



SIMULAÇÃO UTILIZANDO O SOFTWARE PHREEQC NA PREDIÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS ADEQUADAS PARA PRODUÇÃO DE RESINA POLIMÉRICA DE TROCA IÔNICA NA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES DE URÂNIO

Mariana de O. Reis¹, Adriana de S. M. Batista²

¹Departamento de Engenharia Nuclear – Faculdade de Engenharia, UFMG
Avenida Antônio Carlos, 6627, 31270-901 - Belo Horizonte, MG, Brasil
mor_reis@hotmail.com

²Departamento de Anatomia e Imagem – Faculdade de Medicina, UFMG
Av. Alfredo Balena, 190, 30130-110 - Belo Horizonte, MG, Brasil
adriananuclear@yahoo.com.br

Palavras-Chave: Especiação, Urânio, PHREEQC

Área: Ciências das Radiações

Sub-área: Aplicações das Radiações ao Meio Ambiente

RESUMO

A exposição prolongada ao urânio presente no meio ambiente pode estar associada a diversos problemas de saúde em seres humanos, exercendo efeitos tóxicos em processos fisiológicos incluindo função renal e desenvolvimento ósseo. Em trabalhadores de minas e instalações de processamento de urânio, efeitos adversos na saúde decorrentes dessa exposição já foram relatados. O presente trabalho visa buscar uma alternativa viável ao tratamento de águas residuais contendo urânio em sua composição, tendo como objetivo auxiliar na predição das características físicas e químicas adequadas para produção de resina polimérica de troca iônica que atuará na adsorção do contaminante. Foi utilizado o software PHREEQC para previsão da especiação do urânio em condições de simulação embasadas em dados experimentais obtidos em estudos anteriores, através de uso de material coletado em mina de urânio desativada localizada a sudoeste de Salamanca, na Espanha. Foi possível considerar a textura do solo, teor de umidade, tempo de contato do solo com a solução analisada. Tais fatores estão associados à variação do volume de água das chuvas e tempo de contato da água com o solo. Além disso, através de uma extração de solução do solo por centrifugação, resultando em diferença na pressão utilizada, foi possível fazer referência à força de sucção da água do solo pelas raízes das plantas da região, indicando uma possível contaminação na vegetação com o urânio presente na água. Estas informações foram utilizadas como dados de entrada para a simulação, possibilitando prever de que forma o urânio se apresenta nas soluções, juntamente com os outros elementos presentes. Os resultados possibilitarão a escolha da melhor funcionalização da resina a ser produzida, além da previsão da sua eficiência de adsorção, relacionada aos demais elementos presentes nas soluções, possibilitando o estudo de seletividade da resina frente aos compostos de urânio. Os resultados são comparados com uma especiação prevista somente com base em dados da literatura, para avaliar a contribuição do programa de simulação para estudos de adsorção de urânio por micropartículas poliméricas.



1. INTRODUÇÃO

As interações entre a água subterrânea, as rochas e os minerais, e os processos de precipitação e dissolução que ocorrem nesses ambientes são estudos de extrema importância para se investigar a qualidade da água de uma região e entender os aspectos hidrogeoquímicos relacionados [1]. Desse modo, recursos que busquem identificar e quantificar os principais constituintes químicos e suas propriedades nas águas subterrâneas se fazem necessários.

Os problemas ambientais decorrentes de drenagens ácidas e lixiviação em regiões de atividades de mineração constituem uma questão muito séria por aumentar a mobilidade de alguns destes constituintes químicos no ambiente, o que requer esforços de setores diferentes, tanto governamentais, financiamento, pesquisa, quanto da população próxima à região, de forma a minimizar os impactos ambientais, buscando soluções viáveis [2].

No caso específico da mineração de urânio, além da toxicidade decorrente do acúmulo deste elemento no organismo, há a preocupação advinda do impacto no nível de radioatividade nas regiões próximas, justificando a remoção dos compostos de urânio dos rejeitos gerados no processo. Associa-se efeitos nocivos à saúde de seres humanos decorrentes da exposição a longo prazo a baixas concentrações de urânio, como é o caso no entorno de minas. Estudos apontam que o funcionamento normal do rim, cérebro, fígado e coração dentre outros sistemas do corpo possam ser afetados devido a essa toxicidade [3, 4, 5].

Visando remediar as áreas contaminadas, a investigação de como o urânio está disposto na região bem como a espécie química predominante são informações a serem analisadas para possibilitar o desenvolvimento de um método de tratamento eficaz. Ainda, o conhecimento das outras espécies químicas que podem interagir e interferir na disponibilidade do composto também deve ser obtido.

Processos geoquímicos ocorrem naturalmente, incluindo dissolução/precipitação, reações redox e reações de sorção/dessorção na interface água-rocha, controlando a mobilidade e o transporte de urânio no sistema subterrâneo, como sedimentos aquíferos, solos e águas subterrâneas, sendo a sorção um importante método que controla a concentração de urânio nessas águas [6].

Existem muitas técnicas que visam a remoção de íons de urânio de águas residuais, como processos biológicos [7], troca iônica [8], extração líquido-líquido [9], redução química [10], adsorção [6] e co-precipitação [11]. Dentre esses, a adsorção por troca iônica se apresenta como a melhor opção devido à sua operação direta, baixo custo, rapidez, menor geração de poluição secundária, sendo assim, muitas vezes, mais conveniente [8]. Diferentes adsorventes como materiais à base de amidoxima, carbono, grafeno, rocha fosfática, materiais magnéticos, ferro ou à base de polímeros podem ser empregados para a remoção e enriquecimento de urânio a partir de águas residuais ou da água do mar [12]. A aplicação dos materiais pode ser restringida devido à baixa



seletividade e um ponto de equilíbrio relativamente longo. Assim, se faz necessário o estudo de novos materiais adsorventes, capazes de atuar em uma faixa ampla de pH de maneira efetiva, elevada seletividade e rapidez suficiente [5]. Sabendo que a adsorção é dependente das propriedades da solução aquosa e das características do material que será usado para fazer a recuperação do componente de interesse, uma análise criteriosa de ambos os aspectos deve ser feita.

O urânio se apresenta em dois estados principais de oxidação, U^{4+} e U^{6+} . No solo superficial, o elemento está predominantemente sob a forma de U^{6+} , enquanto em ambientes redutores e no manto ocorre sob U^{4+} , em que é insolúvel e, portanto, menos móvel do que U^{6+} . Em ambientes aquosos, a química do urânio é altamente dependente da sua capacidade de formar complexos com outros íons. Em meios ácidos não complexantes (pH entre 0 e 4), o U^{6+} está presente como o íon uranila $(UO_2)^{2+}$. Conforme o pH aumenta, o urânio pode formar complexos tanto com íons inorgânicos (fluoretos, cloretos, fosfatos e carbonatos), quanto com ligantes orgânicos. Sob condições aproximadamente neutras, o urânio forma complexos solúveis com carbonato e fosfato, e em pH mais baixo, com sulfatos e fluoretos. A adsorção de espécies de urânio também é influenciada pela carga da superfície mineral, dependendo do pH da solução de sorbato [4].

Métodos hidrogeoquímicos são comumente usados para estabelecer a relação entre os componentes de uma solução e as espécies químicas previstas bem como as fases presentes de acordo com as características da região estudada. Tais métodos hidrogeoquímicos baseados na concentração de íons na água e no índice de saturação de minerais podem ser inclusive uma alternativa econômica para entender os processos de recarga e fluxo de águas subterrâneas em uma área extensa [13].

Desse modo, o software hidrogeoquímico PHREEQC [14] foi utilizado para modelar soluções obtidas por meio de experimentos anteriormente realizados em laboratório para simular condições diferentes às quais a amostra coletada de uma mina em desuso na região de Castela e Leão, a noroeste da Espanha, poderia estar submetida. Para isso, as cinco amostras com maior teor de urânio foram analisadas, e posteriormente comparadas com os dados obtidos para especiação do urânio por meio da literatura. O objetivo final foi a predição de características para uma resina adsorvente polimérica, a ser sintetizada em laboratório, para a recuperação do urânio do rejeito de mina.

Assim sendo, o presente estudo se tratou de um trabalho de simulação que faz parte de um projeto maior, envolvendo parceiros que conduzem pesquisas relacionadas. Neste sentido, tem base experimental realizada à parte, fruto desta parceria que envolveu a Universidade de Salamanca e Universidade de Extremadura na Espanha, no contexto de estágio pós-doutoral, resultando em publicações conjuntas que são devidamente referenciadas ao longo do texto.

2. METODOLOGIA

Para este trabalho foi utilizado o software hidrogeoquímico PHREEQC [14], de forma a entender como estariam dispersos os íons de urânio em solução nas condições das amostras tratadas experimentalmente. Tais amostras foram coletadas em uma região a sudoeste de Salamanca, na Espanha, no município de Villar de la Yegua, conforme a Fig. 1. Nessa região está localizada a mina Esperanza, explorada por meio de poços e galerias durante a década de 1960. O solo foi trabalhado em laboratório com separação granulométrica para representar diferentes texturas de solo, ou seja, considerando o teor de areia, silte e argila. Isso porque interfere em diversos aspectos da drenagem dos solos e processos de adsorção.

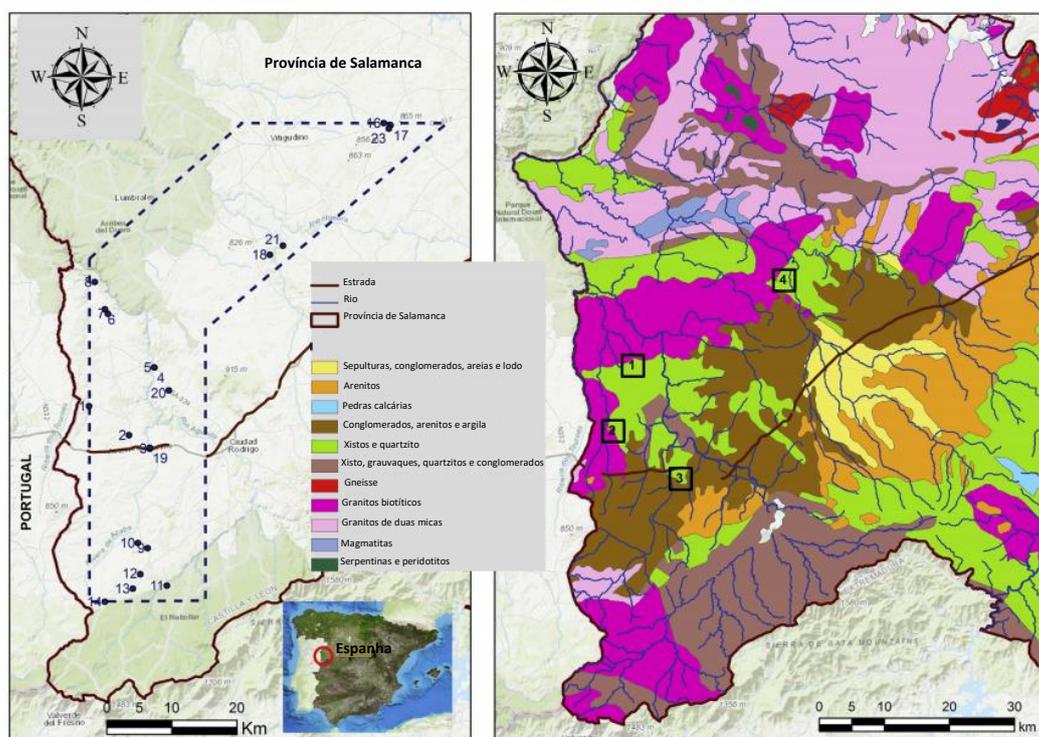


Fig. 1. Mapa da zona de estudo em que a mina está localizada, de onde foi retirado solo para o presente trabalho. Ponto de coleta: 1 – Villar de la Yegua (à direita).

Fonte: Adaptado de [15]

As amostras foram separadas conforme a textura e umedecidas com diferentes quantidades de água deionizada para estudar a influência do volume de chuvas (diferentes graus de umidade) [16]. Amostras de água dos solos foram coletadas por centrifugação para simular a pressão de sucção pela raiz das plantas. A centrifugação para retirada de água foi realizada em tempos diferentes após a umidificação dos solos para simular períodos de estiagem (tempo de contato do solo com a água) [17]. Para uma combinação destas variáveis, ou seja, textura do solo, grau de umidade e tempo de contato com a água, além da extração da solução em três níveis de pressão, foram preparadas um total de 81 amostras, com base em um planejamento fatorial 3k [18].



As soluções extraídas, nomeadas com a codificação GE01 a GE81, foram analisadas e as concentrações dos elementos nas amostras foram determinadas por Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) [16]. O pH e a condutividade foram obtidos diretamente da mistura de uma alíquota de solo com água destilada (1:1) e a medição direta da mesma com um medidor de pH Hanna. A determinação acerca da concentração de nutrientes do solo e a quantidade de matéria orgânica foram realizadas em parceria com o Grupo de Ciências do Solo da Universidade de Salamanca, Faculdade de Ciências Agrárias e Ambientais, sendo os íons determinados por Cromatografia de Íons (IC). Através dos resultados foram selecionadas 5 das 81 análises como base para a simulação apresentada neste trabalho (GE10, GE21, GE25, GE38 e GE42). Para escolha destes resultados das análises para uso na simulação, foi utilizado como critério a maior proporção de urânio verificada, uma vez que é o elemento alvo do estudo.

A análise por ICP-MS fornece as concentrações totais dos elementos em solução. Adotando um modelo aquoso, os dados de entrada necessários às simulações são as concentrações dos elementos presentes, o pH da solução e a temperatura, essa última sendo escolhida como a temperatura padrão de 25°C. Como as amostras apresentavam matéria orgânica, optou-se por simular incluindo a reação de degradação [19]. A base de dados utilizada nas simulações foi da Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), devido à disponibilidade de informações referentes aos elementos presentes nas amostras nessa base [20]. O resultado da simulação apresenta especiação e atividade das espécies aquosas. Além disso, de forma a entender melhor a classificação das águas estudadas quanto aos íons dominantes presentes, foi feita a construção do Diagrama de Piper [21] utilizando dados dessas cinco amostras com o auxílio do software gratuito Qualigraf [22].

3. RESULTADOS

Inicialmente será apresentado o Diagrama de Piper na Fig. 2, obtido com base nos dados das cinco amostras com maior teor de urânio, inseridos e processados pelo software QualiGraf. Como podemos ver, as amostras se classificam em sua maioria como Mista Bicarbonatada (4 das 5 amostras inseridas), sendo que somente uma foi classificada como Mista Mista.

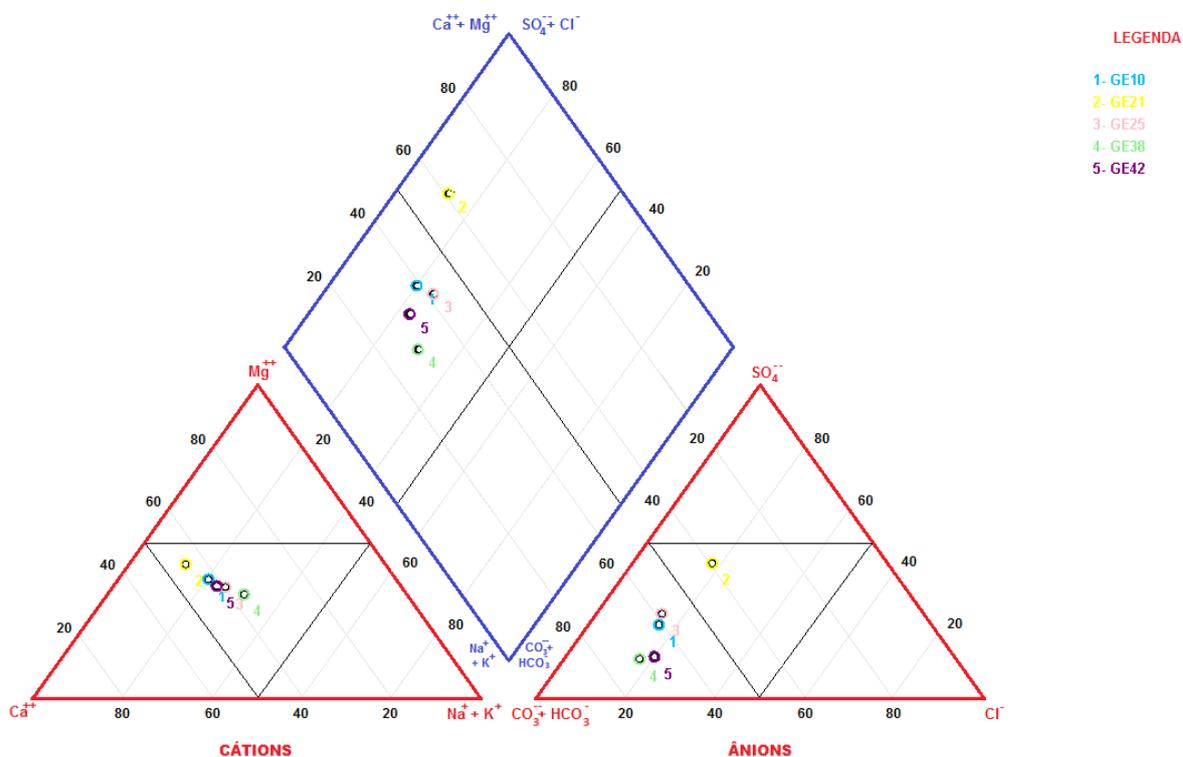


Fig. 2. Diagrama de Piper para as 5 amostras analisadas.
Fonte: Acervo pessoal (software QualiGraf)

De acordo com a presença de cátions todas as águas se classificam como mistas, sendo a diferença notada quanto à classificação referente aos ânions. Observa-se que a amostra que apresenta classificação diferente das demais, GE21, é aquela cujo teor de urânio é o mais elevado dentre as cinco, e, portanto, dentre todas as 81 amostras analisadas. A diferença de concentração pode ser vista na Tab. 1.

Tab. 1. Classificação das águas para as amostras analisadas segundo Diagrama de Piper.

Nome da Amostra	Na ⁺ + K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	U (µg/L)	Classificação das Águas
GE10	3,52	5,44	3,02	5,35	36,61	11,30	10,88	Mista Bicarbonatada
GE21	4,69	12,93	7,59	6,33	24,41	21,40	29,24	Mista Mista
GE25	5,71	7,07	3,91	5,18	36,61	13,50	15,47	Mista Bicarbonatada
GE38	5,03	4,79	2,68	3,30	24,41	3,50	5,82	Mista Bicarbonatada
GE42	8,04	11,08	5,92	4,11	24,41	3,90	18,70	Mista Bicarbonatada



Conforme mostrado, a diferença nos valores entre a primeira e a segunda amostras quanto ao maior teor de urânio é quase o dobro para GE21 em relação a GE42, sendo GE42 aproximadamente 1,2 vezes a mediana (15,47 $\mu\text{g/L}$) levando em conta o objeto de estudo. Observa-se também que a concentração dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} seguem a mesma ordem de concentração do que o urânio para as amostras, seguindo a ordem crescente de concentração $\text{GE21} > \text{GE42} > \text{GE25} > \text{GE10} > \text{GE38}$. A amostra de maior teor de urânio difere das demais quanto ao elevado teor de sulfato se comparado às outras quatro.

Conforme citado anteriormente, as cinco amostras tomadas para esse estudo são provenientes de um teste com base em um planejamento fatorial 3^k , onde $k=4$ segundo os parâmetros escolhidos. As cinco amostras de água apresentam em comum o mesmo tamanho de partícula do solo com que ficaram em contato (argila, menor nível) e o teor de umidade (100%, maior nível), diferindo quanto ao tempo de incubação, que para as amostras G10, G21 e G25 foram de 30 dias (maior nível) e para as amostras G38 e G42 foram de 7 dias (nível intermediário), bem como quanto à pressão de sucção da água a ser analisada, de maior nível 760-938KPa para a amostra G10, entre 153-193KPa para as amostras G21 e G38, e menor nível 32-41KPa para as amostras GE25 e GE42.

O valor de pH para as cinco amostras selecionadas situa-se próximo ao valor da neutralidade, variando de 6,26 (GE10) a 7,25 (GE42), ao passo que o teor de matéria orgânica está entre 7,2 (GE10) a 14,4 mg/L de O_2 (GE21) (Tab. 2). Destaca-se que os dados de entrada utilizados no software PHREEQC em termos de concentração de elementos/íons presentes em solução não está apresentada em sua totalidade devido à gama de informações, sendo parte dos componentes apresentados na Tab. 1.

Tab. 2. Valores de pH e teor de matéria orgânica para as 5 amostras analisadas, obtidos experimentalmente por parceria com grupo de pesquisa espanhol.

Nome da Amostra	pH	Matéria Orgânica (mg/L de O_2)
GE10	6,26	7,2
GE21	6,73	14,4
GE25	6,71	8,8
GE38	6,93	8,8
GE42	7,25	12,8

Analisando-se a concentração das espécies de urânio em solução, sendo essa informação obtida como dado de saída por meio da simulação de especiação química utilizando-se o software PHREEQC, percebe-se que para todas as amostras analisadas a concentração de U(VI) é a maior dentre as espécies quando não se considera a degradação de matéria orgânica, destacando-se as concentrações de UO_2PO_4^- , UO_2HPO_4 , $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ da ordem de 10^{-8} em molalidade; o que está de acordo com o encontrado na literatura para condições aproximadamente neutras. Considerando a simulação da degradação completa da matéria orgânica presente na amostra analisada a espécie predominante de urânio passa a ser U(IV) para todas as amostras, mais especificamente $\text{U}(\text{OH})_4$.



Quanto ao índice de saturação (SI) [14], os minerais supersaturados, ou seja, que apresentaram índice positivo e, portanto, uma indicação da possibilidade de formação da fase sólida mineral a partir da solução aquosa, variam conforme as amostras. Comparando-se a análise considerando a reação de degradação da matéria orgânica e desconsiderando-a, nota-se que levando em conta a reação de degradação, a quantidade de minerais que se tornam supersaturados eleva, e um interesse particular ocorre quanto ao surgimento da Uraninita (UO_2) como mineral supersaturado, para todas as amostras, com índice de saturação próximo de 2,0.

4. CONCLUSÃO

Considerando a bibliografia já estudada, os dados da simulação quanto à predominância da espécie U(VI), com destaque para formação de complexo aniônico carbonatado e fosfatado corroboram o encontrado na literatura, desconsiderando a degradação completa da matéria orgânica do meio. Sabendo que tais espécies são fortemente retidas em resinas de troca iônica, essa é uma constatação promissora para a aplicação do método em estudo futuro com resina. Sabe-se que sob condições de aumento de acidez, a formação de complexos com metais alcalino terrosos é favorecida, o que prejudicaria a sorção de urânio na resina em decorrência da formação de espécies neutras. No entanto, como foi observado, a faixa de pH está próxima ao neutro para as amostras estudadas.

Além disso, a Uraninita é o único mineral de urânio que se tornaria supersaturado na condição de degradação integral da matéria orgânica, para todas as amostras a partir dos dados inseridos, mas sob condição neutra não pode ser recuperado pela resina de troca iônica. Cabe ressaltar que a resina catiônica é interessante para remover íons uranila (UO_2^{2+}) dissolvidos no meio, por exemplo, que pelos dados obtidos por meio das simulações não estariam presentes em elevada concentração.

Conclui-se que as simulações são promissoras para analisar as espécies químicas presentes de acordo com as condições das amostras, inclusive corroborando o encontrado na literatura, entretanto existem limitações bem como simplificações adotadas, que devem ser melhor exploradas por meio de estudos experimentais. Sugere-se também o uso de uma amostra conhecida para servir de referência para validar os resultados aqui obtidos.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao apoio financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), bem como à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de pesquisa que possibilitaram a realização desse trabalho.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. N. S. Santiago, Processos Hidrogeoquímicos em Águas Subterrâneas no Cristalino em Caucaia/CE: Contribuição da Modelagem Inversa através do PHREEQC, Dissertação, Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Brasil (2010).
- [2] V. P. Souza, Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações Ambientais, Dissertação, Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil (1995).
- [3] M. Alkinani *et al.*, Uranium in groundwater of the Al-Batin Alluvial Fan aquifer, south Iraq, *Environmental Earth Sciences*, Vol. 75, pp. 869-881 (2016).
- [4] A. Briganti *et al.*, Understanding uranium behaviour in a natural rock–water system: leaching and adsorption tests on the Tufo Rosso a Scorie Nere ignimbrite (Viterbo area, central Italy), *Environmental Earth Sciences*, Vol. 76, pp. 680-693 (2017).
- [5] A. T. Reda *et al.*, Rapid and selective uranium adsorption by glycine functionalized europium hydroxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 556, pp. 299-308 (2018).
- [6] S. Bachmaf and B. J. Merkel, Sorption of uranium(VI) at the clay mineral–water interface, *Environmental Earth Sciences*, Vol. 63, pp. 925–934 (2011).
- [7] W. Dong *et al.*, Sorption and bioreduction of hexavalent uranium at a military facility by the Chesapeake Bay, *Environmental Pollution*, Vol. 142.1, pp. 132-142 (2006).
- [8] R. Edward *et al.*, Uranium remediation by ion exchange and sorption methods: a critical review, *Johnson Matthey Technology Review*, Vol. 60.1, pp. 59-77, (2016).
- [9] M. Melek *et al.*, Comportamento de sorção do urânio (VI) com N, N-dibutil-N'-benzoiltioureia impregnada em Amberlite XAD-16, *Talanta*, Vol. 55.3, pp. 639-645, (2001).
- [10] Z. Hailong *et al.*, Three mechanisms in one material: uranium capture by a polyoxometalate–organic framework through combined complexation, chemical reduction, and photocatalytic reduction, *Angewandte Chemie*, Vol. 131.45, pp. 16256-16260, (2019).
- [11] D. Martine *et al.*, Uranium co-precipitation with iron oxide minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66.20, pp. 3533-3547, (2002).
- [12] Z. Yingguo *et al.*, Efficient enrichment of uranium (VI) on amidoximated magnetite/graphene oxide composites, *Rsc Advances*, Vol. 3.41, pp. 18952-18959, (2013).
- [13] S. Manoj *et al.*, Hydrogeochemical modelling to understand the surface water-groundwater interaction around a proposed uranium mining site, *Journal of Earth System Science*, Vol. 128.3, pp. 1-14, (2019).
- [14] B. J. Merkel e B. Planer-Friedrich, Geoquímica de águas subterrâneas, 1ª ed., Campinas, Ed. UNICAMP (2011).



Semana Nacional de Engenharia Nuclear e da Energia e Ciências das Radiações – V SENCIR
24 a 26 de maio de 2021
Evento online

- [15] F. Santos-Francés *et al.*, Concentration of uranium in the soils of the west of Spain, *Environmental Pollution*, Vol. 236, pp. 1-11 (2018).
- [16] P. B. Rodríguez *et al.*, Influence of soil conditions on the distribution coefficients of ^{226}Ra in natural soils, *Chemosphere*, Vol. 205, pp. 188-193 (2018).
- [17] J.C. Lozano *et al.*, A system for obtaining soil solution extracts and soil water retention curves using a bench centrifuge with fixed angle rotors, *Geoderma*, Vol. 361, pp. 114063-114070, (2020).
- [18] A.S. Medeiros, *et al.*, An approach using centrifugation for the extraction of the soil solution and its usefulness in studies of radionuclide speciation in soils, Barcelona (2014).
- [19] C. S. Spirakis, The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks, *Ore Geology Reviews*, Vol. 11, pp. 53-69, (1996).
- [20] M. Zavarin *et al.*, M4SF-18LL010302082-Desenvolvimento de banco de dados termodinâmico e identificação de sequestro de actinídeos em produtos de corrosão. Lawrence Livermore National Lab. (LLNL), Livermore, CA (Estados Unidos), (2018).
- [21] U. Karmegam *et al.*, A study on the mixing proportion in groundwater samples by using Piper diagram and Phreeqc model, *Chinese Journal of geochemistry*, Vol. 30.4, pp. 490-495, (2011).
- [22] T. O. Santos e D. M. Bonotto, ^{222}Rn , ^{226}Ra and hydrochemistry in the Bauru aquifer system, São José do Rio Preto (SP), Brazil, *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 86, pp. 109-117, (2014).