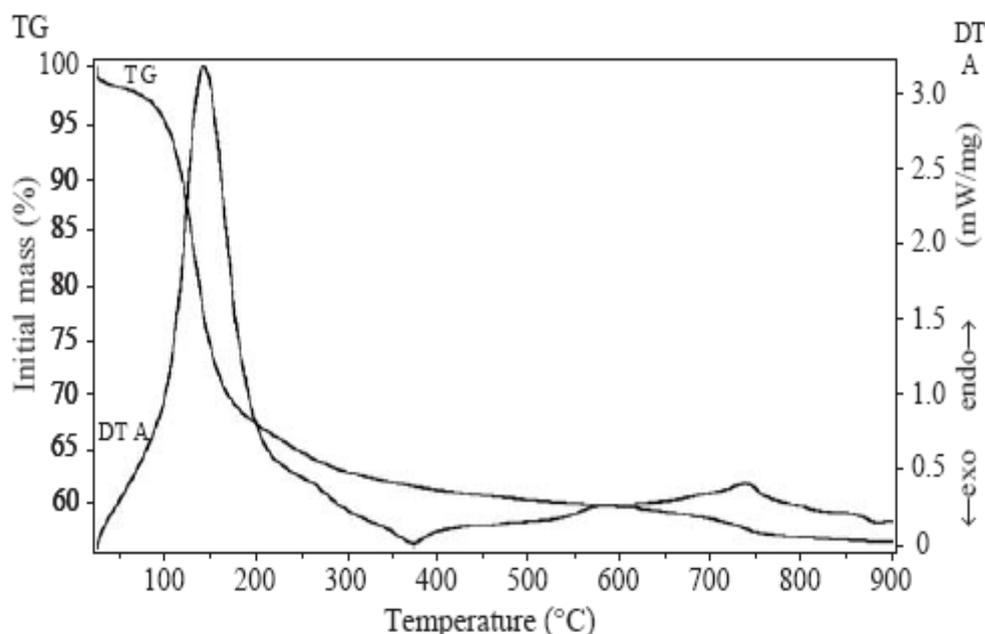


FIGURA 7 – Diagrama TGA – DTA de um sólido composto de Etringita. (Perkins, R. B. and Palmer, C. D., 1998).

A análise térmica da Lama Intermediária está apresentada na FIG. 8. A fase mineral predominante nesta lama é o Gipso (TAB. 5), por isso, esperou-se um comportamento diferente das Lamas Fresca e Antiga. Neste gráfico encontraram-se dois intervalos de temperatura característicos de perda de água sendo eles entre 25° e 175°C, 200° e 400°C e um característico da decomposição da calcita entre 600° e 700°C, que resultou numa perda total de massa de 31,0%. A análise de perda ao fogo representou 30,5% da lama indicando conformidade entre as diferentes técnicas utilizadas. Os intervalos de temperatura encontrados referem-se à desidratação do Gipso e da Etringita. Segundo Strydom e Potgieter (1999) os picos endotérmicos em temperaturas entre 160° e 200°C são característicos da desidratação do Gipso natural. A Lama Intermediária apresentou picos endotérmicos nas temperaturas de 136,6° e 251°C, tal diferença justifica-se pelo fato da amostra em estudo não ser pura. Encontrou-se também um pico menor em 600°C referente à decomposição da Calcita, que foi determinada também no teste de difração de raios X após a lavagem da amostra (TAB. 7).

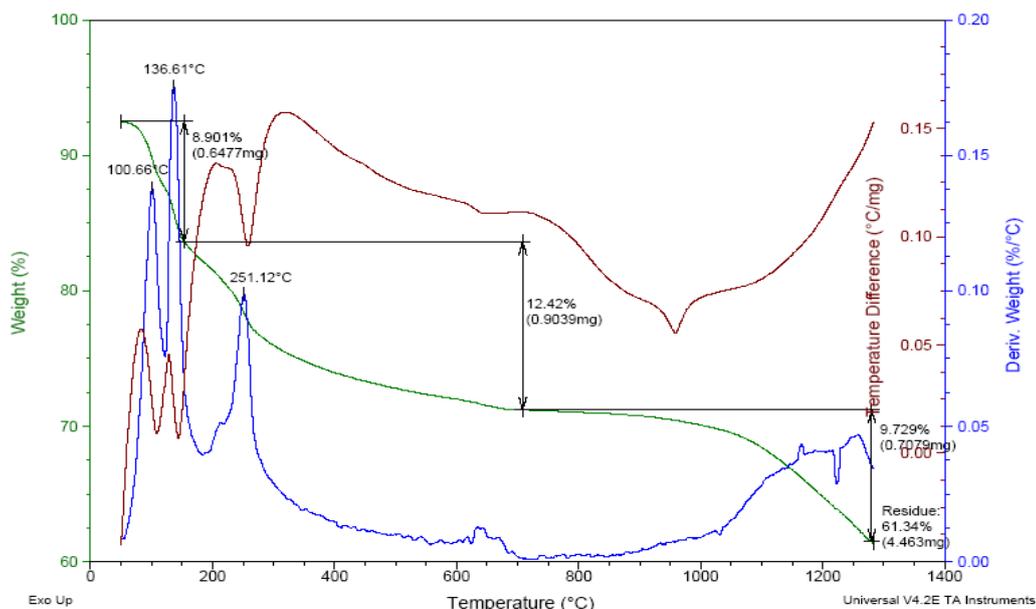


FIGURA 8 – Diagrama TGA – DTA obtido para a Lama Antiga.

4.1.6 Microsonda eletrônica

Pela técnica de difração de raios X não foi possível determinar em qual fase cristalina o urânio estava presente nas três amostras devido a dois fatores: limite de detecção do aparelho superior a 5% e grande quantidade de material amorfo. Mesmo após lavagem das amostras com água deionizada, nos quais foram removidos minerais solúveis, não foi possível a detecção do urânio por difração de raios X. Desta forma, foi utilizada a técnica microsonda eletrônica acoplada ao EDS para verificar a composição elementar das amostras, identificarem fases e possíveis associações do urânio a determinados grupos químicos, como carbonatos, sulfatos ou até mesmo detectar o diuranato de cálcio.

As FIGURAS 9 e 10 apresentam os dados para a Lama Intermediária original e após lavagem com água, respectivamente. A Lama Intermediária original está representada na FIG. 9 com um aumento de 150x. Na análise de microsonda eletrônica foi mostrada no ponto 1 a presença de cálcio, lantânio, cério e terras raras, possivelmente associadas a óxidos e carbonatos. O ponto 2 constituiu-se basicamente de alumínio, cálcio, manganês e ferro, além de carbono e oxigênio e, como elementos minoritários, aparecem silício, lantânio, cério, zinco e enxofre. O ponto 3 esta técnica identificou uma partícula composta de mais de uma fase, mas tendo como elementos característicos cálcio, alumínio, enxofre, carbono e no centro alguns pontos luminosos referentes ao ferro e manganês. É possível a presença de urânio nesta fase devido à alta luminosidade detectada pelo aparelho no ponto 3, porém o teor não foi suficiente para detecção do aparelho. O ponto 4 também apresentou

alumínio, manganês e cálcio, como elementos majoritários, e traços de magnésio, zinco e sódio.

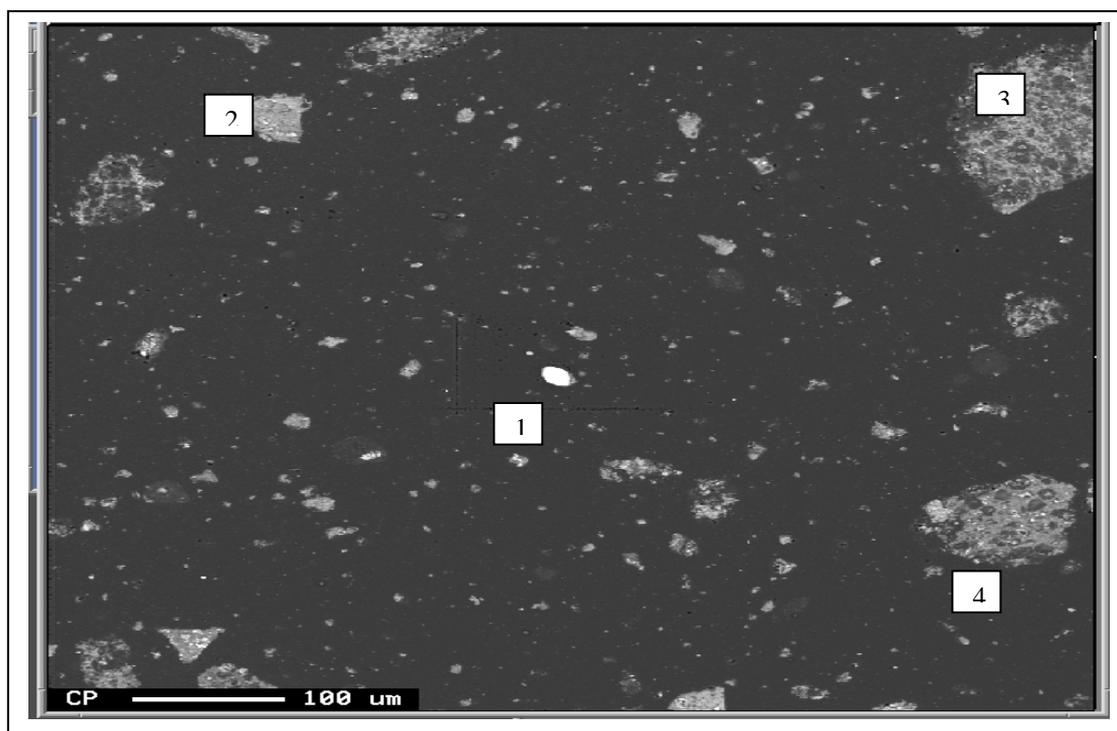


FIGURA 9 – Microsonda eletrônica da Lama Intermediária original, com aumento de 150x.

A Lama Intermediária após lavagem está apresentada na FIG. 10 com aumento de 150x. Nos pontos 1, 2 e 3 foi mostrado pela microsonda eletrônica que se compõem basicamente de cálcio, alumínio, carbono e um pouco de manganês. Os constituintes minoritários são silício, enxofre, terras raras, zinco e magnésio. Como a lavagem da Lama Intermediária promoveu a remoção de grande parte do gesso, esperava-se uma maior identificação dos elementos minoritários, como o urânio. Entretanto, tal fato não ocorreu.

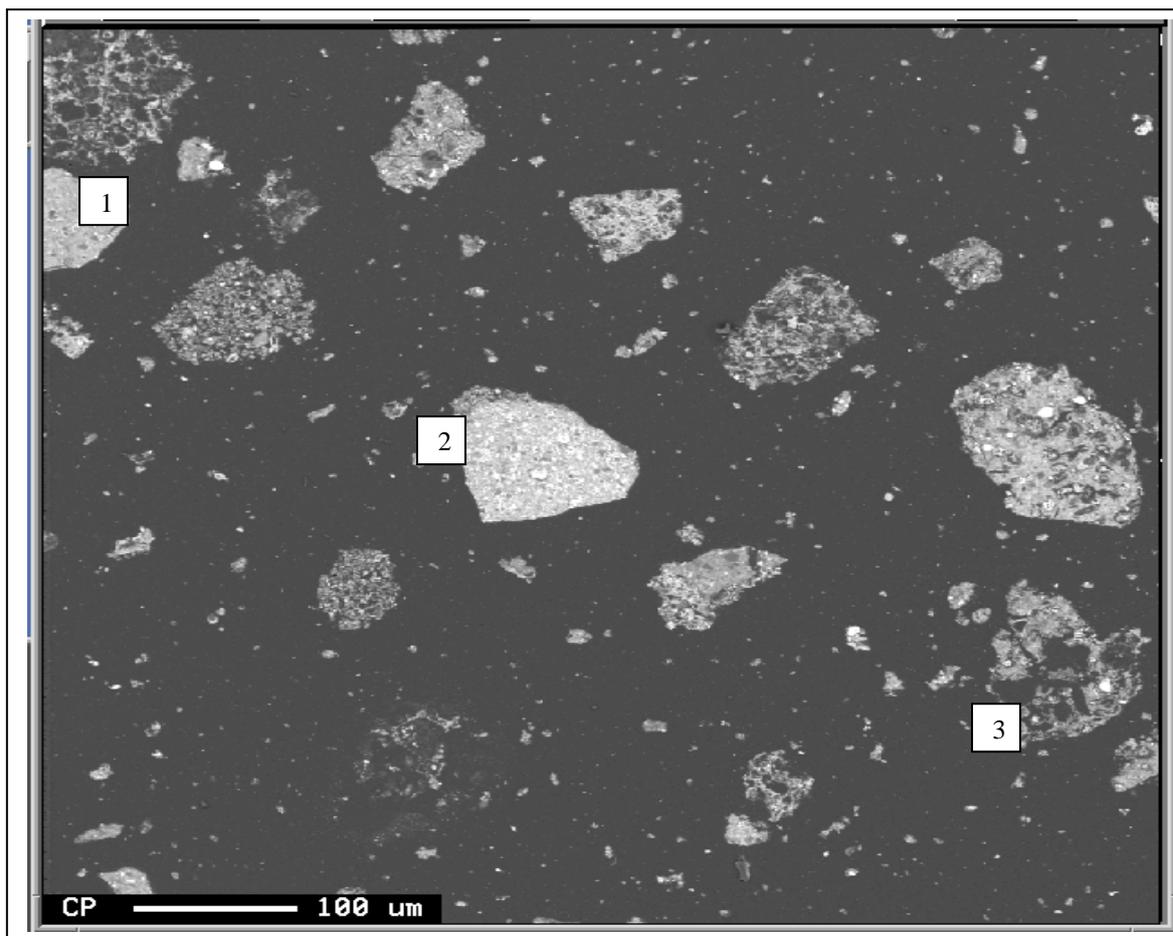


FIGURA 10 – Microsonda eletrônica da Lama Intermediária após lavagem com água deionizada, com aumento de 150x.

A Lama Fresca original está apresentada na FIG. 11 com um aumento de 140x. Foi mostrada pela microsonda eletrônica no ponto 1 a presença de cálcio, carbono e oxigênio. O ponto 2 constituiu-se basicamente de cálcio, alumínio e apresenta como elementos minoritários silício, magnésio, terras raras, enxofre, manganês e zinco.

A Lama Fresca após lavagem também foi analisada com um aumento de 150x e os resultados apresentaram-se semelhantes ao obtido na análise da lama original. Os constituintes foram basicamente cálcio, carbono, oxigênio e alumínio e elementos minoritários sendo enxofre, silício e manganês.

A Lama Antiga original também foi analisada com um aumento de 150x e apresentou os seguintes constituintes: ferro, oxigênio, cálcio, alumínio, enxofre e carbono. As imagens de microsonda eletrônica das Lamas Fresca lavada e Antiga original não foram apresentadas devido à semelhança de resultados entre as amostras.

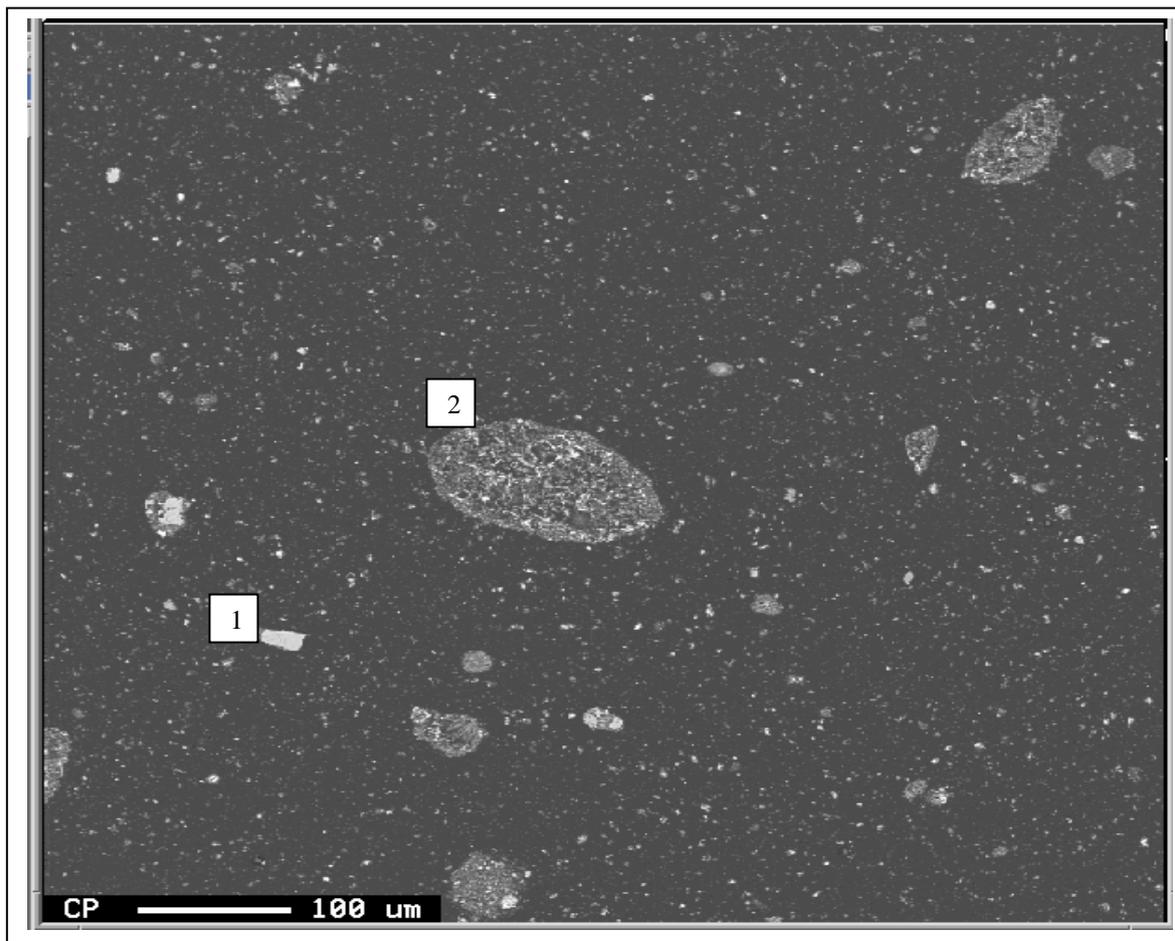


FIGURA 11 – Microsonda eletrônica da Lama Fresca original, com aumento de 140x.

A FIG. 12 apresenta a Lama Antiga, após lavagem, analisada com um aumento de 400x. Os constituintes presentes são basicamente os mesmos encontrados nas análises anteriores. Nessa amostra foi possível detectar a presença de urânio como elemento minoritário, na região indicada pelo ponto 1.

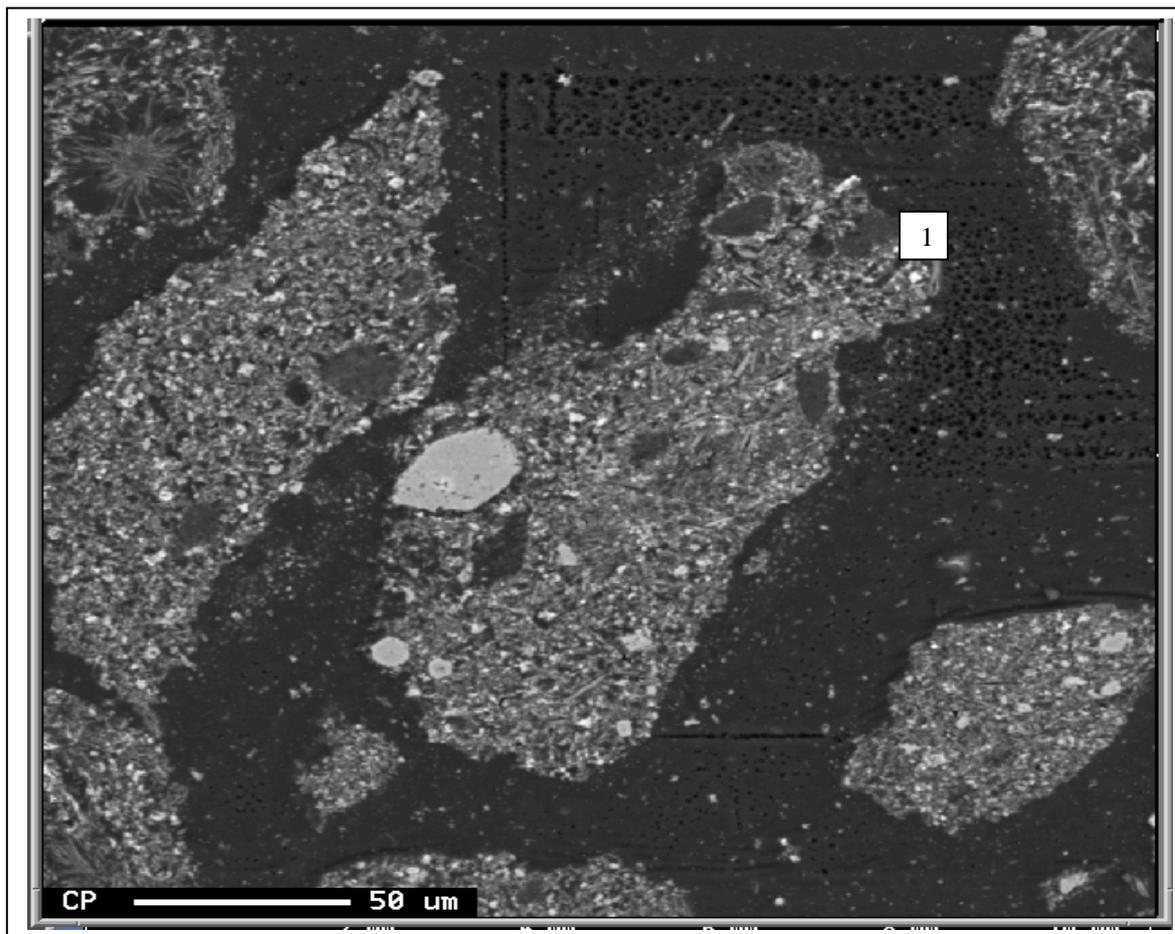


FIGURA 12 – Microsonda eletrônica da Lama Antiga após lavagem com água deionizada, com aumento de 400x.

A FIG. 13 mostra o pico referente ao urânio, porém de forma pouco definida e próxima ao background. Na área analisada havia uma quantidade maior de ferro, indicando uma possível associação do ferro ao urânio. Posteriormente, provou-se pela extração sequencial que esta associação acontece, pois 40,6% do urânio da Lama Antiga foram extraídos na fase de óxihidróxidos de ferro e manganês amorfos.

De modo geral foi difícil determinar o urânio por esta técnica, talvez devido à porosidade do material que pode agregar mais de uma fase e pelo fato do urânio estar finamente disseminado nas amostras, tendo como agravante o seu baixo teor.

As terras raras foram detectadas com frequência por meio da técnica de microsonda eletrônica nas diferentes lamas devido ao alto teor, conforme indicado também pela análise química.

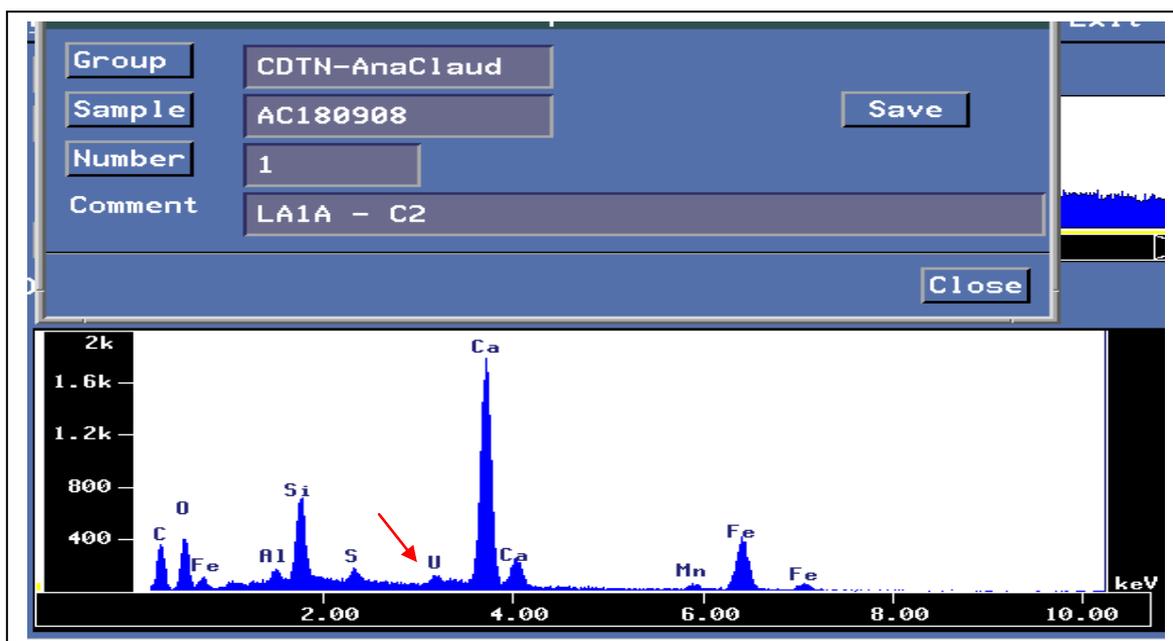


FIGURA 13 – Espectrograma obtido por microsonda eletrônica da Lama Antiga após lavagem com água deionizada, com aumento de 400x.

4.1.7 Determinação de radionuclídeos

A TAB. 8 apresenta os resultados da atividade específica dos radionuclídeos ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra e a contagem alfa e beta total para as amostras em estudo. Apesar de todas as amostras apresentarem valores abaixo do limite de isenção, de acordo com a Posição regulatória PR-3.01/001 da CNEN que é de 10.000Bq.kg^{-1} para ^{226}Ra e ^{228}Ra e 1.000Bq.kg^{-1} para o ^{210}Pb , a CNEN estabelece que, no caso de grandes quantidades de material envolvendo substâncias radioativas naturais ou tecnologicamente alteradas, os valores para dispensa devem ser estabelecidos caso a caso. Pela PR-3.01/001 entende-se por grandes quantidades de material i) materiais radioativos em quantidades superiores a 1 tonelada; ii) materiais advindos de operações de desmonte ou descomissionamento de instalações nucleares e radiativas; iii) áreas utilizadas como depósito de estéréis ou de rejeitos de mineração. Portanto, acredita-se que os materiais em estudo se enquadram dentro item iii e devem ser avaliados de forma específica. Ainda podemos dizer que o teor de ^{226}Ra se encontra dentro da concentração média mundial no solo que varia de 17 a 60Bq.kg^{-1} (média de 35Bq.kg^{-1}) (UNSCEAR, 2000). O ^{226}Ra é o quinto elemento da série de decaimento do ^{238}U , tem meia-vida de 1600 anos e decai por emissão alfa. O ^{228}Ra é o segundo elemento da série de decaimento do ^{232}Th , tem meia-vida de 5,75 anos e decai por emissão beta. As amostras apresentaram teores de ^{228}Ra superiores aos de ^{226}Ra e, conseqüentemente, contagem beta superior a contagem alfa, isto porque os solos

brasileiros, em geral, apresentam teores de tório superiores aos de urânio (PÉREZ, 1997).

TABELA 8 - Radionuclídeos determinados por Espectometria Gama e Contagem Alfa e Beta total nas Lamas Fresca, Intermediária e Antiga.

<i>Determinação</i>	<i>Lama Fresca (Bq.kg⁻¹)</i>	<i>Lama Intermediária (Bq.kg⁻¹)</i>	<i>Lama Antiga (Bq.kg⁻¹)</i>
Alfa (total)	29.210 ± 4.763	70.071 ± 10.417	99.507 ± 14.632
Beta (total)	30.427 ± 3.007	69.556 ± 6.661	80.529 ± 7.693
²¹⁰ Pb	< 80	< 80	395 ± 120
²²⁶ Ra	< 20	40 ± 6	350 ± 31
²²⁸ Ra	50 ± 10	290 ± 14	1.137 ± 55

4.2 Classificação da amostra

4.2.1 Ensaio de lixiviação

O ensaio de lixiviação tem por objetivo verificar a capacidade de liberação de elementos perigosos presentes no resíduo sólido, por de dissolução em extrator, conforme norma NBR 10005 (ABNT, 2004), bem como diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004 (ABNT, 2004) ANEXO F como Classe I – perigoso e Classe II – não perigoso. Os resultados deste ensaio estão apresentados na TAB. 9. A lixiviação foi realizada com solução de ácido acético em pH aproximadamente 2,88. Pesou-se 20,0g de amostra para 1L de solução de ácido acético (pH~2,8). O valor inicial de pH da solução obtida variou entre 9,0 e 10,0. Transcorrido o tempo de ensaio descrito pela norma, mediu-se novamente o pH e o valor obtido foi entre 7,0 e 9,0.

Alguns elementos cujos valores não são especificados em norma foram analisados para atender aos objetivos do trabalho. Desta forma, verificou-se a lixiviação do urânio, devido sua importância econômica, do cálcio e sulfato devido à neutralização com cal e oxidação de sulfetos, respectivamente, e de outros metais sabidamente constituintes da água ácida como cobre, ferro, manganês, zinco e alumínio.

TABELA 9 – Resultados obtidos na lixiviação com ácido acético.

<i>Elementos analisados</i>	<i>Limite máximo (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Fresca (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Intermediária (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Antiga (mg.L⁻¹)</i>
As	1,0	< 0,09*	1,88*	< 0,09*
Ba	70,0	< 10	< 10	< 10
Cd	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pb	1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cr	5,0	< 0,20	< 0,20	< 0,20
F ⁻	150,0	6,60	7,40	7,40
Hg	0,1	< 0,10*	< 0,10*	< 0,10*
Ag	5,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Se	1,0	< 0,70*	1,71*	< 0,70*
Cu	**	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fe	**	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Al	**	3,60	2,35	3,13
Zn	**	16,0	8,0	8,0
Mn	**	0,054	< 0,01	< 0,01
Ca	**	800	660	750
SO ₄ ⁻²	**	1.000	1.000	1.000
U	**	424*	3264*	807*

* Valores expressos em µg.L⁻¹.

** Valores não estabelecidos na norma NBR 10004 (ABNT, 2004) ANEXO F

Na TAB. 10 estão os resultados de análises do ensaio de lixiviação utilizando uma solução de ácido sulfúrico (pH ~ 2,7) em substituição à solução de ácido acético. Esse ensaio teve por objetivo verificar se a liberação de elementos seria mais significativa nesse meio por simular uma condição natural da cava da mina. O direcionamento de parte da drenagem ácida do CIPC para a cava da mina, juntamente com à oxidação do material contendo pirita depositado nos arredores desta, causam a acidificação das suas águas. No entanto, observando os resultados a diferença não foi significativa e os principais elementos considerados perigosos não extrapolaram os limites estabelecidos pela norma NBR 10004 (ABNT, 2004).

TABELA 10 – Resultados obtidos na lixiviação com ácido sulfúrico.

<i>Elementos analisados</i>	<i>Limite máximo (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Fresca (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Intermediária (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Antiga (mg.L⁻¹)</i>
As	1,0	< 0,09*	< 0,09*	< 0,09*
Ba	70,0	< 10	< 10	< 10
Cd	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pb	1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cr	5,0	< 0,20	< 0,20	< 0,20
F ⁻	150,0	4,10	5,60	4,70
Hg	0,1	< 0,10*	< 0,10*	< 0,10*
Ag	5,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Se	1,0	< 0,70*	< 0,70*	< 0,70*
Cu	**	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fe	**	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Al	**	3,60	2,35	3,13
Zn	**	16,0	8,0	8,0
Mn	**	0,054	< 0,01	< 0,01
Ca	**	1.850	590	600
SO ₄ ⁻²	**	1.000	1.000	1.000

* Valores expressos em µg.L⁻¹.

** Valores não estabelecidos na norma NBR 10004 (ABNT, 2004) ANEXO F

Para efeito de classificação foi utilizado o teste de lixiviação com ácido acético segundo a norma específica. Conforme TAB. 9 as amostras podem ser classificadas como Classe II – não perigosa, uma vez que os valores estão abaixo do limite especificado.

4.2.2 Ensaios de solubilização

A determinação do extrato solubilizado conforme NBR 10006 (ABNT, 2004), tem por objetivo classificar o resíduo Classe II, em não inertes ou inertes. Na TAB. 11 são apresentados os resultados de análises obtidos para o extrato solubilizado, bem como o limite máximo permitido pela norma NBR 10004 (ABNT, 2004) ANEXO G.

O valor do pH do extrato solubilizado apresentou-se entre 7,8 e 8,3. Analisando os resultados, as amostras podem ser classificadas como não inertes, por apresentarem teores de fluoreto e sulfato acima dos valores estabelecidos pela norma. Então as Lamas Fresca, Intermediária e Antiga podem ser classificadas como Classe II - A sendo, portanto, não perigosas e não inertes, conforme itens 4.2.1 e 4.2.2 deste trabalho. De acordo com esta classificação as lamas deveriam ser dispostas em local apropriado, pois tal fato implica na instabilidade química das lamas.

A região onde as lamas estão dispostas constitui-se de rios que abastecem a cidade de Caldas e estudos relatam que os elementos importantes presentes nas águas são o urânio, flúor e manganês. Veiga et al. (1998) estudaram amostras de águas de rios e avaliaram o risco a saúde humana, considerando a utilização da água para ingestão humana e de animais e para irrigação, devido a contaminantes radioativos e não radioativos oriundos da mineração de urânio em Poços de Caldas. O estudo destacou que os principais elementos não radioativos, como manganês e flúor e radioativos, como urânio, são os mais preocupantes. Prado et al. (citado por Veiga et al., 1998) relataram que os resíduos de drenagem ácida de mina constituem fontes de urânio e flúor, enquanto que o processo de moagem do minério é responsável pelo manganês. Um possível risco à saúde associado ao flúor é a fluorose dentária, mas existe uma incerteza associada a fatores de doses de flúor. Outros possíveis riscos referem-se ao urânio que é considerado um nefrotóxico clássico e ao manganês que tem como agravante a biodisponibilidade das diferentes formas de exposição sob diferentes condições. Desta forma, este estudo que avalia o poder de contaminação das lamas radioativas e seus efeitos sobre os rios da região de mineração é de grande importância.

TABELA 11 – Concentração dos elementos no extrato solubilizado para classificação da amostra em inerte ou não inerte.

<i>Elementos analisados</i>	<i>Limite máximo (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Fresca (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Intermediária (mg.L⁻¹)</i>	<i>Lama Antiga (mg.L⁻¹)</i>
Al	0,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5
As	0,01	< 0,09*	< 0,09*	< 0,09*
Ba	0,7	14,2*	10,4*	20,8*
Cd	0,005	0,24*	0,01*	0,16*
Pb	0,01	1,5*	0,38*	0,57*
Cu	2,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Fe	0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
F ⁻	1,5	5,60	7,00	4,30
Mn	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hg	0,001	< 0,1*	< 0,1*	< 0,1*
Ag	0,05	0,20*	< 0,09*	< 0,09*
Se	0,01	< 0,7*	< 0,7*	< 0,7*
SO ₄ ⁻²	250	1.692	1.589	1.873
Zn	5,0	< 0,2	< 0,2	< 0,2
U	**	2,1*	617*	4,7*

* Valores expressos em µg.L⁻¹,

** Valores não estabelecidos na norma NBR 10004 (ABNT, 2004) ANEXO G

4.3 Ensaios de extração sequencial

Os ensaios de extração sequencial foram utilizados para separar os constituintes das diferentes fases cristalinas e amorfas das Lamas de acordo com suas características de solubilidade em diferentes meios. Tal procedimento permite desmembrar características complexas em componentes mais facilmente entendidos, permitindo o conhecimento da redistribuição das formas químicas dos minerais nas lammas. Assim, determinam-se também as associações do urânio e outros contaminantes com as fases sólidas.

O Teste 1A foi realizado com objetivo de verificar a solubilidade em água dos constituintes das lammas, principalmente os sulfatos. O Teste 1B foi realizado para extrair constituintes, como os carbonatos e óxidos de cálcio, em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio. O Teste 1C visou à extração dos oxihidróxidos de ferro e manganês amorfos presentes nas lammas. Já o Teste 1D compreendeu a extração de metais especificamente ligados a óxidos de ferro cristalinos. Finalmente, o teste 1E foi realizado com o objetivo de solubilizar os resíduos finais da amostra e fazer o balanço de massa do sistema. Foi utilizada uma planilha do programa Excel (Pantuzzo, 2008), que levou em consideração a massa inicial da amostra, volume da solução extratora, massas das membranas de filtração antes e após o uso, volume da diluição e resultado da análise química da abertura da amostra, para determinar a porcentagem de extração dos elementos em cada etapa, conforme modelo na TAB. 12.

TABELA 12 - Modelo de planilha de dados e resultados para cálculos de balanço de massa da extração sequencial.

Elemento analisado												
Massa da amostra	Massa membrana filtrante	Massa membrana + amostra	Massa final membrana	Etapa extração sequencial	Volume do extrator (mL)	Volume aliq. Extrat. (mL)	Volume balão (mL)	Resultado laboratório (mg/L)	Resultado Análise química (mg/kg)	mg na alíquota pesada.	mg extraídos	% extraída
				1A								
				1B								
				1C								
				1D								
				1E								

Os elementos cálcio, ferro, manganês, zinco, alumínio, flúor, sulfato e urânio foram selecionados para serem avaliados nesta etapa do trabalho devido aos altos teores nas lammas e/ou devido à alta periculosidade.

4.3.1 Resultados de extração sequencial da Lama Fresca

As TABELAS 13, 15 e 17 apresentaram os resultados de análise química referente aos elementos selecionados dos ensaios de extração sequencial das Lamas Fresca, Intermediária e Antiga, respectivamente. A partir destes resultados determinou-se a porcentagem dos elementos extraídos em cada etapa da extração sequencial e montaram-se as TABELAS 14, 16 e 18 que, por sua vez, foram utilizadas nas construções dos gráficos das FIGURAS 13, 15 e 17. Os gráficos apresentados trazem valores normalizados para 100%.

TABELA 13 - Resultados da análise química do teste de extração sequencial da Lama Fresca.

<i>Elementos analisados</i>	<i>Lama Fresca</i>					
	<i>Amostra original (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Teste 1A (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Teste 1B (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Teste 1C (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Teste 1D (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Teste 1E (mg.kg⁻¹)</i>
Ca	19500	104,0	719,0	179,0	1,47	0,69
Fe	3000	0,1	3,94	21,9	1,12	0,58
Mn	35100	0	51,2	315,1	1,70	0
Zn	2700	0,05	13,8	11,2	0,074	0,05
Al	31800	0	212,0	82,1	0	0
F ⁻	24000	6,2	55,0	78,8	1,65	0,8
SO ₄ ⁻²	206000	198,1	259,6	91,5	121,4	15,0
U	2035	0	18	0	0	0

TABELA 14 – Teores (%) dos elementos extraídos nas etapas da extração sequencial da Lama Fresca.

Etapa da extração sequencial	Teores dos elementos extraídos em cada etapa (%)							
	cálcio	ferro	manganês	alumínio	zinco	sulfato	fluoreto	urânio
1A	45,3	2,8	0,0	0,0	1,6	81,7	22,0	0,0
1B	36,9	13,1	14,6	66,7	51,1	12,6	22,9	88,5
1C	9,2	73,0	89,8	25,8	41,5	4,4	32,8	0,0
1D	0,1	3,7	0,5	0,0	0,3	5,9	0,7	0,0
1E	0,0	1,9	0,0	0,0	0,2	0,7	0,3	0,0
TOTAL	91,5	94,6	104,8	92,5	94,6	105,4	78,7	88,5

Observando a FIGURA 14, é possível verificar que a remoção do cálcio se deu basicamente nas etapas 1A (45,3%) e 1B (36,9%) indicando sua associação com sulfatos solúveis e, carbonatos e óxidos, respectivamente. Os minerais Bassanita, Gipso, Calcita e

Etringita (TAB. 6), identificados pela difração de raios X, são fases que contêm sulfatos e carbonatos de cálcio e, conforme análise de difração de raios X, FIG. 15, verifica-se que estes minerais foram extraídos nas etapas 1A e 1B.

O ferro e o manganês encontram-se predominantemente na forma de óxidos amorfos, tendo sido extraídos 73% e 89% na etapa 1C, respectivamente. Os minerais de ferro e manganês não foram determinados por difração de raios X devido ao fato de esta técnica determinar apenas as formas cristalinas e não as amorfas.

A Etringita constitui-se como fase cristalina predominante na Lama Fresca e solubiliza-se em pH ácido, portanto, o alumínio extraído na etapa 1B (66,7%) pode ser devido à solubilização deste mineral. Alguns autores (PERKINS et al., 1998 e MYNENI et al., 1997) consideram que a dissolução da Etringita ocorre com a formação de outros produtos como sulfatos de cálcio e hidróxido de alumínio. Portanto, o alumínio presente na etapa 1C (25,8%) pode ser remanescente da dissolução deste mineral.

Apesar do mineral de zinco não ter sido detectado na difração de raios X devido ao seu baixo teor, inferior a 0,83%, o zinco aparece associado tanto à fase de carbonatos como à de óxidos amorfos.

O sulfato está predominantemente associado à fase solúvel, 81,7%, (etapa 1A) indicando a remoção de Gipso e, lixiviado na etapa 1B devido à dissolução da Etringita. A grande concentração de sulfato confere às lamas a classificação como não inerte, TAB. 11 e, por isso, a necessidade de uma disposição em local adequado.

Após a etapa 1B, a difração de raios X mostrou o mineral Fluorita, FIG.15, portanto, o fluoreto extraído na etapa 1C (32,8%) pode ser referente à solubilização da Fluorita, que é solúvel em pH muito ácido porque a solução extratora da etapa 1C apresenta pH inferior a 1. É pouco provável que o fluoreto extraído nas etapas 1A (22,0%) e 1B (22,9%) sejam devido a esse mineral, pois este é praticamente insolúvel em água. Nestas etapas o fluoreto pode estar como NaF, cuja solubilidade é de 4,14g/100g de H₂O a 25°C (<http://www.cetesb.sp.gov.br>). De acordo com a TAB. 11 as lamas foram classificadas como não inertes também devido ao alto teor de fluoreto existente, portanto, esta elevada presença do flúor em solução indica que existe outra fase deste elemento que é bastante solúvel.

O urânio foi solubilizado na etapa 1B (88,5%) que representa a extração de íons trocáveis, de carbonatos e óxidos de cálcio. Além de uma possível associação com carbonatos, no tratamento da água ácida o urânio deve precipitar na forma de diuranato de cálcio, CaU₂O₇, tais fatos justificam sua extração nesta etapa. Estudos indicam resultados

semelhantes ao encontrado neste trabalho, por exemplo, Martin et al. (1997) mostraram que 60% do urânio apresentou-se como fase trocável. Crespo et al. (1996) sugeriram a associação do urânio essencialmente com carbonatos e Choy et al. (2005) extraíram 83% sob a forma de carbonatos, óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica. Nesta amostra a extração de U na etapa 1B pode também ser devido à associação deste com a Etringita. A Etringita é reconhecida como um importante hospedeiro para metais poluentes para imobilizar tanto as espécies aniônicas como catiônicas, por meio de adsorção ou como substituição dos íons trocáveis Ca, Al e sulfato. A identificação do urânio como íon trocável é um dado que vem reforçar a necessidade de um local específico para a disposição destas lamas.

A extração sequencial mostrou-se uma importante técnica de remoção e separação dos constituintes em fases mais simples, com eficiência média superior a 93% para os elementos avaliados na amostra denominada Lama Fresca.

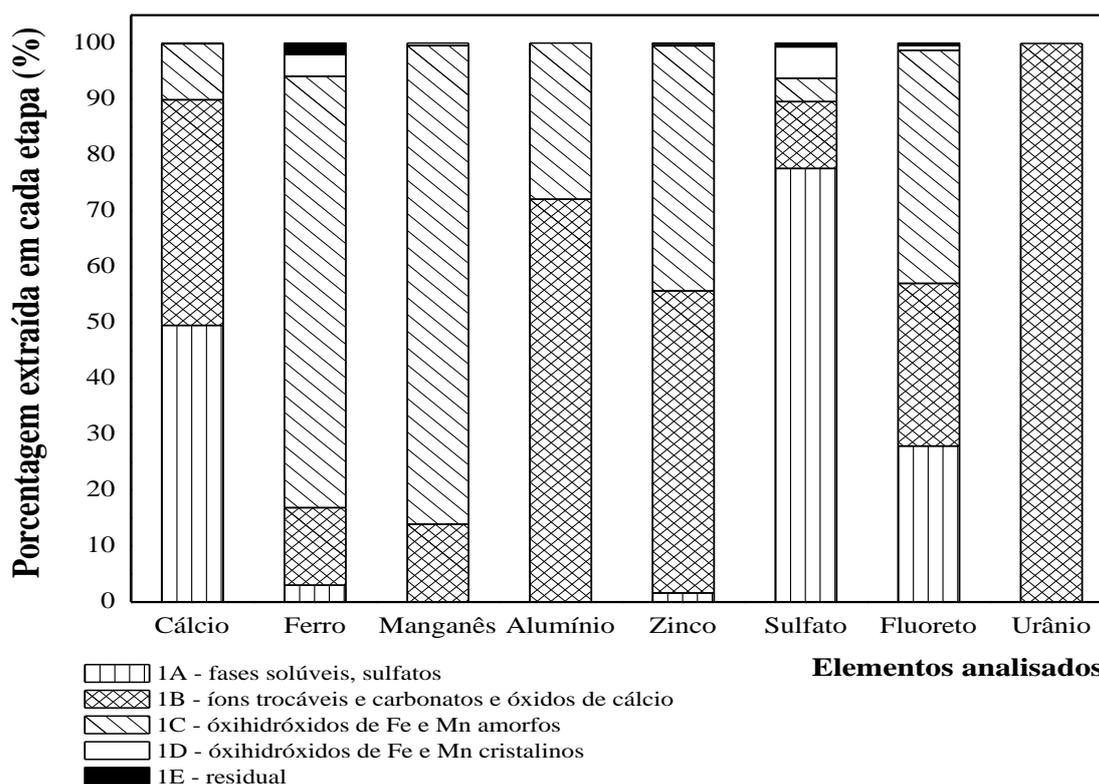


FIGURA 14 – Gráfico referente a porcentagem de elementos extraídos por extração sequencial em função dos elementos analisados para Lama Fresca.

Após cada uma das etapas 1A e 1B dos ensaios de extração sequencial foram realizadas análises de difração de raios X com objetivo de identificar as fases cristalinas que permaneceram nas amostras e ao mesmo tempo comprovar a eficácia do processo de

extração. A escolha das etapas 1A e 1B foi devido ao fato destas apresentarem quantidades suficientes de massa para o ensaio, após essas etapas a quantidade de amostra restante torna-se insuficiente para a determinação. A FIG. 15 apresenta os gráficos referentes à difração de raios X para Lama Fresca original, após lavagem com água deionizada e após extração com acetato de sódio, respectivamente. A Lama Fresca apresentava inicialmente as fases de Etringita (E), Calcita (C), Bassanita (B), Gipso (G) e Rutilo (R) conforme FIG.15. Após a lavagem da amostra com água deionizada (Etapa 1A) retiraram-se fases solúveis de sulfatos como Gipso e Bassanita. Observando o difratograma após a etapa 1B, observa-se a remoção das fases relacionadas a carbonatos e óxidos de cálcio como Calcita (C), Rutilo = TiO_2 (R) e sulfatos não solúveis em água como, Etringita (E) e Anidrita (A). Após essa etapa de extração, destacou-se a fase de fluorita que é praticamente insolúvel em água e solúvel em pH muito ácido.

Difração de raios X para Lama Fresca

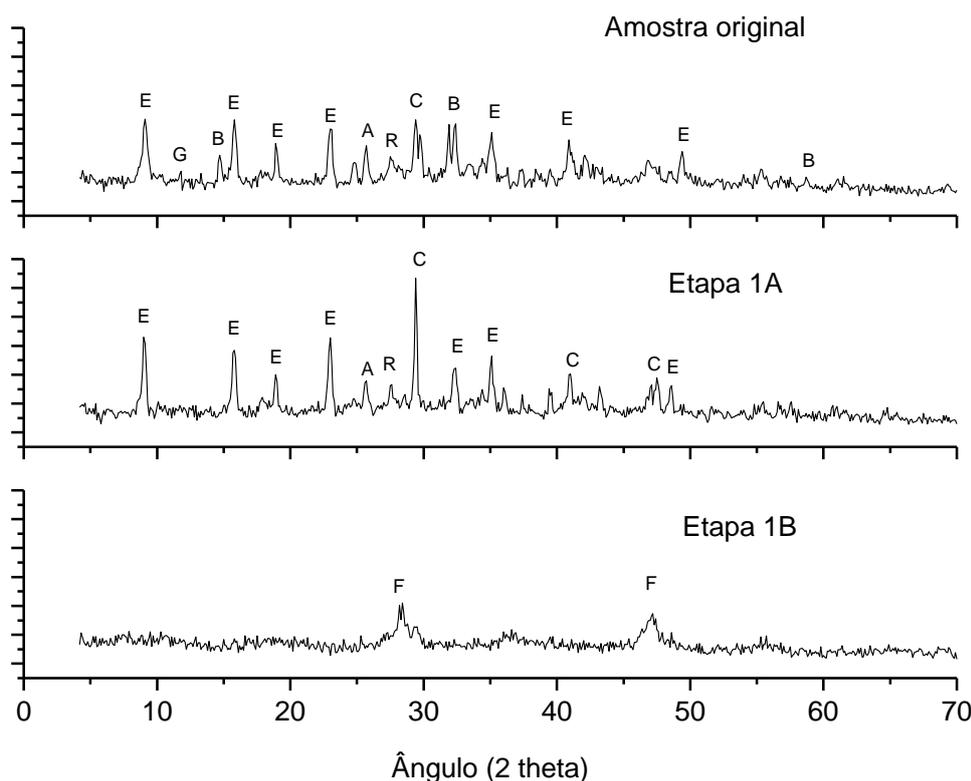


FIGURA 15 – Difração de raios X da Lama Fresca nas diversas etapas da extração sequencial. De cima para baixo: Amostra original, Etapa 1A (lavagem com água deionizada) e Etapa 1B (extração com NaOAc/HOAc). Legenda: E = Etringita, G = Gipso; B = Bassanita; A = Anidrita; R = Rutilo; C = Calcita; F = Fluorita.

4.3.2 Resultados de extração sequencial da Lama Intermediária

Pelas TAB. 15 e 16 e da FIG. 16, é possível verificar que a remoção do cálcio da Lama Intermediária se deu basicamente nas etapas 1A (47%) e na etapa 1C (35%), indicando sua associação com sulfatos solúveis e óxidos amorfos, respectivamente. A diferença de etapa de extração em relação à Lama Fresca é devido ao fato de a Lama Intermediária apresentar como fase predominante o Gipso e não a Etringita.

TABELA 15 - Resultados da análise química do teste de extração sequencial da Lama Intermediária.

<i>Elementos analisados</i>	<i>Lama Intermediária</i>					
	<i>Amostra original(mg.kg⁻¹)</i>	<i>Teste 1A (mg.L⁻¹)</i>	<i>Teste 1B (mg.L⁻¹)</i>	<i>Teste 1C (mg.L⁻¹)</i>	<i>Teste 1D (mg.L⁻¹)</i>	<i>Teste 1E (mg.L⁻¹)</i>
Ca	121000	66,7	249,0	425,5	5,81	0,694
Fe	13400	0	225,0	54,5	32,4	1,07
Mn	47400	0	49,3	361,9	10,4	0
Zn	4470	0,05	22,1	19,7	2,66	0,05
Al	69800	5,0	118,0	337,1	127,4	6,29
F ⁻	42000	4,9	51,2	221,0	25,0	18,4
SO ₄ ⁻²	156000	136,3	155,1	93,0	125,5	15,0
U	5427	1	34	3	1	1

TABELA 16 – Teores (%) dos elementos extraídos nas etapas da extração sequencial da Lama Intermediária.

Etapa da extração sequencial	Teores dos elementos extraídos em cada etapa (%)							
	cálcio	ferro	manganês	alumínio	zinco	sulfato	fluoreto	urânio
1A	46,9	0,0	0,0	6,1	1,0	73,6	9,8	15,7
1B	20,6	27,5	10,4	16,9	49,4	9,9	12,1	62,6
1C	35,2	40,7	76,4	48,3	44,1	5,9	52,1	5,5
1D	0,5	24,2	2,2	18,3	6,0	8,0	5,9	1,8
1E	0,1	0,8	0,0	0,9	0,1	1,0	4,3	1,8
TOTAL	103,1	93,2	88,9	90,4	100,5	98,3	84,3	87,5

O ferro encontra-se principalmente associado aos óxidos amorfos (40,7%) e distribuído igualmente entre aos carbonatos (27,5%) e os óxidos cristalinos (24,2%). O manganês encontra-se predominantemente associado a óxidos amorfos, 76,4%. O zinco encontra-se basicamente associado a carbonatos e a óxidos amorfos.

De forma similar ao ocorrido para a Lama Fresca, o mineral Etringita apresenta em sua composição 4,31% de alumínio e devido a provável dissolução deste mineral ocorre à

formação de sulfatos de cálcio e hidróxido de alumínio. Portanto, é possível que na etapa 1B tenha ocorrido a solubilização da Etringita, liberando parte do alumínio (16,9%) e o restante extraído na etapa seguinte (48,3%) favorecida pelas condições de extração desta etapa, como por exemplo, pH mais ácido. Observa-se na FIG. 17, que após a etapa 1B destaca-se o mineral Gibbsita que é um óxido de alumínio pouco solúvel, mesmo em pH muito ácido, portanto, o alumínio presente na etapa 1D (18,3%) pode ser devido a este mineral, uma vez que o pH desta solução extratora é inferior a 1. O gráfico de difração de raios X, FIG. 17, também sugere que o alumínio seja referente a dissolução da Gibbsita na etapa 1C, pois a fase cristalina desse mineral destacou-se após a etapa 1B.

O sulfato está predominantemente presente na fase solúvel (73,6%) indicando a dissolução de Gipso e, posteriormente, oriundo da solubilização da Etringita solúvel em meio ácido. Conforme ensaios de solubilização, TAB. 11, o sulfato, assim como o flúor, encontra-se acima dos valores estabelecidos pela norma e, por isso, a Lama Intermediária também requer disposição em local adequado.

O fluoreto foi extraído majoritariamente na etapa 1C (52,1%) e pode ser referente à solubilização do mineral Fluorita, conforme FIG.17, que mostrou a presença deste mineral após a etapa 1B. É pouco provável que o fluoreto extraído nas etapas 1A (9,8%) e 1B (12,1%) sejam devido a esse mineral, pois este é praticamente insolúvel em água. Nestas etapas o fluoreto pode estar associado a sódio como dito anteriormente.

O urânio encontra-se associado à etapa 1B, predominantemente, como íon trocável ou como carbonatos e óxidos de cálcio, com uma recuperação de 62%, o restante está distribuído na fase solúvel (15,7%) e demais etapas (9,1%). Em relação à Lama Fresca, a extração de urânio foi menor na etapa 1B, possivelmente pela menor presença do mineral Etringita que favorece a adsorção de metais. A maior solubilidade do urânio nesta amostra pode estar relacionada ao intemperismo sofrido ao longo dos 10 anos de disposição e por estar em constante contato com a água ácida da cava mina que favorece a dissolução dos minerais. Como por exemplo, tem-se a dissolução da Etringita em sulfatos de cálcio e hidróxido de alumínio.

A extração sequencial para Lama Intermediária apresentou eficiência média semelhante à Lama Fresca.

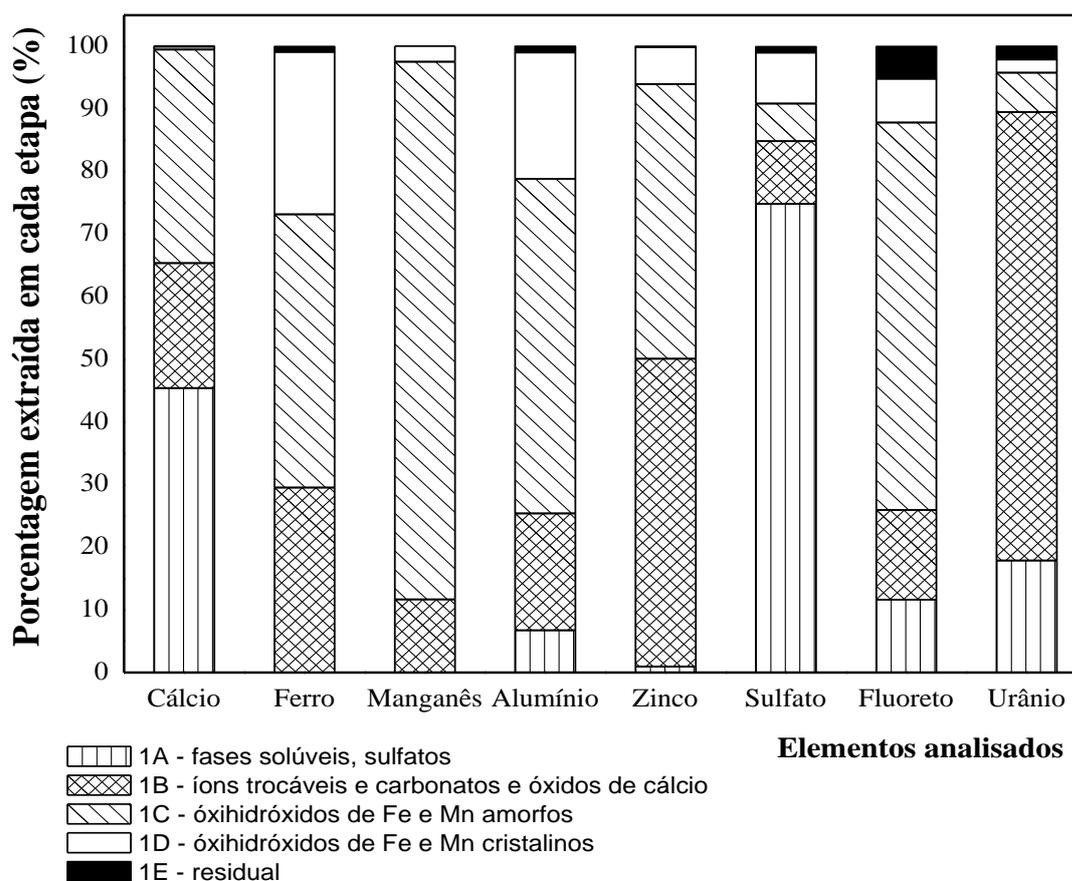


FIGURA 16 – Gráfico referente a porcentagem de elementos extraídos por extração sequencial em função dos elementos analisados para Lama Intermediária.

A FIG.17 mostra os resultados de difração de raios X para a Lama Intermediária de acordo com as diferentes etapas de extração. Na amostra original, observam-se as fases de Gipso (G) como majoritário, seguida de Etringita (E), Anidrita (A) e Bassanita (B). Após a lavagem com água deionizada (etapa 1A) foram removidas as fases solúveis de sulfatos como Gipso e Bassanita. Comparando-se a etapa 1B com a etapa 1A, observa-se a extração das fases associadas a carbonatos e óxidos de cálcio como Calcita (C) e sulfatos não solúveis em água como, Etringita (E), Anidrita (A). Após a etapa 1B foi identificada a fase cristalina correspondente a Fluorita que é praticamente insolúvel em meio neutro ou levemente ácido. O fluoreto extraído em sua maioria na etapa 1C (52,1%) pode ser desse mineral uma vez que a solução extratora de hidroxilamina apresenta pH inferior a 1. Identificou-se também a Gibbsita (H), portanto, o alumínio extraído na etapa 1D (18,3%) pode ser devido a este mineral.

Difração de raios X para Lama Intermediária

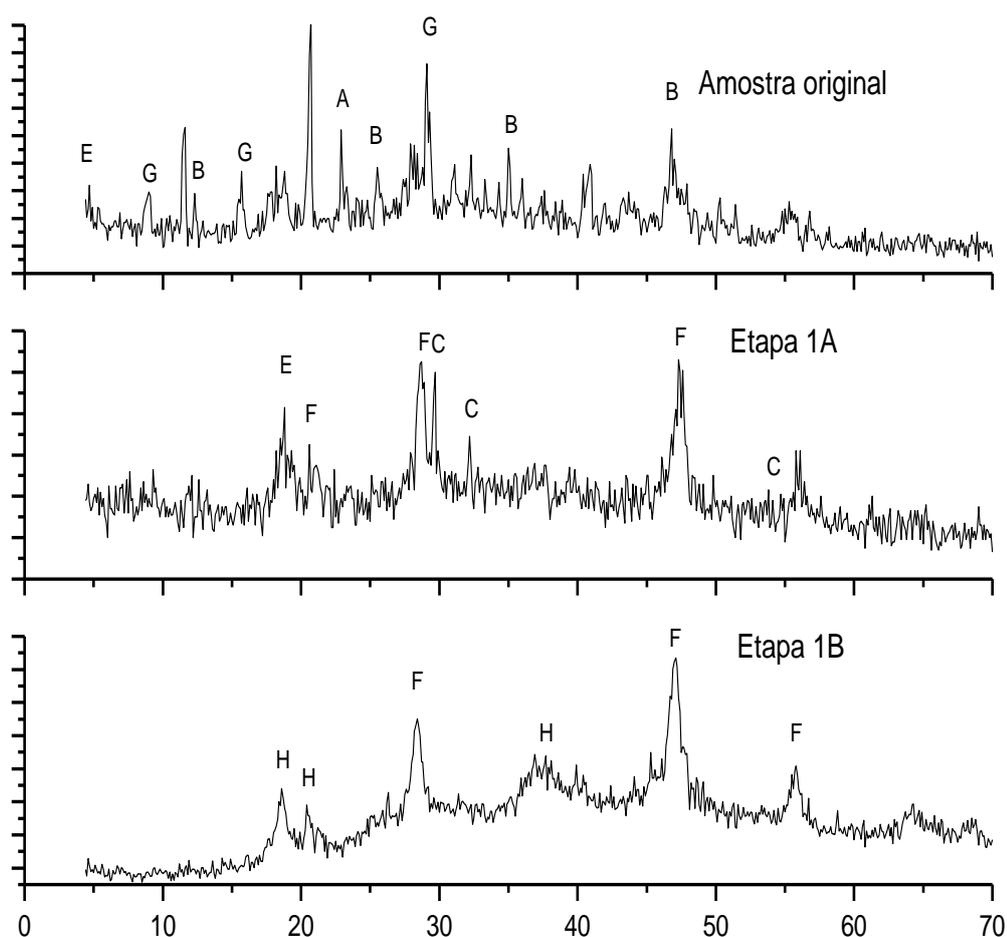


FIGURA 17 – Difração de raios X da Lama Intermediária nas diversas etapas da extração sequencial. De cima para baixo: Amostra original, Etapa 1A (lavagem com água deionizada) e Etapa 1B (extração com NaOAc/HOAc). Legenda: E = Etringita, G = Gipso; B = Bassanita; C = Calcita; F = Fluorita; H = Gibbsita.

4.3.3 Resultados de extração sequencial da Lama Antiga

Analisando a FIG. 18 e TAB. 17 e 18, verifica-se que 80,2% do cálcio foram removidos nas etapas 1A e 1B, sendo 37,5% e 42,7%, respectivamente. Este resultado sugere a associação de cálcio a sulfatos solúveis, carbonatos e óxidos.

TABELA 17 - Resultados da análise química do teste de extração sequencial da Lama Antiga.

<i>Elementos analisados</i>	<i>Lama Antiga</i>					
	<i>Amostra original (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Teste 1A (mg.L⁻¹)</i>	<i>Teste 1B (mg.L⁻¹)</i>	<i>Teste 1C (mg.L⁻¹)</i>	<i>Teste 1D (mg.L⁻¹)</i>	<i>Teste 1E (mg.L⁻¹)</i>
Ca	191000	84,4	817,0	116,5	1,08	0,64
Fe	50700	0,1	153,0	213,5	10,0	1,31
Mn	13900	0,1	21,3	109,3	0,73	0,1
Zn	3000	0,05	10,9	15,9	0,34	0,05
Al	25200	0	73,1	163,0	5,0	21,0
F ⁻	12000	5,2	18,0	24,8	6,3	16,0
SO ₄ ⁻²	151000	134,0	203,5	18,0	119,5	15,0
U	4918	0	26	20	0	0

TABELA 18 – Teores (%) dos elementos extraídos nas etapas da extração sequencial da Lama Antiga.

Etapa da extração sequencial	Teores dos elementos extraídos em cada etapa (%)							
	cálcio	ferro	manganês	alumínio	zinco	sulfato	fluoreto	urânio
1A	37,5	0,2	0,6	0,0	1,4	75,3	36,8	0,0
1B	42,7	30,1	15,3	29,0	36,3	13,4	15,0	52,8
1C	6,1	42,1	78,6	64,6	52,9	1,2	20,6	40,6
1D	0,1	2,0	0,5	2,0	1,1	7,9	5,2	0,0
1E	0,0	0,3	0,1	8,3	0,2	1,0	13,3	0,0
TOTAL	86,4	74,6	95,1	103,9	92,0	98,8	90,9	93,4

Na etapa 1C, referente aos óxidos amorfos foi removido majoritariamente os elementos ferro (42,1%), manganês (78,6%), zinco (52,9%) e alumínio (64,6%). Os elementos ferro e zinco aparecem significativamente, também, na etapa 1B, sendo 30,1% e 36,3%, respectivamente. Na difração de raios X não foram detectados fases minerais contendo esses elementos, possivelmente por estarem associados a fases amorfas ou ainda por estarem abaixo do limite de detecção do equipamento que é em torno de 5% em relação às fases cristalinas. Embora o ferro não tenha sido detectado pela técnica de difração de raios X, percebe-se a grande presença de ferro na Lama Antiga pela análise química, 7,69% de Fe₂O₃ (TAB. 3) e ainda pela técnica de microsonda eletrônica (FIG. 12 e 13) ao qual urânio estava possivelmente associado. A grande presença de ferro na Lama Antiga, em comparação as outras amostras, pode ser devida ao fato desta ser constituída da lama do tratamento da água ácida e da lama proveniente do moinho do processo de beneficiamento. Em relação ao restante do alumínio, a remoção de 29% na etapa 1B pode

ser decorrente da dissolução do mineral Etringita, conforme discutido anteriormente.

A grande maioria do sulfato presente na amostra, 88,7%, foi removida nas etapas 1A (75,3%) e 1B (13,4%) decorrente da solubilização do Gipso e da solubilização da Etringita. A Lama Antiga também é classificada como não inerte, conforme ensaios de solubilização, TAB. 10, devido ao alto teor de sulfato e fluoreto solubilizados.

O fluoreto, presente na Lama Antiga, apresentou um comportamento diferenciado em relação às Lamas Frescas e Intermediárias, uma vez que foi extraído majoritariamente na etapa 1A (36,8%). A FIG. 19 indica a presença do mineral Wattevilleíta, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que apresenta sódio em sua composição. Como essa fase cristalina não foi detectada nas Lamas Fresca e Intermediária, sugere-se maior concentração de sódio na Lama Antiga, tanto na forma deste mineral como em formas mais solúveis como, por exemplo, formando o NaF. O fluoreto presente nas etapas 1C (20,6%), 1D (5,2%) e 1E (13,3%) podem ser oriundos do mineral Fluorita, detectado pela técnica de difração de raios X, FIG.19.

O urânio, de forma semelhante às amostras anteriores, encontra-se predominantemente como íon trocável ou associado a fase de carbonatos e óxidos de cálcio, etapa 1B, com 52,8% de extração. Nesta amostra, o urânio aparece também na fase de óxihidróxidos amorfos, etapa 1C, com uma solubilização de 40,6%. A possível associação do urânio aos óxidos de ferro foi verificada também na análise de microsonda eletrônica e confirmada agora pela extração sequencial da Lama Antiga. A extração sequencial apresentou eficiência média superior a 91% para os elementos avaliados.

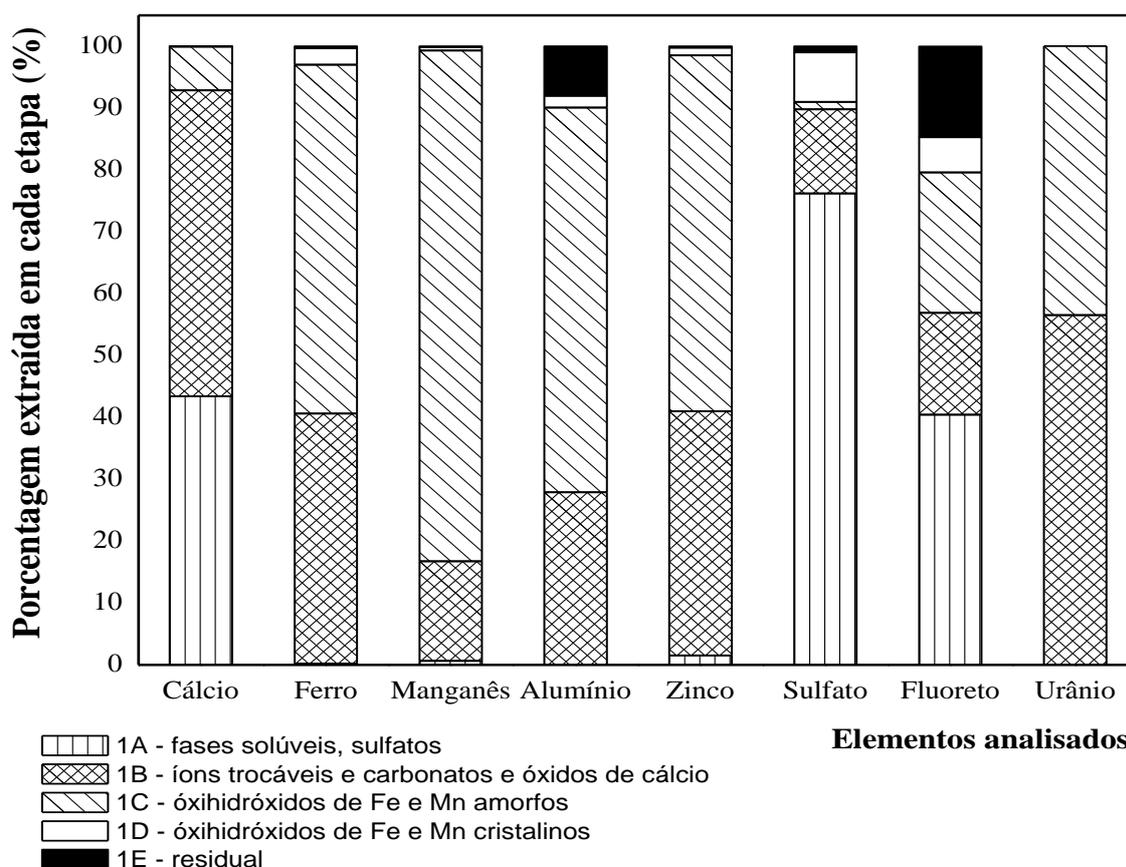


FIGURA 18 – Gráfico referente a porcentagem de elementos extraídos por extração sequencial em função dos elementos analisados para Lama Antiga.

Analisando a FIG. 19, observa-se a presença dos minerais Etringita (E), Wattevilleíta (W), Bassanita (B), Calcita (C) e Gipso (G). Este gráfico foi obtido a partir da lavagem da amostra com água deionizada. Ainda considerando a FIG. 19, observa-se a remoção de minerais que contêm sulfatos solúveis em sua composição como Gipso e Bassanita. O gráfico referente a etapa 1B indica a extração das fases relacionadas a carbonatos e óxidos de cálcio como Calcita (C) e sulfatos não solúveis em água como Etringita (E), Anidrita (A) e Wattevilleíta (W). O pico que aparece indicando Calcita após a etapa 1B foi desconsiderado por estar muito próximo ao background, sendo evidente a redução do pico em relação ao gráfico anterior. Após essa etapa de extração, identificou-se também a fluorita. O fluoreto extraído nas etapas seguintes, totalizando 39,1%, pode ser devido a esse mineral conforme discutido anteriormente.

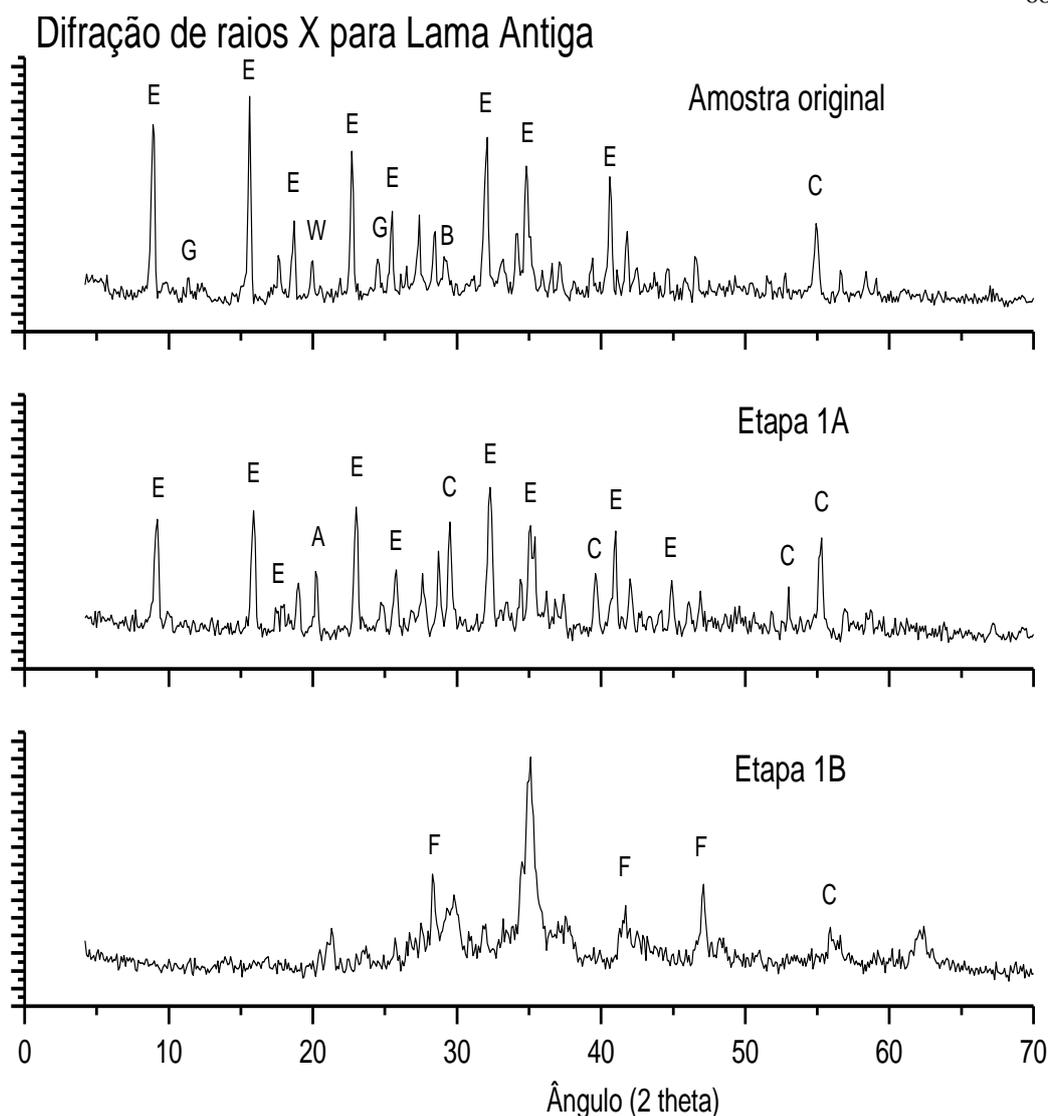


FIGURA 19 – Difração de raios X da Lama Antiga nas diversas etapas da extração sequencial. De cima para baixo: Amostra original, Etapa 1A (lavagem com água deionizada) e Etapa 1B (extração com NaOAc/HOAc). Legenda: E = Etringita, G = Gipso; B = Bassanita; C = Calcita; F = Fluorita; W = Wattevilleíta; A = Anidrita.

4.3.4 Comparação entre os resultados de extração sequencial das três Lamas

A caracterização química, mineralógica e a extração sequencial permitiram estabelecer semelhanças e diferenças entre as amostras e correlacioná-las com as diferentes condições ambientais a que são submetidas. Uma característica comum às lamas refere-se à sua classificação como não perigosa e não inerte. As Lamas Antigas e Intermediárias apresentaram contagem alfa e beta e concentração de radionuclídeos superior à Lama Fresca, provavelmente devido ao maior teor de urânio que foi 0,28% para Lama Fresca, 0,64% para Lama Intermediária e 0,58% para Lama Antiga.

O urânio, tanto presente na forma de diuranato de cálcio (CaU_2O_7) como em qualquer associação com as fases minerais, foi extraído basicamente na etapa 1B. Este fato vem demonstrar que o urânio de todas as amostras avaliadas aparece na fração lábil sendo, portanto, facilmente alterável.

As Lamas Frescas e Antigas são semelhantes quanto à predominância de Etringita em sua composição. Tal fato não ocorreu na Lama Intermediária que, por estar em contato com a água ácida favorece a dissolução da Etringita e, conseqüentemente, a formação de Gipso e Gibbsita. Foi observado que uma fração significativa do Al da Lama Intermediária foi extraído na etapa 1D, provavelmente devido a presença de Gibbsita, o que mostra mais uma alteração desta lama principalmente se comparada a Lama Fresca. Widerlund et al. (2005) consideraram que o contato da lama com água ácida pode acarretar a dissolução da calcita, do gesso e do alumínio provocando a liberação de metais. Em longo prazo, os metais presentes nas lamas ficam potencialmente disponíveis para liberação para o meio ambiente devido a essas dissoluções.

Outra característica da Lama Intermediária, que pode estar associada ao processo de dissolução, é a maior área superficial que se apresentou quase 10 vezes maior que a das demais amostras. Esta maior área, provavelmente devido à dissolução de determinados minerais, possibilita um maior contato com o meio externo potencializando as trocas iônicas e gasosas, neste caso gás carbônico e oxigênio.

Na extração sequencial as lamas apresentaram comportamento semelhante para Ca, Mn, Zn e SO_4^{-2} . Com relação ao Fe, este foi extraído majoritariamente como óxidos, mas uma parte considerável (Lama Intermediária e Antiga) também apareceu na fração que determina as espécies trocáveis e carbonatos. Tal fato sugere a formação de carbonatos devido ao envelhecimento da amostra ou a dissolução dos óxidos e posterior associação com a Etringita, que funciona como armazenador de íons. Neste último caso o ferro apareceria como íons trocáveis. No caso do fluoreto, este foi extraído primordialmente nas duas primeiras etapas (1A e 1B) para as Lamas Antigas e Intermediárias o que pode indicar a formação de compostos mais solúveis à medida que as lamas envelhecem.

5 CONCLUSÃO

A caracterização das lamas indicou que os principais constituintes são urânio, terras raras, ferro, manganês, zinco, cálcio e sulfato. As fases cristalinas predominantes são Etringita e Gipso e sua formação está relacionada ao processo de precipitação utilizado para tratar a água ácida. As lamas são consideradas não perigosas, mas não inertes devido ao fato de apresentarem altos teores de sulfato e fluoreto, em relação ao estabelecido por norma, o que indica a necessidade de serem dispostas em local apropriado.

A concentração de urânio, entre 0,24 e 0,64%, presente nas lamas é considerada alta. O urânio tem o seu destaque devido à sua importância econômica uma vez que o minério extraído na Bahia atualmente apresenta aproximadamente 0,29% de urânio. Como as lamas apresentaram valores iguais ou superiores ao extraído em Caetité, existe um potencial econômico favorável à recuperação deste elemento.

A Lama Intermediária, que totaliza cerca de 150t de urânio (U_3O_8) estocado na cava da mina desde 1998, apresentou alguns indícios de instabilidade química, como a provável dissolução da Etringita, supostamente devido ao contato com a água ácida que pode acarretar a dissolução de minerais provocando a liberação de metais para o meio ambiente a longo prazo. Outra característica da Lama Intermediária que pode estar associada ao processo de dissolução é a maior área superficial que se apresentou quase 10 vezes maior que a das demais amostras. Esta maior área, provavelmente devido a dissolução de determinados minerais, possibilita um maior contato com o meio externo o que favorece as trocas iônicas e gasosas, neste caso gás carbônico e oxigênio.

O processo de extração sequencial foi eficiente para identificação das fases em que o urânio se encontra. O urânio apareceu em todas as amostras na fração lábil como íons trocáveis, associado a carbonatos ou na forma de óxido. A migração de contaminantes é potencializada quando estes apresentam em qualquer uma destas fases e a contaminação do meio ambiente torna-se mais provável. Este é um fato bastante relevante, pois mostra a instabilidade química das lamas principalmente quando em contato com soluções ácidas. Sendo assim, este é mais um indicativo de que as lamas em estudo não devem permanecer no local atual, ou seja, na cava da mina. Esta é uma avaliação importante que dará subsídio para o processo de descomissionamento da mina de Poços de Caldas que está em fase de execução.

Com relação aos radioisótopos analisados, todas as amostras apresentam valores abaixo do limite de isenção de acordo com a PR 3.01/001, entretanto, a CNEN estabelece

que, no caso de grandes quantidades de material envolvendo substâncias radioativas naturais ou tecnologicamente alteradas, os valores para dispensa devem ser estabelecidos caso a caso.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo de simulação do processo de transporte/migração de urânio no solo de Poços de Caldas através de uso dos softwares específicos. Desenvolver modelos cinéticos e de transporte visando prever a mobilização do urânio, em especial na interface rejeito-águas subterrâneas e superficiais. Modelos matemáticos existentes como transporte unidimensional de contaminantes em regime de fluxo saturado poderão ser testados e otimizados.

- Recuperar o urânio presente na água ácida de forma a evitar a formação do precipitado. A recuperação de urânio naturalmente lixiviado pela drenagem ácida poderá ser feita com a utilização de resinas de troca iônica e gerar recursos para a etapa de descomissionamento da mina.

- Recuperar o urânio presente na lama através do desenvolvimento de um processo de lixiviação. Considerando a previsão de aumento da demanda de urânio para os próximos anos, a estratégia de recuperar este metal é uma prática recomendada não só do ponto de vista ambiental como também econômico. A lama gerada apresenta teor de urânio próximo de 0,30% e, portanto, maior que o teor presente no minério processado atualmente na Bahia que está em torno 0,29%.

- Realizar um estudo para reaproveitamento da lama como corretivo para solos com atividade agrícola já que esta consiste em um material altamente alcalino. Esta sugestão seria mais adequada se fosse realizada após a retirada do urânio por lixiviação como sugerido no item anterior.

7 REFERENCIAS

ABDELOUAS, A.; LUTZE, W.; NUTTALL, E. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site. **Journal of Contaminant Hydrology**. v.34, p. 343–361, 1998.

AGUADO, J. L.; BOLIVAR, J. P.; SAN-MIGUEL, E. G.; GARCIA-TENORIO R. A sequential extraction procedure to determine Ra and U isotopes by alpha-particle spectrometry in selective leachates. **Czechoslovak Journal of Physics**, Vol. 53 (2003), Suppl. A A533.

AHMED A. Alomary.; BELHADJ, Soraya. Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. **Environ Monit Assess**, (2007). 135:265–280. DOI 10.1007/s10661-007-9648-8.

ALHASSANIEHA, O.; ABDUL-HADIA, A.; GHAFARA, M.; ABAB, A.. Separation of Th, U, Pa, Ra and Ac from natural uranium and thorium series. **Applied Radiation and Isotopes**. v.51, p. 493-498, 1999.

ALMEIDA, M.M.N. Mineração e meio ambiente. Revista Virtual Teia de Hipertexto. Salvador – Bahia, 1999. Disponível: <<<http://www.teiadehipertexto.fib.br/txt2.htm>>>.

ALVAREZ-AYUSO, H.W., NUGTEREN, E. Synthesis of Ettringite: a way to deal with acid wastewaters of aluminium anodizing industry. **Water Research**, 39, 65-72, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10005. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10006. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 14724. **Informação e documentação**: trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 6023. **Informação e documentação**: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

BARNETT, M.O., JARDINI P.M., BROOKS, S.C., SELIM, H.M. Adsorption and transport of Uranium (VI) in Subsurface Media- **SOIL SCI.SOC.AM.J.**, v.64, Maio-junho, 2000.

CHOY, C.C., KORFIATIS,G.P., Meng, X. Removal of depleted uranium from contaminated soils - **Journal of Hazardous Materials** v.136, p.53-60, 2006

CIPRIANI, M. **Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio**. Tese doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

CRESPO, M. T., DEL VILLAR, L. PÉREZ., JIMÉNEZ, A., PELAYO, M., A. QUEJIDO., SANCHEZ, M.. Uranium Isotopic Distribution in the Mineral Phases of Granitic Fracture Fillings by a Sequential Extraction Procedure. **Appl. Radiat. Isot.** Vol. 47, No. 9/10, pp. 927-931, 1996. PII: S0969-8043(96)00089-9

DAVIDSON, Christine M., HURSTHOUSE, Andrew S., TOGNARELLI, Donna M., URE, Allan M., URQUHART, Graham J.. Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment? **Analytica Chimica Acta** **508** (2004) 193–199.

FERREIRA, Lenira Santos Passos. **Publicação CDTN–941**. Instruções para autores de dissertações a serem apresentadas ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Belo Horizonte, 2005.

FRANCIS, A.J.; DODGE, C.J. Remediation of Soils and Wastes Contaminated with Uranium and Toxic Metals. **Environ. Sci. Technol.** 1998, 32, 3993-3998.

GOMIERO L.A.; W. SCASSIOTTI FILHO; MORAIS, C. A. (2007). Dynamic leaching of uranium ore from Caetité facilities BA, Brazil a comparison with the heap leaching process. In: **VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology XXII**.

HALL, Gem, Vaive, JE, Beer R, Hoashi, M. Selective leaches revised with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extration. **Journal of Chemical Exploitation**, v.56, p.59-78, 1996

HESSE, P.R. (1976). Particle size distribution in gypsic soils. **Plant and Soil**, v.44, p.241-247, 1976.

LADEIRA A.C.Q., CIMINELLI V.S.T., DUARTE H.A., ALVES M.C.M, RAMOS A.Y. (2001). Mechanism of anion retention from EXAFS and Density Functional Calculations: Arsenic(V) adsorbed on gibbsite. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 65,8, 1211-1217.

LADEIRA A.C.Q., Morais C.A. Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange – column experiments. **Minerals Engineering**, junho, 2005.

LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T.. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. **Water Research**, v. 38, p. 2087-2094, 2004.

LAPIDO LOUREIRO, Francisco E. de V., **Terras – raras no Brasil**: depósitos, recursos identificados, reservas. Rio de Janeiro: CETEM, 1994. Série Estudos e Documentos nº21.

MANUAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 08 de junho de 2009. Disponível: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta.asp>>

MARTIN, R., SANCHEZ, D.M., GUTIERREZ, A.M.. **Sequential extraction of U, Th, Ce, La and some heavy metals in sediments from Ortigas river, Spain.** *Talanta* 46 (1998) 1115–1121.

MITCHELL, P.B., WALLER, C.P., ATKINSON K. (1994). **Prediction of water contamination arising from disposal of solids wastes.** In: Harris, B. and Krause, E. (ed.). Internal. Symp. On Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Processes; Canada: CIM, 125-133.

MORAIS, C. A.; GOMIERO L.A.; W. SCASSIOTTI FILHO (2007). New route for uranium concentrate production from Caetité ore, BA; dynamic leaching direct precipitation. In: 2007 International Nuclear Atlantic Conference - **INAC 2007**, 2007, Santos, São Paulo. 2007

MYNENI, S.C.B.; TRAINA, S.J., LOGAN, T.J. Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K. **Chemical Geology**, v. 148, p. 1-19, 1998.

NASCIMENTO, M.R.L. **Remoção de urânio de águas ácidas de mina por resina de troca iônica.** Dissertação de mestrado. 1998. Universidade de São Carlos. São Paulo.

NASCIMENTO, M.R.L., FATIBELLO-FILHO, O. and TEIXEIRA, L.A. (2004) Recovery of uranium from acid mine drainage waters by ion exchange. **Mineral Processing & Extrative Metall.** Rev. 25, 129-142.

PANTUZZO, F.L, CIMINELLI, V.S.T., BRAGA, I., Especificação do arsênio em lamas arsenicais. **XXII ENTMMME/VII MSHMT.** Ouro Preto, novembro, 2007.

PANTUZZO, F.L. **Fixação de arsênio em resíduos da mineração de ouro:** mecanismos e aplicações. Tese de doutorado. Agosto de 2008. Universidade Federal de Minas Gerais.

PÉREZ, Daniel Vidal; SALDANHA, Marcelo Francisco da Costa; MENEGUELLI, Neli do Amaral; MOREIRA, Josino Costa; VAITSMAN, Delmo Santiago. **Geoquímica de alguns solos brasileiros.** N°4, outubro 1997, p.1-14. ISSN 1414-8838.

PERKINS, R. B.; PALMER, C. D. Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5–75°C. **Cosmochimica Acta**, v. 63, n°. 13/14, p. 1969–1980, 1999

PORTA, J., Methodologies for the analysis and characterization of gypsum in soils: a review. **Geoderma.** v. 87, 31– 46, outubro, 1998.

POSIÇÃO REGULATÓRIA 3.01 / 001 Critérios de exclusão, isenção e dispensa da aplicação de requisitos de proteção radiológica, Rev. 001 de nov. 2005; referente aos requisitos da Norma CNEN-NN-3.01 “**Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica**” expressos nas subseções 1.2.5, 5.3.6 e 5.3.7.

RADIATION GLOSSARY: <http://portalnuclear.cnen.gov.br/extras/contvisitaslinks.asp>
<http://www.epa.gov/radiation/glossary/index.html>

REDDY, R.G.; CAI, Z. Removal of Radionuclides Using Zeolites. In: HALE, W. Minerals, **Metals and Materials Society**., Warrendale, PA, p. 1173 – 1180, 1996.

REMEDIAÇÃO, DEFINIÇÃO. International Atomic Energy Agency (IAEA). Disponível: <http://www.iaea.org>.

RESOLUÇÃO 027/04. Requisitos de segurança e proteção radiológica para instalações minero-industriais. Publicada no D.O.U em 06/01/05, disponível: <<<http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/normas.asp>>>

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005, Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e padrões para lançamento de efluentes, Ministério do Meio Ambiente.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 396 de 03 de abril de 2008, Classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento de águas subterrâneas, Ministério do Meio Ambiente.

RIVERS, E.D.; HALLMARK, C.T.; WEST, L.T.; DREES, L.R. A technique for rapid removal of gypsum from soil samples. - **SOIL SCI.SOC.AM.J.**, v.46, junho, 1982.

RODRIGUES-FILHO. S.; JÚNIOR, M.G.R.; SILVA, M.M.; ZIMBRES, E.; YALLOUZ, A.V.; CASTILHOS, Z.; SILVA, A.R.; ARAÚJO, J.F.M. Evolução temporal da poluição por metais pesados em sedimentos do Rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, CETEM/MCT (Série Tecnologia Mineral, 26), 34p. 2002.

SHAILESH, S.; PATHAK, P.N.; MOHAPATRA, P.K.; MANCHANDA, V.K. Transport studies of uranium across a supported liquid membrane containing *N,N*-di(2-ethylhexyl) isobutyramide (D2EHIBA) as the carrier. **Journal of Membrane Science**. v. 272, p. 143-151, 2006.

SHIA, C.; STEGEMANN, J.A. Acid corrosion resistance of different cementing materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 803-808, 2000.

SHORT COMMUNICATION. Particle size distribution in gypsic soils. **Plant and Soil**, vol. 44, 241 – 247, 1976.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O’ CONNOR; G.A; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods –A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v.64, p.1929-1938, 2006.

SINGH, H.; MISHRA, S.L.; ANITHA, M.; GIRIYALKER, A.B.; VIJAYALAKSHMI, R.; KOTEKAR, M.K. Uranium extraction from partially neutralised and diluted phosphoric acid using a synergistic organophosphorous solvent mixture. **Hydrometallurgy**. v.70, p. 197–203, 2003.

STEELE, I. M. Standard collection for microprobe analysis, **Supplier Handbook**, 1999

STRYDOM, C.A.; POTGIETER, J.H. An investigation into the correlation between different surface area determination techniques applied to various limestone-related compounds. **Cement and Concrete Research**. vol. 26, p. 1613-1617, 1999.

SYLWESTER, E.R.; HUDSON, E.A.; ALLEN, P.G. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v.64, nº 14, p. 2431-2438, 2000.

TEOR MÉDIO DE URÂNIO EXTRAÍDO NO MINERAL EM CAETITÉ. LAPOC - Licenciamento, Fiscalização e Descomissionamento. **INB/URA** - Unidade de Concentrado de Urânio em Caetité – BA. Disponível: <http://www.cnen.gov.br/lapoc/tecnica/licfisc.asp>. 08 de junho de 2009

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical chemistry**, vol. 51, no. 7, june 1979. pag. 844–851.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO. Encontro Nac. de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto. **VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology XXII**. Universidade Federal de Ouro Preto, v. II. p. 51-57.

UNSCEAR - **United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation**. SOURCES AND EFFECTS OF IONIZING RADIATION. Volume I: SOURCES. Disponível: http://www.unscear.org/unscear/en/publications/2000_1.html. Visualizado em 24 de agosto de 2009.

VEIGA, Lene H. S.; AMARAL, Eliana C. S.; FERANDES, Horst M.. Human Health Risk Screening of Radioactive and Nonradioactive Contaminants Due to Uranium Industry Operation. **J. Environ. Radioactivity**, Vol. 39, No. 1, pp. 69-85, 1998.

WAN Xiao; WANG Wei; YE, Tunmin; GUO, Yuwen; GAO, Xingbao. A study on the chemical and mineralogical characterization of MSWI fly ash using a sequential extraction procedure. **Journal of Hazardous Materials B134** (2006) 197–201.

WEAST, Robert. C. **Handbook of Chemistry and Physics**, 1st Student Edition, CRC Press, Boca Raton, Flórida, 1988.

WIDERLUND, A.; SHCHERBAKOVA, E.; CARLSSON, E.; HOLMSTROM, H.; OHLANDER, B. Laboratory study of calcite–gypsum sludge–water interactions in a flooded tailings impoundment at the Kristineberg Zn–Cu mine, northern Sweden. **Applied Geochemistry**, v. 20, p. 973–987, 2005.

YANG, L.; ZHANG, Z.; GUO, Y.; GAO, X.; TAKEUCHI, H. Uranium (VI) extraction by liquid surfactant membrane with *N*-alkylcaprolactams as a carrier. **Separation and Purification Technology**. v. 47, p. 88 – 94, 2005.

ZINCK, J.M.; AUBE, B.C. Optimization of lime treatment processes. **CIM Bulletin**, v. 93, issue 1043, p. 98-105, 2000.

8 GLOSSARIO

CONTAMINAÇÃO: deposição indesejada de material radioativo na superfície de estruturas, áreas, objetos ou pessoas. Ela também pode ser transportada pelo ar, externa ou interna (de acordo com os componentes ou pessoas). (<http://portalnuclear.cnen.gov.br>).

DEPOSIÇÃO: colocação de rejeitos radioativos em local aprovado pelas autoridades competentes, sem a intenção de removê-los. (www.cnen.gov.br).

DESCOMISSIONAMENTO: ações técnicas e administrativas realizadas para encerrar o controle regulatório da instalação. (www.cnen.gov.br).

ESTÉRIL: constituintes sem valor econômico de depósitos minerais de isenção, estabelecidos pela CNEN, para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista. (www.cnen.gov.br).

MITIGAR: tornar menos grave. (<http://portalnuclear.cnen.gov.br>)

REJEITO: é qualquer material resultante de atividades humanas que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites. (www.cnen.gov.br).

REMEDIAÇÃO: Ações tomadas para reduzir a dose de radiação que pode de algum modo ser recebida em uma situação de intervenção envolvendo exposições crônicas, quando um nível especificado de ação é excedido. Exemplos são: (a) Ações que incluem descontaminação, remoção de rejeitos e restauração ambiental de um local durante os esforços de descomissionamento e/ou ou fechamento definitivo; (b) Ações tomadas após a estabilização do sistema de barragem da bacia de rejeitos de modo a permitir outros usos da área ou para restaurá-la às condições próximas das originais (IAEA, 1994).

RESÍDUO: qualquer substância remanescente gerada em instalações minero-industrial que contém radionuclídeos das séries naturais do urânio e ou tório, para a qual a reutilização é possível, levando em consideração aspectos de proteção radiológica estabelecidos pela CNEN. (www.cnen.gov.br).

9 ANEXOS

ANEXO A - Concentração de urânio, tório, terras raras e outros metais por fluorescência de raios X, sistema Kevex, para as Lamas Fresca, Intermediária e Antiga

<i>Elementos analisados</i>	<i>Lama Fresca (%)</i>	<i>Lama Intermediária (%)</i>	<i>Lama Antiga (%)</i>
U ₃ O ₈	0,24	0,64	0,58
ThO ₂	0,011	0,043	0,041
La ₂ O ₃	1,9	3,7	0,75
CeO ₂	1,3	3,0	0,83
Pr ₆ O ₁₁	0,17	0,36	0,073
Nd ₂ O ₃	0,42	0,94	0,19
Sm ₂ O ₃	0,035	0,087	0,018
Eu ₂ O ₃	0,008	0,020	0,005
Gd ₂ O ₃	0,027	0,065	0,015
Tb ₄ O ₇	0,006	0,010	< 0,006
Dy ₂ O ₃	0,026	0,052	0,015
Ho ₂ O ₃	0,009	0,008	0,006
Er ₂ O ₃	0,008	0,018	< 0,008
SrCO ₃	0,093	0,120	0,160
Y ₂ O ₃	0,190	0,510	0,010
ZrO ₂	0,002	0,005	0,013

ANEXO B – Trabalho Apresentado

Estimation of potential pollution of uranium sludge from acid water treatment.

Abda Florência Da Silva Gomes, André Pinto Vinhal, Ana Cláudia Queiroz Ladeira*.

*Center for Development of Nuclear Technology- CDTN
Rua Prof. Mario Werneck s/n – Campus da UFMG - Belo Horizonte/MG - Brazil
E-mail: ana.ladeira@cdtn.br

Abstract

In southeastern Brazil, a closed uranium mine produces acid mine water at pH 2.7 which contains significant concentrations of uranium and other elements like manganese, sulfate, iron and zinc. The contaminants are removed from the acid water to acceptable limits through precipitation of the elements using lime. The precipitation procedure has been used for more than fifteen years and generates a sludge which is disposed of into the mine opening. The present study consists of the characterization of different samples of the sludge and their classification according to leaching standard procedures in order to assess the resolubilization of the contaminants and their migration to the environment. Despite being classified as non toxic, the samples are not inert, which means that a specific site is required for their disposal instead of into the mine. Fluoride and sulfate are responsible for the chemical instability of the samples. Other elements, like Fe, Zn, Mn, U and Al, are present in significant concentrations. Uranium is present as an amorphous oxide. The main minerals of the samples, according to X-ray diffraction, are ettringite, gypsum and calcite (CaCO_3) and minor constituents are fluorite (CaF_2), gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and portlandite (Ca(OH)_2).

Keywords: uranium, acid mine, radioactive sludge, mine reclamation, environment contamination.

Introduction

The presence of high levels of contaminants in soils, tailings and wastes from mining activities has been extensively studied. Interest in the migration of these contaminants through geological media has increased because of the likelihood of surface and ground water contamination. The stability of chemical species in environmental materials is a critical factor during storage mostly because of degradation processes. Mining of uranium ore is one of the numerous examples of how anthropogenic activities can disturb the environment. From 1970 to 1996, a uranium ore processing mill operating at Poços de Caldas, Brazil generated tons of tailings and wastes that were disposed of near the mine. Sulfide oxidation caused acid mine drainage whose major contaminants are the radionuclides U and Th and toxic elements Mn, Zn and F. The humid climate of the region intensifies the acid mine drainage problem. The process that has been used for neutralization of the acid water produces a sludge that has been pumped back into the previous mine opening. The sludge contains high concentrations of uranium in the range 0.3% to 0.6%, higher than the ordinary uranium ores, and it is permanently in contact with the acid water that is produced at the mine. Therefore, the sludge stands out as a potential hazardous waste and may create a serious environmental problem since remobilization and migration of the toxic elements cannot be ignored. Here, the pH condition is the governing factor for metal-related problems. In addition, according to Fernandes et al. (1998), while neutralization of the water may be effective in reducing the concentrations of the contaminants to acceptable limits, it cannot be acceptable in terms of cost-effectiveness. The present work is part of a broader project aimed at providing knowledge for the selection of appropriated remediation strategies in view of the recent process of mine decommissioning. The objective of the current study is to present a chemical and mineralogical characterization as well as the classification of the sludge as hazardous or non-hazardous material according to leaching procedures. The determination of the main contaminants will provide a thorough understanding of the sludge's behavior as a support for future decisions.

Methods

Solid samples used in this investigation were identified as: fresh sludge (sampled at neutralization tank); intermediate sludge (disposed between 1 to 10 years) and aged sludge (disposed more than 10 years ago). Disposals of different ages were chosen in order to investigate if changes in environmental

conditions can potentially affect metal availability and/or mobility. Samples were provided by *Indústrias Nucleares do Brasil*.

Characterization of the samples was carried out by combining X-ray diffraction analyses (Rigaku, Geigerflex model), atomic absorption analyses after the digestion of the solid sample and energy-dispersive X-ray spectrometry (Kevex system).

Leaching procedures were carried out with distilled water and acetic acid solution based on standard procedures (ABNT NBR10004/2004; NBR10005/2004). Trace elements were analyzed by atomic absorption spectroscopy and ICP-MS spectrometry.

Results and Discussion

Mineralogical and Chemical Characterization

Sample characterization is a very important stage of the research process since it provides a deep knowledge of the material which is crucial to answer questions, understand behaviors and propose solutions for the next steps. Table 1 presents the results obtained by Kevex analyses for U and Rare Earths. Uranium content is very pronounced in the three samples and is higher than in the majority of the current uranium ores, which means that it is also a significant source of this element. The Rare Earths content is also relevant, mainly in the intermediate sludge. More than 70% of the Rare Earths consist of the elements La and Ce.

Table 1: Percentage of Rare Earths and Uranium in the samples

Sample	Fresh (%)	Intermediate (%)	Aged (%)
Rare Earth	4.455	9.002	2.76
U (%)	0.24	0.68	0.58

The following Rare Earth elements were detected: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Sr, Y, Zr.

Wet analyses showed that the sludges consist mostly of calcium and sulfate because of acid mine generation and precipitation treatment with lime. In addition, the elements Fe (0.5% to 7.7%), Mn (1.4% to 4.3%), Al (1.7% to 3.9%), Si (1% to 2.8%), F (0.7% to 2.5%), Mg (1% to 2.8%), and Zn (0.4% to 0.7%) were also identified. Besides uranium, manganese and zinc are the metals that cause most concern, mainly in the intermediate and aged materials. There is also a great concern about fluoride because it is a very toxic element and, according to Brazilian legislation, its presence may characterize the sludge as hazardous.

X-Ray diffraction was carried out with the samples as received and after gypsum solution using water. According to table 2, the predominant crystallized phases are ettringite and gypsum. After the solution of the gypsum in the intermediate sample, it was possible to identify some other crystallized phases that were not previously identified, such as calcite, fluorite, gibbsite and portlandite. In addition, it was verified that more than 70% of that sample consists of amorphous material. The identification of the crystallized phases was important here because the use of some properties of certain minerals to incorporate and store critical components in their crystal lattice has been reported in the literature. Forstner and Haase (1998) postulated that minerals which exhibit no hydraulic reaction, named "reservoir minerals" can form a widespread inert storage medium within a landfill, reducing water permeability and consequently the dispersion of pollutants. Ettringite and some Ca, Al and metal hydroxysalts are examples of reservoir minerals and can contribute to stabilization of pollutants. Ettringite, in particular, can act as a "storage mineral" for chloride and metal ions. Experimental studies carried out by these authors on the leachability of salts and metals incorporated in these kinds of materials indicate high rates of release for sulfate ions, but not for cadmium and zinc. As ettringite is one of the most prevalent minerals sampled in this study, it was expected that it could act as a reservoir for the metal constituents.

Sample	Crystallized phases (>50%)	Crystallized phases (>30%)	Crystallized phases (<10%)	Crystallized phases (<5%)
Fresh sludge	Ettringite	-	Calcite	Bassanite /Gypsum
Intermediate sludge	Gypsum	Ettringite	-	Anidrite / Bassanite
Aged sludge	Ettringite	-	Wattevilleite	Bassanite /Gypsum
Intermediate after gypsum removal	Amorphous material	-	Calcite/ Fluorite Gibbsite/Portlan dite	-

Anidrite: CaSO_4 ; Bassanite: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Calcite: CaCO_3 ; Ettringite: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; Gypsum: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Watevilleite: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Calcita (CaCO_3); Fluorite (CaF_2); Gibbsite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Classification

The ABNT NBR 10004/2004 standard procedure was used to classify the samples as toxic or non-toxic. The samples were put in contact with acetic acid solution for a pre-determined time, then the liquid phase was analyzed for specific elements and compared to the standard limits. It should be noted from Table 3 that soluble concentrations of all metal ions would not exceed the upper threshold permitted limit and the samples would be classified as non-toxic.

Table 3: Leaching with acetic acid according to ABNT NBR 10004/2005.

Elements	Permitted Limit (mg L^{-1})	Fresh (mg L^{-1})	Intermediate (mg L^{-1})	Aged (mg L^{-1})
As	1.0	< 0.09*	1.88*	< 0.09*
Ba	70.0	< 10	< 10	< 10
Cd	0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Pb	1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
Cr	5.0	< 0.20	< 0.20	< 0.20
F ⁻¹	150.0	6.60	7.40	7.40
Hg	0.1	< 0.10*	< 0.10*	< 0.10*
Ag	5.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
Se	1.0	< 0.70*	1.71*	< 0.70*
Cu	**	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Fe	**	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Al	**	3.60	2.35	3.13
Zn	**	16.0	8.0	8.0
Mn	**	0.054	< 0.01	< 0.01
Ca	**	800	660	750
SO ₄ ⁻²	**	1.000	1.000	1.000
U	**	<1	<1	<1

* Values in $\mu\text{g L}^{-1}$; ** Values not determined by Brazilian Legislation ABNT NBR 10004:2004

Although the samples were classified as non-toxic, they should be classified as inert or non inert. The ABNT NBR 10005/2004 procedure comprises placing the samples in contact with water and analyzing the supernatant for the elements listed in table 4. According to these data, all samples exceeded the permitted limit for fluoride and sulfate. With regard to the other elements, no threshold values have been exceeded, which is explained by the high final pH (around 8) of the leachate, which favors the precipitation of the majority of the contaminants. On the other hand, according to Ladeira and Ciminelli 2004, both low and high pH values will have unfavorable effects on the mobility of heavy metals. Therefore, the sludges were classified as non-inert and could not be deposited on

landfills without major precautionary measures. This means that the current site used for the sludge disposal at Poços de Caldas is improper and should be avoided. Migration of the contaminants to the environment should not be disregarded.

Table 4: Classification of the samples as inert or non-inert.

Elements	Permitted Limit (mg L ⁻¹)	Fresh (mg L ⁻¹)	Intermediate (mg L ⁻¹)	Aged (mg L ⁻¹)
Al	0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
As	0.01	< 0.09*	< 0.09*	< 0.09*
Ba	0.7	14.2*	10.4*	20.8*
Cd	0.005	0.24*	0.01*	0.16*
Pb	0.01	1.5*	0.38*	0.57*
Cu	2.0	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Fe	0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
F ⁻¹	1.5	5.60	7.00	4.30
Mn	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Hg	0.001	< 0.1*	< 0.1*	< 0.1*
Ag	0.05	0.20*	< 0.09*	< 0.09*
Se	0.01	< 0.7*	< 0.7*	< 0.7*
SO ₄ ²⁻	250	1.692	1.589	1.873
Zn	5.0	< 0.2	< 0.2	< 0.2
U	**	< 1	< 1	< 1

* Values in µg L⁻¹; ** Values not determined by Brazilian Legislation ABNT NBR 10005:2004

Results from sequential extraction procedures (data not shown) indicated that the metals are associated mainly with amorphous materials and not with crystallized phases, e.g. ettringite as was expected. Only 10% of the metals are associated with crystallized phases.

Conclusions

Sample characterization showed that the samples consist mainly of U, Rare Earths, Fe, Mn, Zn, Ca and sulfate. The predominant crystallized phases are ettringite and gypsum, the formation of which results from the precipitation process. The sludges are considered non-toxic material, but not inert, which means that they should not be deposited on landfills without major precautions. For that reason, the decommissioning process may take into account the chemical instability of the sludge and the great possibility of migration of contaminants to the surroundings.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq (Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for their financial support.

References

- A.C.Q. Ladeira, V.S.T. Ciminelli (2004), Adsorption and desorption of arsenate on an oxisol and its constituents. *Water. Res.* 38: 2087-294.
- H.M. Fernandes, M.R. Franklin, L.H. Veiga (1998), Acid rock drainage and radiological environmental impacts. A study case of the Uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas, *Waste Management* 18: 169-181.
- U. Forstner, I. Haase (1998) Geochemical demobilization of metallic pollutants in solid waste – implications for arsenic in waterworks sludges. *J. Geo. Exploration* 62: 29-36.

Standard Procedure: Associação Brasileira de Normas Técnicas: ABNT NBR10004/2004; NBR10005/2004. Resíduos Sólidos- Classificação, ABNT, Brasil.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)