

Instituto de Engenharia Nuclear

Antonio Pedro Junior

**Estudo da Sorção do Urânio em Alguns Solos Brasileiros**

Rio de Janeiro  
2015

Antonio Pedro Junior

## **Estudo da Sorção do Urânio em Alguns Solos Brasileiros**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Nucleares – Impacto Ambiental e Avaliação de Risco

Orientador: Maria Angélica Vergara Wasserman

Rio de Janeiro  
2015

PEDR Pedro Junior, Antonio

Estudo da Sorção do Urânio em Alguns Solos Brasileiros / Antonio  
Pedro Junior – Rio de Janeiro: CNEN/IEN, 2015.

65f.: 45 il. ; 22 cm

Orientador: Maria Angélica Vergara Wasserman

Dissertação (mestrado) – Instituto de Engenharia Nuclear, PPGIEN, 2015

1. Solos Tropicais 2. Urânio 3. Isotermas 4. Coeficiente de Distribuição

# Estudo da Sorção do Urânio em Alguns Solos Brasileiros

Antonio Pedro Junior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA NUCLEARES DO INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR DO INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIAS NUCLEARES - IMPACTO AMBIENTAL E AVALIAÇÃO DE RISCO

Aprovada por:

---

Dr. Maria Angélica Vergara Wasserman

---

Dr. Daniel Vidal Perez

---

Dr. Celso Marcello Franklin Lapa

---

Dr. Ralph Santos-Oliveira

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2015

## **AGRADECIMENTOS:**

Primeiramente agradeço a Deus que na sua infinita bondade, plantou o sonho de trabalhar no setor nuclear no meu coração quando tinha apenas sete anos de idade. Agradeço também a presença da Virgem Maria, minha intercessora constante ao longo desta caminhada. Agradeço a minha orientadora, Maria Angélica Vergara Wasserman, por ter acreditado em mim mesmo nos momentos em que eu mesmo já não mais acreditava. Agradeço a todos os professores do Curso de Pós Graduação do IEN, pela qualidade e dedicação na transmissão dos conhecimentos. Ao Dr. Aghina (em memória), pelo exemplo de amor e dedicação às pesquisas nucleares. Ao Dr. Celso Marcello por aquela tarde na qual conversamos sobre qual área temática eu deveria seguir. A todos os meus colegas de turma de mestrado; sem dúvida foi a melhor turma que eu já estudei. A Dr. Elisabeth Massena, aos Tecnologistas Sênior: Leonel e Paulo Rezende, por tudo que me foi ensinado na operação e interpretação de resultados da técnica analítica ICP-OES. Ao Tecnologista Luiz Mantovano e sua equipe: Claudio, Rubens e Valdir, pelo suporte analítico nas análises de fluorescência e difração de raio-x. Ao Serviço de Química Nuclear e Rejeitos (SEQNR) do IEN, pelo apoio incondicional na realização dos procedimentos experimentais.

Ao Serviço de Fornecimento de Textos Completos do Centro de Informações Nucleares (SERVIR/CIN/CNEN), pelo suporte fundamental à revisão bibliográfica para este trabalho.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite e pelas preciosas sugestões.

Aos amigos e familiares, pelo amor e comunhão. Aos meus pais: Maria da Penha e Antonio Pedro (em memória); que não mediram esforços para me proporcionar uma educação de qualidade. As três mulheres da minha vida: Daniele minha linda esposa e minhas filhas Rafaelle e Maria Gabrielle; pela paciência infinita, principalmente nos muitos momentos de dificuldades enfrentados neste trabalho, sendo meu porto seguro, fonte de alegria e principalmente motivo para buscar um amanhã cada vez melhor.

*“Nada é impossível. Se puder ser sonhado, então pode ser feito.”*

Theodore Roosevelt

*“Não cruze os braços diante de uma dificuldade, pois o maior homem do mundo morreu de braços abertos!”*

Bob Marley

## RESUMO:

A mineração do urânio é uma das principais atividades do ciclo nuclear que pode contribuir para o aumento da exposição à contaminação radioativa e constitui uma das principais vias de contaminação de radionuclídeos naturais em solos. O presente trabalho investigou a cinética do urânio em solos altamente intemperizados (Argissolo, Latossolo Vermelho, Latossolo Amarelo e Nitossolo Bruno) por intermédio de isotermas de sorção realizado em batelada. O ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais foi avaliado em duas abordagens: a tradicional, baseada no coeficiente de determinação ( $R^2$ ); e a teórico-informativa, baseada no Critério de Akaike Corrigido ( $AIC_C$ ). O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), revelou que, embora empíricos, tanto o modelo cinético de Freundlich quanto o de Langmuir descrevem de forma satisfatória os dados experimentais apresentando valores de  $R^2$  superiores a 0,9, enquanto o modelo de partição constante não foi adequado à descrição dos dados de sorção. A análise multimodelo, realizada em função  $AIC_C$ , permitiu avaliar que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou à curva de sorção do U no Latossolo Vermelho e Latossolo Amarelo, enquanto o modelo de Freundlich se ajusta melhor ao Nitossolo Bruno e ao Argissolo. Este estudo permitiu evidenciar o papel da matéria orgânica na sorção do urânio em solos altamente intemperizados, rico em oxihidróxidos de Fe e Al e as argilas de baixa atividade. Este estudo também confirmou o papel do estado de oxidação do urânio na mobilidade em solos; uma vez que os valores de  $K_d$  obtidos com a lixívia sulfúrica, proveniente da rocha fosfática (contendo  $U^{+4}$  e  $U^{+6}$ ) foram superiores aos valores de  $K_d$  obtidos com a solução mãe na lixívia (contendo somente  $U^{+6}$ ), já que o urânio no estado de oxidação +6 é sua forma mais solúvel, e consequentemente com maior mobilidade, enquanto no estado de oxidação +4 o urânio é praticamente insolúvel. Os valores de  $k_d$  reportados no presente estudo diferem dos recomendados pela United States Environmental Protection Agency, portanto devem ser considerados como valores de referência para solos altamente intemperizados, pois referem-se às condições pedoambientais brasileiras. Os valores de  $K_d$  obtidos com a lixívia sulfúrica, devem ser utilizados em modelos de avaliação de risco para as condições ambientais da região da jazida de Itataia, na ausência de valores obtidos in situ, uma vez que as classes de solos estudadas representam a região. Os baixos valores de  $K_d$  obtidos neste estudo permitiram avaliar a elevada vulnerabilidade de solos altamente intemperizados à contaminação do urânio.

## ABSTRACT:

The uranium mining is one of the activities of the nuclear fuel cycle that may contribute to the increased exposure to radioactive materials and is one of the main routes of contamination of soil by natural radionuclides. This study investigated the kinetics of uranium in highly weathered soils, through sorption isotherms performed in batch. In this study, four types of soils were selected: Ferralsols (Yellow and Red), Acrisol and Nitosol. The adjustment of the experimental data to the kinetic models were evaluated by two approaches: i) the traditional, based on the coefficient of determination ( $R^2$ ); ii) the theoretical and informative, based on Corrected Akaike Information Criteria ( $AIC_C$ ). The coefficient of determination ( $R^2$ ), revealed that, although empirical, both the kinetic model Freundlich and Langmuir, describes acceptably the experimental data, showing  $R^2$  values higher than 0.9, while the partition constant model was not suitable for describing these sorption data. The  $AIC_C$  model analysis showed that the Langmuir model fits well the U sorption curve for Ferralsols (Yellow and Red), while the Freundlich model fits better to Nitosol and Acrisol. This study highlighted the role of organic matter on the sorption of uranium in highly weathered soils, rich in oxyhydroxides and low activity clays. Also confirmed the role of uranium oxidation state in its mobility in soils, once the  $K_d$  values obtained from the sulfuric acid leaching (containing  $U^{+4}$  to  $U^{+6}$ ), were higher than the  $K_d$  values obtained from the solution containing only  $U^{+6}$ . The  $K_d$  values reported in this study differ from those recommended by the United States Environmental Protection Agency, therefore must be considered as reference values for highly weathered soils, since it refers to Brazilian pedoenviromental conditions. The  $K_d$  values obtained with sulfuric leaching, could be used in risk assessment models for Itataia enviromental conditions, since the studied soils occurs also in the region. The low  $K_d$  values obtained in all studied soils indicate their high vulnerability to uranium contamination.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES:

Figura 01: Estrutura 2:1.....	8
Figura 02: Estrutura 1:1.....	9
Figura 03: Ilita.....	10
Figura 04: Montmorilonita.....	10
Figura 05: Vermiculita.....	10
Figura 06: Imagem da caulinita.....	10
Figura 07: Representação esquemática da matéria orgânica de acordo com a variação de pH.....	12
Figura 08: Representação esquemática da ação tamponante da matéria orgânica.....	13
Figura 09: Isotermas de Adsorção.....	20
Figura 10: Tipos de isotermas baseadas nas inclinações das curvas.....	21
Figura 11: Diagrama de processos da futura unidade industrial de Itataia.....	28
Figura 12: Planta piloto de obtenção de urânio por extração de solventes.....	29
Figura 13: Especificação do urânio em função de eH e pH.....	31
Figura 14: Argissolo.....	34
Figura 15: Latossolo vermelho.....	35
Figura 16: Latossolo Amarelo.....	35
Figura 17: Nitossolo Bruno.....	36
Figura 18: Fluxograma da análise dos solos.....	37
Figura 19: Sistema de agitação constante.....	39
Figura 20: Sistema de filtração.....	39
Figura 21: ICP-OES Optima 2100DV.....	39
Figura 22: Fluxograma dos ensaios de tempo de equilíbrio.....	40
Figura 23: Fluxograma do ensaio da obtenção das isotermas.....	41
Figura 24: Gráfico do tempo de equilíbrio.....	46
Figura 25: Isotermas de adsorção.....	47
Figura 26: Isoterma de Langmuir linearizada.....	48
Figura 27: Isoterma de Freundlich linearizada.....	50
Figura 28: Isoterma linear ou partição constante.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PNE 2030	– Plano Nacional de Energia 2030
INB	– Indústrias Nucleares do Brasil
Kd	– Coeficiente de Distribuição
TOC	– Total Organic Carbon
PCZ	– Ponto de Carga Zero
CTC	– Capacidade de Troca Catiônica
R <sub>L</sub>	– Parâmetro de equilíbrio de Langmuir
AIC <sub>C</sub>	– Critério de Informação de Akaike Corrigido
K-L	– Distância de Kullback-Leiber
OPPA	– Octil-pirofosfórico
OPAP	– Ácido Octil-fenilfosfórico
DEHPA	– Ácido di(2-etil-hexil)fosfórico
TOPO	– Óxido de trioctilfosfina
SiBCS	– Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
ICP-OES	– Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
M.O.	– Matéria Orgânica
LV	– Latossolo Vermelho
LA	– Latossolo Amarelo
U	– Urânio
R <sup>2</sup>	– Coeficiente de determinação
USPEPA	– United States Environmental Protection Agency

## SUMÁRIO

	Página
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	iv
I. INTRODUÇÃO .....	1
II. OBJETIVOS .....	5
III. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	6
1. Os solos altamente intemperizados: .....	6
2. Componentes do solo tropical e sua reatividade: .....	6
3. Processos que controlam a geodisponibilidade dos elementos no solo:.....	18
3.1 Isoterma Adsorção: .....	19
3.2 Coeficiente de Distribuição (Kd): .....	24
4. Seleção multimodelo: regressão linear e critério de informação de Akaike Corrigido (AICc).....	25
5. Urânio proveniente de rochas fosfáticas: .....	27
6. Geodisponibilidade do urânio: .....	30
IV. MATERIAIS E MÉTODOS: .....	33
1. Coleta, propriedades e preparo das amostras de solo: .....	33
1.1 Características gerais de Argissolo: .....	33
1.2 Características gerais de Latossolo: .....	34
1.3 Características gerais de Nitossolo Bruno: .....	36
2. Processamento das amostras de solos para a determinação do U: .....	36
3. Análise das amostras de solo via Raio-X: .....	37
4. Preparo da Solução de Referência de urânio 5000ppm: .....	38
5. Determinação dos tempos de equilíbrio: .....	38
6. Ensaios de isotermas de adsorção: .....	41
7. Comportamento da lixívia sulfúrica da jazida de Itataia: .....	42
8. Determinação de urânio via ICP-OES: .....	42
V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS: .....	43
1. Resultados das análises de solo: .....	43
2. Cinética de Adsorção: .....	45
2.1 Modelo de Langmuir: .....	47

2.2 Modelo de Freundlich: .....	49
2.3 Determinação do Kd: .....	51
3. Determinação do Kd do urânio presente na lixívia sulfúrica da jazida de Itataia: .....	53
4. Avaliação do ajuste dos modelos aos dados experimentais: .....	54
VI. CONCLUSÕES: .....	57
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA: .....	59
ANEXO A: Resultados da Fluorescência de Raio-X das amostras de solo em pastilhas: .....	66
ANEXO B: Espectro de Difração de Raio-X das amostras de solo: .....	70
ANEXO C: Resultados da Fluorescência de Raio-X para a lixívia sulfúrica.....	74

## I. INTRODUÇÃO:

A ampliação da demanda de energia elétrica do Brasil é fundamental para sustentar o desenvolvimento e o crescimento econômico, garantindo melhoria da qualidade de vida da população (Santos *et al.*, 2013). Segundo o Plano Nacional de Energia 2030 (PNE 2030, 2007), mesmo para um crescimento econômico modesto, a previsão de aumento da demanda é de 2,6% ao ano, chegando a 144,3 milhões de tep (tonelada equivalente de petróleo) em 2030, o que corresponde a 88% do consumo final registrado no ano de 2005.

As usinas hidrelétricas correspondem hoje a 77,58% do total da demanda energética do país (PNE 2030, 2007). No entanto, em virtude principalmente de restrições ambientais, a construção de novas hidrelétricas não poderão ter grandes reservatórios de armazenamento como as usinas construídas no passado. Sendo assim, as novas centrais hidrelétricas deverão ser construídas a fio d'água, operando em máxima capacidade apenas nos períodos de cheia dos rios (Santos *et al.*, 2013).

Com a finalidade de suprir o aumento previsto da demanda, será necessário investir em fontes energéticas não sujeitas a sazonalidades. O Brasil tem recursos para expandir a geração térmica principalmente a base de carvão, gás natural e energia nuclear. Cada uma dessas fontes apresentam características que justificam a sua respectiva participação na composição da matriz energética brasileira (Santos *et al.*, 2013).

O Brasil domina todas as etapas do ciclo de produção do combustível nuclear, incluindo o enriquecimento (Santos *et al.*, 2013). Além disso, possui a sexta maior reserva de urânio do mundo, com aproximadamente 309.000 toneladas de  $U_3O_8$ , tendo prospectado apenas 25% do seu território (Indústrias Nucleares do Brasil, 2015). Este cenário reduz significativamente o impacto econômico da opção nuclear no Brasil.

Quanto à sustentabilidade ambiental, segundo (Deutch, Kadak e Moniz, 2009), o uso da energia nuclear reduz significativamente a emissão de gases do efeito estufa, uma vez que reatores nucleares em operação não produzem esses gases. De acordo (Meier *et al.*, 2005), considerando a emissão de  $CO_2$  de todo o ciclo de produção: desde a construção da instalação até a operação, a energia nuclear é terceira matriz energética com menor emissão de  $CO_2$  (17 g/KWh), perdendo somente para a eólica (14 g/KWh) e para a geotérmica (15 g/KWh). A título de comparação, vale a pena ressaltar a emissão de 18 g/KWh para as hidrelétricas, 39

g/KWh para a energia solar, 46 g/KWh para biomassa, 466 g/KWh para o gás natural, 746 g/KWh para o óleo e 1006 g/KWh para o carvão (Meier et al, 2005).

Do ponto de vista tecnológico, as lições aprendidas com o acidente de Fukushima serviram de base para contínua melhoria da segurança dos projetos de novas usinas nucleares. As novas gerações de reatores disponíveis no mercado incorporam significativas melhorias técnicas e de segurança, buscando uma produção eficiente e segura (Abram e Ion, 2008; Adamantiades e Kessides, 2009).

Desse modo, a ampliação da matriz energética brasileira com base na energia nuclear está devidamente justificada, proporcionando o funcionamento seguro, confiável e independente de condições climáticas, visto que as usinas podem operar com capacidade máxima de produção e podem ser construídas próximas dos centros consumidores, o que diminui as perdas na transmissão e nos custos de produção. (Santos *et al.*, 2013).

No entanto, dentro do ciclo nuclear, a mineração do urânio é uma das principais atividades que podem contribuir para o aumento da exposição à contaminação radioativa e constitui uma das principais vias de contaminação de radionuclídeos naturais em solos.

No Brasil o Distrito Uranífero de Lagoa Real, localizado no centro-sul do Estado da Bahia é a única unidade mineradora de urânio em operação na América Latina com um total 100770 toneladas de urânio. Nesta instalação, a rocha contendo urânio é extraída do solo e em seguida submetida ao processo de lixiviação, para retirada do urânio. Do processo resulta um licor, que é levado à usina de beneficiamento, onde é clarificado e filtrado, passando então um processo químico até se transformar num sal de cor amarela, o concentrado de urânio, cuja composição química é o diuranato de amônio, conhecido como yellowcake. Este concentrado é transportado para fábrica de combustíveis, onde ocorre a conversão em gás, o enriquecimento isotópico, a produção de pó de  $\text{UO}_2$ , a fabricação de pastilhas e a montagem do elemento combustível (Indústrias Nucleares do Brasil, 2015).

A jazida de Itataia localizada na cidade de Santa Quitéria no Estado do Ceará é a maior reserva de urânio conhecida no Brasil com cerca de 142500 toneladas. O mineral de maior interesse é de natureza fósforo-uranífera. Ainda não explorada, seu projeto objetiva a lavra a céu aberto, o beneficiamento do minério e seu processamento até a produção do ácido fosfórico, destinado para a fabricação de fertilizantes fosfatados e sal mineral para nutrição animal. O licoroso uranífero será obtido como subproduto do processo, e será tratado em instalação industrial separada (Indústrias Nucleares do Brasil, 2015).

A contaminação radioativa do ambiente oriunda das atividades de lavra, beneficiamento e processamento do urânio ocorreram em muitos países. O urânio é referido como sendo o mais frequente contaminante radioativo dos solos superficiais e das águas subterrâneas, segundo Departamento de Instalações de Energia dos Estados Unidos (Vandenhove *et al.*, 2007). A capacidade dos solos em adsorver íons da solução aquosa é um dos seus principais atributos pois tanto interfere na fertilidade deste solo, como na capacidade de suporte enquanto receptáculo de resíduos (Bradl, 2004). Trata-se de um meio heterogêneo e bastante complexo, sendo composto de uma fase sólida, contendo minerais e matéria orgânica e a fase de fluidos, que correspondem a água e ao ar do solo. Essas fases interagem entre si e estas interações determinam a dinâmica de íons no sistema do solo.

Para melhor avaliar o potencial de risco e a toxicidade de contaminantes em solos é necessário conhecer a fração de contaminante que é móvel e, possivelmente, biodisponível (Bradl, 2004). O coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) é o parâmetro mais comumente conhecido utilizado para descrever a adsorção de contaminantes no solo (Mouta, 2007). O  $K_d$  é inserido em vários modelos químicos permitindo estimar a quantidade de contaminante na solução de solo, sua mobilidade, perda por lixiviação e absorção por plantas. As propriedades do solo, tais como: pH, teor de matéria orgânica, teor e tipo e minerais de argila, natureza do contaminante, entre outros afetam diretamente os valores de  $K_d$ . Tal fato fez com que algumas agências de proteção ambiental estabelecessem valores genéricos de  $K_d$  para vários contaminantes orgânicos e inorgânicos. Contudo, devido à grande variação das condições experimentais, os resultados tabelados são de difícil comparação e interpretação. Portanto, a determinação experimental dos valores de  $K_d$  que expressem a realidade dos solos tropicais brasileiros são necessários para estimar de forma mais consistentes os mapas de risco e tomada de decisão (Soares, 2004). Os estudos sobre o comportamento do urânio em solos altamente intemperizados são ainda incipientes e justificam-se face a complexidade e heterogeneidade destes solos, que ocorrem na maior parte do Brasil, e são reputados como vulneráveis à contaminação radioativa (Wasserman *et al.*, 2008).

Neste contexto, o solo é um dos compartimentos chaves na gestão dos impactos ambientais decorrentes da opção energética nuclear. A especificidade da atividade de mineração, justifica o estudo da dinâmica das interações do urânio no solo em cenários hipotéticos de acidentes e contaminação decorrentes da mineração, sendo fundamental para a

avaliação de risco e tomadas de decisão, de modo a garantir da saúde e segurança das populações e gerações futuras.



## **II. OBJETIVOS:**

Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento cinético do urânio em solos altamente intemperizados, representativos dos solos da região da mina de Itataia, de modo a avaliar a mobilidade do urânio em solos da região, proveniente do cenário de risco decorrente de um possível transbordamento ou rompimento do reservatório de lixívia de licor uranífero.

Mais especificamente este trabalho objetivou:

- Realizar ensaios em bateladas para estabelecer o tempo de equilíbrio solução-solo.
- Realizar ensaios em bateladas para estabelecer o comportamento das isotermas de adsorção e o ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e partição constante (linear) em solos altamente intemperizados.
- Realizar a análise multimodelo em função do Critério de Informação de Akaike corrigido ( $AIC_C$ )
- Determinar o  $k_d$  do urânio da lixívia sulfúrica proveniente da jazida de Itataia localizada no município de Santa Quitéria/CE em batelada.

### **III. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA:**

#### **1. Os solos altamente intemperizados:**

Considerando-se que a maioria dos solos apresenta certo grau de desenvolvimento, pode-se dizer que, composicionalmente, solos são sistemas biogeoquímicos, anisotrópicos, em que se distinguem fases sólida, líquida e gasosa (Costa, 1991; Sposito, 2008). Portanto, do ponto de vista químico, pode ser considerado um sistema multicomponente aberto (Sposito, 2008). A ação dos fatores de formação, além de modificar o material de origem e seus produtos, rearranja-os, verticalmente, de modo que o solo se apresenta como um meio poroso, inconsolidado e, geralmente, estratificado (Yerima & Ranst, 2005).

Os solos apresentam atributos comuns decorrentes das condições ambientais (relevo, clima, vegetação e material originário). Nas regiões onde ocorrem elevadas temperaturas e elevada pluviosidade, os processos de formação do solo são mais acelerados, com isso, os solos são bem desenvolvidos e apresentam na fração argilosa o predomínio de minerais secundários típicos de elevado intemperismo químico: os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Solos com estas características ocorrem em regiões tropicais, e são genericamente denominados de solos altamente intemperizados (Teixeira, Fairchild e Taioli, 2003).

#### **2. Componentes do solo tropical e sua reatividade:**

O solo troca matéria e energia com as principais esferas do meio ambiente. Os mecanismos pelos quais ocorrem tais trocas dependem, em primeira instância, da proporção e das características dos componentes da fase sólida do solo (Alleoni et al., 2009b; Sobrinho et al., 2009). O conhecimento das características da fase sólida e sua relação com a fase líquida do solo são indispensáveis para a compreensão do comportamento de poluentes em ecossistemas terrestres, visto que sua dinâmica é regulada na interface entre estas fases (Sobrinho et al., 2009).

A fase sólida é composta por partículas minerais e pela matéria orgânica do solo em proporção relativamente fixa; enquanto a fase líquida é composta de água, minerais e matéria orgânica dissolvidos (solução do solo) e a fase gasosa composta de ar atmosférico e gases provenientes de atividades biológicas nos solos (ar do solo). As fases fluidas (fases líquida e gasosa) podem variar em intervalo de tempo curto, *e. g.* após uma chuva (Lepsch, 2002).

A fase sólida do solo ocupa aproximadamente metade do volume do solo com partículas sólidas de formas e tamanhos variados (Tabela 1). Inclui desde fragmentos grosseiros à materiais finos de propriedades coloidais, podendo ser classificada de acordo com suas frações granulométricas (Giasson, 2004).

**Tabela 1:** Frações Granulométricas dos solos  
(Giasson, 2004)

<b>Fração</b>	<b>Diâmetro das partículas (mm)</b>
Areia	2 – 0,05
Silte	0,05 – 0,002
Argila	<0,002

#### ***A fase mineral do solo:***

Os solos são geralmente constituídos por misturas de minerais que podem ser oriundos da rocha-matriz ou formados por processos de intemperismo (Teixeira, Fairchild e Taioli, 2003). Os principais minerais presentes no solo são do grupo dos silicatos e os óxidos de ferro e alumínio (Inda Junior, Klamt e Nascimento, 2004).

As frações granulométricas mais grosseiras do solo (>50mm) apresentam teores elevados de minerais primários (Inda Junior, Klamt e Nascimento, 2004). Devido à alta resistência ao intemperismo, o quartzo é o mineral mais abundante na fração de areia e silte dos solos. Outros minerais também podem estar presentes nas frações grosseiras do solo dependendo do grau de intemperismo, destacam-se: feldspatos, micas e ilmenita (Teixeira, Fairchild e Taioli, 2003).

Dentre as partículas minerais do solo, as mais importantes para a compreensão da dinâmica de poluentes metálicos no solo são as de menor granulometria. A fração mineral mais fina, que apresenta propriedades coloidais, pertence à *fração argila*, que é operacionalmente classificada como qualquer partícula menor ou igual a 0,002 mm (Lepsch, 2002) – aproximadamente a dimensão máxima de um *coloide* (i.e.,  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  m) (Davies, 2002). A fração argila, além de possuir superfície específica relativamente elevada devido ao seu tamanho reduzido, apresenta cargas elétricas em sua superfície, ou seja, apresenta alta

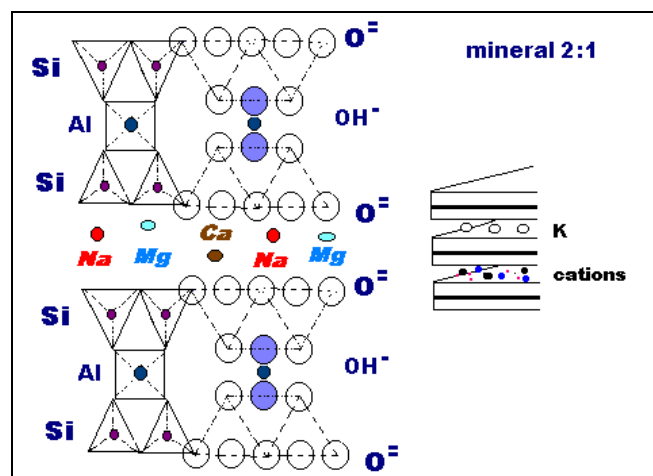
superfície disponível para interações eletrostáticas com a água do solo e os íons nela dissolvidos (Lepsch, 2002).

Os minerais secundários são encontrados na fração argilosa do solo (<0,002mm), destacando-se os óxidos de ferro e alumínio e os minerais de argila (Inda Junior, Klamt e Nascimento, 2004).

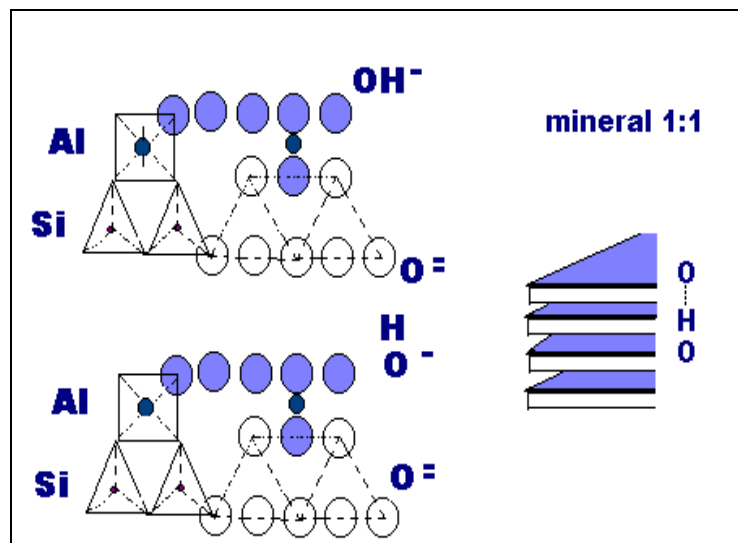
Os minerais de argila são silicatos hidratados de alumínio de estruturas laminares composta de lâminas de tetraedros de sílica e lâminas de octaedro de alumina. Os minerais de argila são classificados de acordo com o número de lâminas por tipo (Alleoni, Mello e Rocha, 2009b):

Tipo 2:1 – duas lâminas de tetraedros de sílica e uma lâmina de octaedro de alumina (Figura 1)

Tipo 1:1 – uma lâmina de tetraedro de sílica e uma lâmina de octaedro de alumina (Figura 2)

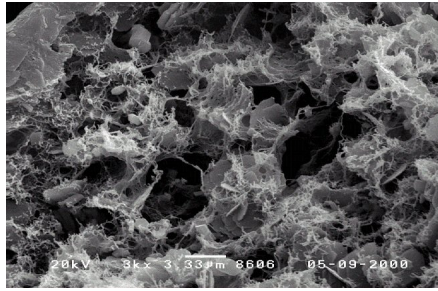


**Figura 1: Estrutura 2:1 (Twining, 2012)**

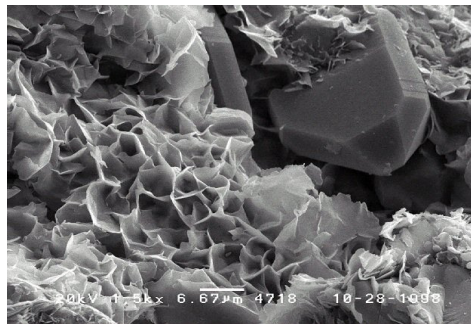


**Figura 2:** Estrutura 1:1 (Twining, 2012)

Os minerais de argila tipo 2:1 mais comuns em solos tropicais são a ilita (Figura 3), a montmorilonita (Figura 4) e vermiculita (Figura 5) (Inda Junior, Klamt e Nascimento, 2004). Já do tipo 1:1 o mais abundante é a caulinita (Figura 6) devido ao avançado estágio de intemperismo destes solos (Prado, 2003). O arranjo da camada de tetraedro com a camada de octaedro, dificulta a penetração de moléculas de água e íons em virtude da forte ligação entre as mesmas, o que praticamente anula a possibilidade de substituição isomórfica na caulinita (Sposito, 2008). A protonação ou desprotonação dos grupamentos aluminol ( $-\text{Al}-\text{OH}$ ) das bordas das camadas dos tetraedros de alumínio são responsáveis pela carga superficial da caulinita (Tan, 2011).



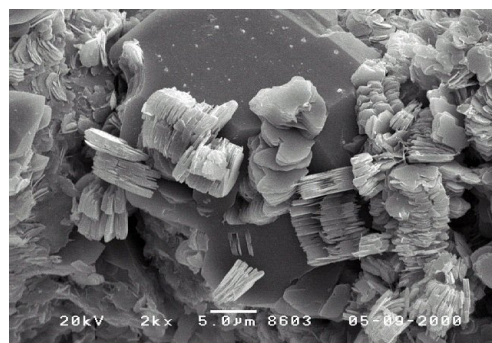
**Figura 3:** Ilita(<http://webmineral.com/>)



**Figura 4:** Montmorilonita(<http://webmineral.com/>)



**Figura 5:** Vermiculita(<http://webmineral.com/>)



**Figura 6:** Imagem da caulinita (<http://webmineral.com/>)

Os minerais de argila têm como propriedade mais importante a troca de cátions. Para as argilas tipo 2:1 as cargas elétricas negativas permanentes provenientes de substituições isomórficas causam um desbalanceamento estrutural. A substituição de alumínio trivalente por magnésio divalente na camada octaédrica da alumina, e de silício tetravalente por alumínio trivalente na camada tetraédrica da sílica, geram o excesso de cargas negativas (Inda Junior, Klamt e Nascimento, 2004). Já as argilas tipo 1:1 têm suas cargas originadas nas arestas quebradas e por dissociação das hidroxilas (Resende *et al.*, 2007).

Solos em estado avançado de intemperismo apresentam intensa perda de sílica (dessilicatização), com resultante acúmulo de óxidos insolúveis de ferro e alumínio (UEHARA, 1988), sendo os mais freqüentes a goetita ( $\text{FeOOH}$ ), a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . No extremo da escala de intemperismo aparecem os solos ácricos, que possuem, por definição, uma capacidade de troca de cátions efetiva menor que 15 mmolc/kg de argila (Alleoni e Camargo, 1995).

Os óxidos de Fe e Al tem papel fundamental na química de solos altamente intemperizados. Devido à sua baixa cristalinidade, estes minerais apresentam alta área específica, porém, apresentam baixa carga superficial devido às cargas nestes minerais dependerem da abundância e tipo de grupamentos superficiais de valência insatisfeita (McBride, 1994). De modo semelhante ao que ocorre na caulinita, a carga líquida dos óxidos de Fe e Al é resultado da protonação ou desprotonação destes grupamentos superficiais, conferindo-lhes caráter anfótero de acordo com as condições da solução do solo.

#### ***A fase orgânica do solo:***

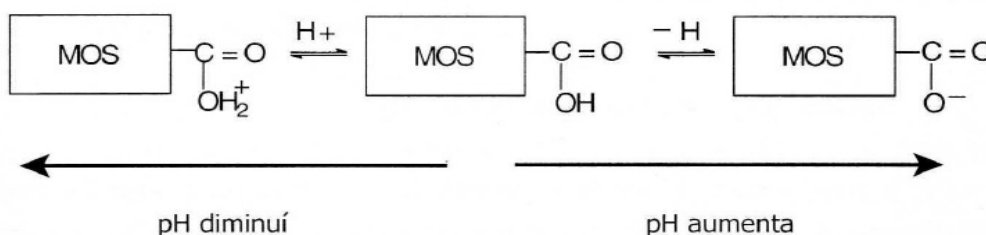
A presença de matéria orgânica no solo demonstra a ação de agentes biológicos. Com a atividade biológica o solo passa a conter, através da matéria orgânica, os elementos carbono e nitrogênio que não estavam presentes no material de origem do solo (Teixeira, Fairchild e Taioli, 2003). O carbono provém principalmente da fixação do gás carbônico pelas plantas clorofiladas no processo de fotossíntese (Silva, Camargo e Ceretta, 2004). Já o nitrogênio provém da fixação atmosférica por microrganismos e de pequenas adições de nitrogênio inorgânico pela água da chuva (Chesworth, 2008).

O desenvolvimento gradativo de vegetais e outros organismos permite que a matéria orgânica acumule de forma progressiva, no processo de formação do solo, até que o equilíbrio entre as adições e perdas por decomposição seja atingido (Silva, Camargo e Ceretta, 2004).

Os compostos orgânicos presentes no solo atuam como agentes cimentantes das unidades estruturais, participando das ligações entre partículas individuais do solo. A formação e estabilização das unidades estruturais ou agregados afetam a aeração, permeabilidade e capacidade de retenção de água no solo (Silva, Camargo e Ceretta, 2004).

O húmus aumenta a retenção de água em solos e, de um modo geral, é responsável pela troca de cátions no solo (Silva, Camargo e Ceretta, 2004). As substâncias húmicas são formadas pela degradação de plantas e animais, podem ser encontradas dissolvidas tanto em águas superficiais como subterrâneas em concentrações que variam de valores inferiores a 1mg (TOC)/L a mais de 100mg (TOC)/L. São complexantes fortes devido à presença de grupos carboxílico, hidroxí e fenólicos, formando complexos estáveis ou quelatos com urânio e demais radionuclídeos (Bednar *et al.*, 2007).

As reações químicas da matéria orgânica no solo são mais reativas em comparação com outros componentes do solo, sendo fundamentais para compreender a disponibilidade de nutrientes e a ação de poluentes em relação às plantas. Grupos funcionais de superfície da sua estrutura com insuficiência de elétrons atuam com ácidos de Lewis. A capacidade que estes grupos apresentam doar ou receber prótons ( $H^+$ ) é responsável pelo aparecimento de cargas na superfície da matéria orgânica no solo (Figura 07) (Silva, Camargo e Ceretta, 2004).



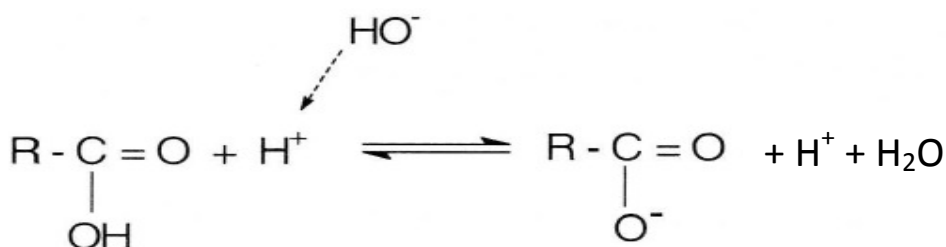
**Figura 7:** Representação esquemática da matéria orgânica de acordo com a variação de pH (Silva, Camargo e Ceretta, 2004)

Os principais grupos funcionais de superfície da matéria orgânica no solo são: carboxílico, OH fenólico, quinona, enol, OH alcoólico, amina, aldeído, éter e Ester (Sparks, 2003). Devido a sua reatividade, a matéria orgânica regula a disponibilidade de vários



micronutrientes essenciais, assim como a atividade de metais pesados e de elementos fitotóxicos (Silva, Camargo e Ceretta, 2004)

A matéria orgânica no solo tem ação tamponante no controle de pH do solo. A presença de íons  $H^+$  na solução do solo constitui a acidez ativa do solo. Uma vez neutralizados pela adição de base (correção de pH com calcário); os grupos funcionais, principalmente os ácidos carboxílicos iram se dissociar liberando íons  $H^+$  para solução de solo de forma que o pH não se altere de forma significativa (Figura 08). Portanto a presença de matéria orgânica no solo é fundamental para que o solo possa resistir a mudanças em seu pH (Silva, Camargo e Ceretta, 2004).



**Figura 8:** Representação esquemática da ação tamponante da matéria orgânica (Silva, Camargo e Ceretta, 2004)

Os grupos funcionais da matéria orgânica no solo são também responsáveis pelas interações com os minerais presentes no solo. Tais interações ocorrem por diferentes mecanismos: troca iônica, ponte de hidrogênio, troca de ligantes, forças de van der Waals, entre outros. Esses mecanismos ocorrem de forma simultânea, com diferentes forças de interação dependentes do tipo de material orgânico e das propriedades de superfície do mineral. Essas interações influenciam na formação dos diferentes horizontes e consequentemente nas propriedades físicas e químicas do solo (Silva, Camargo e Ceretta, 2004).

Os compostos orgânicos presentes no solo também reagem entre si e com outros compostos orgânicos adicionados pelo homem tais como: herbicidas, fungicidas, inseticidas, rejeitos industriais e humanos, dejetos de origem animal. Tais interações controlam a mobilidade desses materiais no solo e no ambiente, a velocidade de degradação, toxicidade e a biodisponibilidade (Silva, Camargo e Ceretta, 2004).

As fases líquida e gasosa preenchem os espaços vazios entre as partículas de solo. A fase líquida do solo é composta de minerais e compostos orgânicos dissolvidos em água, formando a solução de solo. A solução de solo é um sistema dinâmico em que os íons nela dissolvidos se movimentam, seja quando são adsorvidos pela biota do solo, quando lixiviados ou quando se interagem com as partículas coloidais do solo. A fase gasosa consiste no preenchimento por ar dos poros não preenchidos pela solução de solo. Sua composição é diferente do ar da atmosfera sobrejacente, devido à lenta movimentação do ar nos poros e, a atividade biológica do solo. Tanto a fração líquida quanto a gasosa apresentam comportamento dinâmico quanto à composição química e proporção relativa, influenciando a dinâmica de solutos no solo (Giasson, 2004).

#### ***Reatividade dos componentes do solo:***

As partículas coloidais dos solos, tanto minerais quanto orgânicas, apresentam caráter anfótero, ou seja, podem apresentar carga líquida positiva ou negativa de acordo com as condições da solução do solo. Quanto à superfície específica, a dos coloides orgânicos é consideravelmente maior quando comparada a dos coloides minerais altamente intemperizados.(Alleoni *et al.*, 2009a). Os minerais secundários mais abundantes na fração coloidal de solos de clima tropical são, geralmente, as argilas cauliníticas (argilas do tipo 1:1), os óxidos de Fe e os de Al (Juo e Franzluebbbers, 2003; Costa e Bigham, 2009; Kämpf, Curi e Marques, 2009; Melo e Wypych, 2009).

Os principais parâmetros que influenciam o balanço de carga da solução de solo são força iônica, ou seja, atividade dos íons na fase líquida e o pH (Qafoku *et al.*, 2004). As cargas podem ser classificadas como cargas permanentes e/ou cargas dependentes de pH (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004). Quando o pH aumenta grupamentos hidroxil (R-OH) presentes na superfície do coloide são desprotonados e sua carga líquida torna-se negativa (R-O<sup>-</sup>), conferindo assim capacidade de adsorção de cátions. Ao diminuir o pH os grupamentos hidroxil são protonados (R-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) e sua carga líquida torna-se positiva, conferindo assim capacidade de adsorção de ânions. O ponto de carga zero (PCZ), ou seja, valor de pH cujo balanço de carga é nulo (Alleoni, Mello e Rocha, 2009b), pode ser empregado na previsão de comportamento de metais pesados e radionuclídeos solúveis em solos tropicais. Estimando-se o PCZ dos horizontes do solo, pode-se manejar o solo promovendo adsorção para situações de redução de mobilidade dos poluentes ou promovendo dessorção remobilizando estes de

acordo com a estratégia de remediação empregada. A força iônica regula o balanço de cargas superficiais. Os íons em solução não só competem pelos sítios de troca, mas também interagem eletrostaticamente formando pares iônicos, reduzindo a atividade. Aumentando a força iônica da solução do solo, íons adsorvidos poderão ser atraídos para solução disponibilizando os sítios de troca da superfície do coloide, aumentando a densidade de cargas superficiais.

Embora muitos solos tropicais apresentem também cargas positivas, existe um predomínio na maioria dos solos de cargas negativas. A presença de matéria orgânica, formada quase que totalmente de cargas negativas dependentes do pH, leva a um balanço de carga negativo nas camadas superiores, mesmo em solos que apresentam quantidade considerável de cargas positivas. Em camadas subsuperficiais pode haver predomínio de cargas positivas dependendo dos processos de formação dos coloides (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004).

Cargas negativas permanentes aparecem durante o processo de formação de compostos argilominerais por substituição isomórfica, quando cátions de menor valência substituem cátions de maior valência no mineral, acarretando um desbalanceamento de cargas e aparecimento de cargas negativas na estrutura do mineral (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004).

Já as cargas dependentes de pH são resultantes da variação de pH do solo e podem ser positivas ou negativas. Em solos agrícolas tropicais ou subtropicais com pH inferior a 5,0, podem predominar cargas positivas atraindo ânions e a medida em que o pH é elevado passam a predominar cargas negativas (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004). Tais cargas elétricas se formam nos grupos funcionais de superfície, devido o processo de adsorção e dessorção de prótons  $H^+$  ou de íons hidroxil  $OH^-$ . Também são geradas cargas por quebra das lâminas dos tetraedros e octaedros, promovendo um desequilíbrio de cargas não satisfeitas nas extremidades (Resende *et al.*, 2007). Uma vez que os grupos funcionais estão em contato constante com a solução do solo, será o pH da fase líquida do solo que determinará se as cargas formadas serão positivas ou negativas (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004).

Os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe, Al, Mn, Si e Ti presentes na fração inorgânica do solo apresentam grupo funcional superfície hidroxil ( $OH^-$ ) como mais abundante e reativo, enquanto o grupo carboxil ( $-COOH$ ) é o principal grupo funcional de superfície da fração orgânica (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004).

A energia de ligação do próton ( $H^+$ ) com os grupos funcionais dos argilominerais é, de modo geral, superior à energia de ligação com os grupos funcionais da matéria orgânica. Logo, os íons da matéria orgânica apresentam maior poder de dissociação gerando cargas negativas de superfície em valores de pH em torno de 3,5. Uma vez que a matéria orgânica apresenta maior área superficial específica em relação aos argilominerais, óxidos e oxihidróxidos, o seu maior poder de dissociação faz com que a matéria orgânica seja a principal fonte de cargas negativas em solos tropicais e subtropicais, uma vez que na fração mineral ocorre predominância de minerais tipo 1:1 que apresentam poucas cargas negativas (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004). Os principais grupos funcionais que geram cargas dependentes de pH estão listados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Principais grupos funcionais de superfície que geram cargas dependentes de pH (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004)

<b>Grupos funcionais</b>	<b>Localização</b>
-COOH	Matéria orgânica
-OH fenólico	Matéria orgânica
-NH <sub>2</sub>	Matéria orgânica
Fe]-OH	Óxidos de ferro
Al]-OH	Óxido de alumínio
Si]-OH	Silanol (bordas dos argilominerais)
Al]-OH	Aluminol (borda dos argilominerais)

As cargas superficiais da fração coloidal do solo são responsáveis pela capacidade de retenção de íons controlando, até certo ponto, sua concentração na solução do solo e consequentemente sua mobilidade (Sobrinho, 2014).

A capacidade de troca catiônica (CTC) pode ser estimada como a quantidade de cátions retidos no solo pela interposição de moléculas de água entre o grupo funcional de superfície e o íon ou molécula do solo (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004).

A CTC do solo pode ser afetada por diversas condições do solo, dentre as quais as principais são: pH da solução de solo, natureza dos cátions trocáveis, concentração da solução do solo, natureza da fase sólida.

As reações de troca catiônica são geralmente rápidas, estequiométricas e reversíveis; sendo em muitos casos seletiva para um íon em relação outro na superfície carregada. As

reações são reversíveis porque podem ocorrer da superfície da partícula para solução do solo ou vice-versa. São estequiométricas, porque em termos de carga, os íons são deslocados da superfície da partícula de forma equivalente (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004).

Íons adsorvidos nas superfícies da fase sólida do solo, estão ligados a essas superfícies por forças eletrostáticas, podendo ser trocados por outros íons da solução de solo. A preferência da superfície carregada por um determinado íon pode ser explicada pela lei de Coulomb, que diz que a atração entre as cargas é diretamente proporcional ao número de cargas e inversamente proporcional ao quadrado da distância que as separa (Mengel *et al.*, 2001).

Para cátions de mesma carga a preferência de ligação ocorre devido à diferença entre seus raios hidratados. O cátion que apresentar menor raio de hidratação irá se ligar preferencialmente e mais fortemente a superfície carregada. Já para cátions de valência diferente, aquele que apresentar maior carga terá preferência na ligação (Sposito, 2008).

A concentração dos cátions na solução do solo influencia na preferência de troca, sendo possível que cátions de menor valência desloquem outros de maior valência uma vez estando em maior concentração, devido à lei da ação das massas. Ao se diluir a solução de solo mantendo constante a quantidade de cátions, observa-se que cátions de menor valência tendem a migrar da superfície da fase sólida para solução do solo, enquanto os de maior valência tendem a ficar retidos. Sendo assim, o  $\text{Al}^{3+}$  predomina retido na fase sólida do solo em regiões úmidas, já em regiões áridas e semiáridas íons monovalentes, como o  $\text{Na}^+$ , tendem a acumular (Van Raij, 1981).

O pH da solução de solo é um importante parâmetro a ser considerado na determinação da CTC devido a existência de cargas negativas não só de caráter iônico, mas também de caráter covalente que podem ser dependentes do pH. A um determinado pH, parte das cargas negativas dependentes estará ligada ao hidrogênio de forma covalente. Nessas condições, a CTC efetiva do solo será dada pelas cargas permanentes e pelas cargas dependentes de pH isentas de hidrogênio covalente. Ao aumentar o pH do sistema, íons  $\text{H}^+$  ligados a cargas permanentes serão neutralizados aumentando a CTC efetiva do solo (Sposito, 2008).

A natureza da fase sólida do solo, ou seja, a qualidade dos minerais presentes e o teor matéria orgânica são os principais fatores na determinação da CTC de um solo. Solos desenvolvidos em regiões tropicais altamente intemperizados, como na maior parte dos solos

brasileiros, apresentam o teor de matéria orgânica como principal contribuinte para a CTC, uma vez que estes compostos possuem grande área superficial específica. Em relação à fração mineral, a pequena área superficial específica, com predominância de argilominerais tipo 1:1, principalmente a caulinita, e aos elevados teores de óxidos de ferro e alumínio, diminui a contribuição da fração mineral para CTC (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004).

### **3. Processos que controlam a geodisponibilidade dos elementos no solo:**

A solução do solo pode conter diversos metais e ligantes em concentrações relevantes e cerca de 300 complexos solúveis. Da mesma forma, a fase sólida pode ser composta por diferentes minerais e componentes orgânicos em quantidades variáveis (Sposito, 2008). As reações entre as partículas do solo e elementos contaminantes envolvem fenômenos de adsorção e desorção, precipitação, complexação, oxiredução e dissolução sendo determinantes no destino e mobilidade dos elementos contaminantes (Sparks, 2003). Embora todos esses fenômenos possam estar ocorrendo simultaneamente, no controle da disponibilidade e solubilidade de metais no solo, prevalecem os mecanismos de adsorção (Ford, Scheinost e Sparks, 2001). Sendo assim, conhecer as propriedades de adsorção do solo pode ser um importante indicador da mobilidade e biodisponibilidade de metais contaminantes.

#### *Sorção*

Segundo Alleoni et al. (2009b), o solo tanto é capaz de fornecer uma grande variedade de substâncias para outros compartimentos ambientais como de retê-los. Esta retenção ocorre em função das interações entre seus componentes, condições físico-químicas do meio e características químicas das substâncias e elementos envolvidos. No entanto, é comum referir-se genericamente a esta retenção pelo termo *sorção* (Scheidegger & Sparks, 1996; Sparks, 2003; Thompson & Goyne, 2012). Segundo Sposito (2008), o termo *sorção* pode ser definido como a perda de uma substância de uma fase líquida para uma fase sólida – enquanto o inverso chama-se *dessorção*. Há vários mecanismos conhecidos de sorção em solos. Os principais são (1) a *adsorção*, que consiste no acúmulo de substâncias na interface sólido-solução; (2) a *absorção*, quando tal acúmulo ocorre no interior de sólidos presentes no solo (*e.g.*, absorção pela biota do solo, substituição isomórfica); e, por último, (3) a *precipitação*, que consiste na incorporação de tais substâncias numa estrutura tridimensional em expansão (*e.g.*, cristalização, polimerização).

Segundo Sposito (2008), a adsorção de íons consiste na formação de um complexo de superfície entre o íon e os sítios de carga superficial. Para este autor, ocorre a formação de um *complexo de esfera interna* quando o íon perde parcial ou totalmente sua camada de hidratação ao ser adsorvido e um *complexo de esfera externa* se esta adsorção ocorre apenas por interação eletrostática com a manutenção da camada de hidratação. Em superfícies de carga variável, como aquelas encontradas na fração coloidal de solos altamente intemperizados, os íons que formam complexos de esfera interna com a superfície podem ser compreendidos como *íons determinadores de potencial (IDP)*, e a superfície como uma *dupla camada reversível* (Alleoni *et al.*, 2009b).

As forças que regem o processo de adsorção podem ser caracterizadas por interações físicas do tipo forças de van der Waals ou mecanismos eletrostáticos, ou altamente estáveis quando envolvem reações químicas de alta energia (Sparks, 2003). Este processo permite avaliar a remoção de metais da solução do solo e a retenção na superfície da fase sólida, sendo considerado o mais importante processo no controle da geodisponibilidade e do comportamento de metais em solos (Alloway, 1995; Ford, Scheinost e Sparks, 2001; Sparks, 2003).

### **3.1 Isotermas de Adsorção:**

Isotermas de Adsorção são modelos empíricos que relacionam a quantidade de adsorbato na fase sólida e a quantidade remanescente em solução no equilíbrio em uma determinada temperatura através de equações matemáticas (Bradl, 2004). Estas equações são importantes ferramentas para o dimensionamento de equipamentos para remoção de poluentes do solo disponibilizando informações sobre a capacidade de retenção e a força que o poluente está preso ao solo, assim como estimar o quanto está biodisponível para as plantas (Morera *et al.*, 2001). Parâmetros gerados pelas isotermas de adsorção podem ser empregados em modelos de transporte para avaliação da mobilidade e confecção de mapas de risco (Morera *et al.*, 2001).

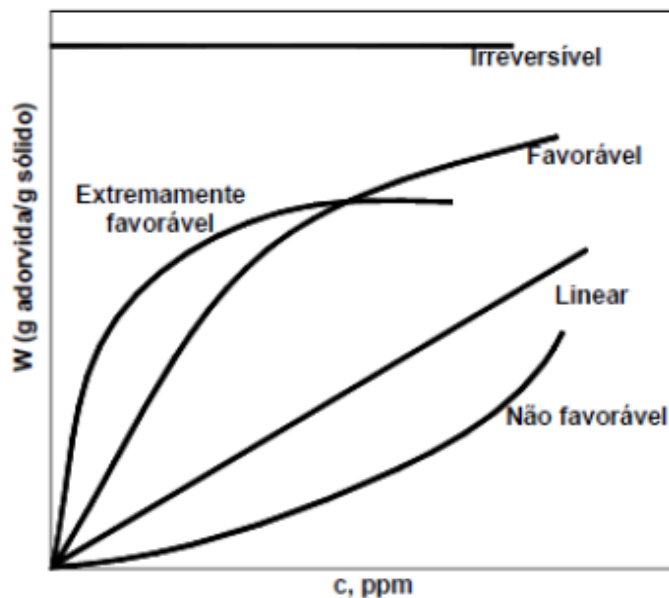
Na avaliação de resultados experimentais de adsorção existem pelo menos duas abordagens, modelos semi-empíricos que tentam incluir nos termos de sua forma matemática

as reações de equilíbrio relacionadas ao balanço de massa e de carga, modelos empíricos que não utilizam de base teórica na descrição de dados experimentais de adsorção (Bradl, 2004).

Mesmo sem base teórica, os modelos empíricos são úteis na avaliação tanto da competição por sítios de adsorção quanto da heterogeneidade da fase sólida (Bradl, 2004; Soares, 2004).

Através das isotermas de adsorção é possível ter uma estimativa da quantidade máxima da espécie adsorvida. Além disso, a forma que a isoterma adquire fornece informações sobre como será o mecanismo de adsorção (Morera *et al.*, 2001).

As formas mais comuns de isotermas de adsorção são: isoterma linear, isoterma favorável, isoterma irreversível e isoterma desfavorável (McCabe, Smith e Harriott, 1993).



**Figura 9:** Isotermas de Adsorção (McCabe, Smith e Harriott, 1993)

A isoterma do tipo linear ocorre quando a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

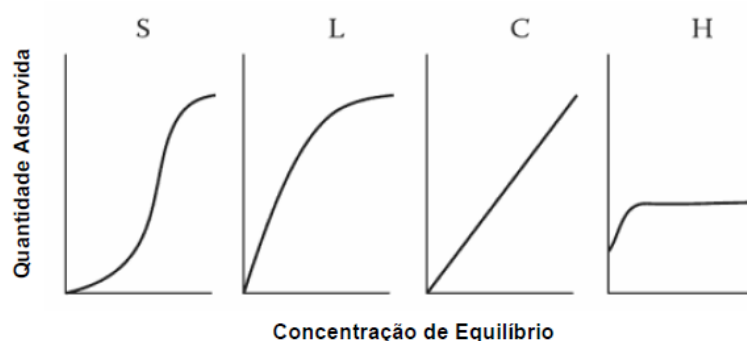
Para isoterma favorável, a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Já na isoterma desfavorável, a massa do adsorvato retida por unidade de adsorvente é baixa mesmo para elevadas concentrações de equilíbrio na fase líquida.



Quando a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida a isoterma é classificada como irreversível (Oliveira, 2011).

Giles et al. (1960), classificaram as isotermas de adsorção de forma mais detalhada em quatro classes principais, baseando-se nas inclinações e curvas (Figura 13): S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High Affinity”) e C (“Constant Partition”).



**Figura 10:** Tipos de isotermas baseadas nas inclinações das curvas (Oliveira, 2011).

A isoterma do tipo S tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. Isto significa que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta (Tan, 1998).

A isoterma do tipo L tem inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, o número de sítios disponíveis diminui devido ao aumento da concentração do adsorvato na solução líquida (Tan, 1998).

A isoterma do tipo H é um caso especial da isoterma do tipo L. De um modo geral é observada quando a superfície do adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato (Tan, 1998).

A isoterma do tipo C representa uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando a curva um aspecto linear. É favorecida por substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (Tan, 1998).

Existem diversas equações para representar o processo de adsorção, sendo a maioria dessas equações foram desenvolvidas de forma essencialmente empíricas para melhor ajustar os dados experimentais às expressões matemáticas. Observa-se que os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente empregados nas publicações científicas (Oliveira, 2011).

### ***Isoterma de Langmuir:***

Utilizada inicialmente para descrever a adsorção de gases por superfícies sólidas, a equação de Langmuir é uma importante ferramenta nos estudos da adsorção de metais pesados em solo (Soares, 2004).

O modelo de Langmuir considera que a superfície de adsorção é coberta por um grande número de sítios, sendo cada sítio ocupado por uma molécula adsorvida. Considera-se também que todos os sítios são idênticos e que as moléculas não interagem umas com as outras e nem saltam de um sítio para outro (Oliveira, 2011). O modelo é expresso pela equação (1):

$$x / m = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot C_e}{(1 + \alpha \cdot C_e)} \quad (1)$$

Na qual:

$x/m$  = quantidade de massa de soluto adsorvido por massa unitária de adsorvente [mg/g];

$\alpha$  = constante relacionada à energia de adsorção [L/mg];

$\beta$  = quantidade máxima de soluto adsorvida [mg/g];

$C_e$  = concentração final do soluto no equilíbrio [mg/L]

O parâmetro  $\beta$  corresponde ao somatório de todos os pontos disponíveis para sorção e  $\alpha$  à taxa de sorção, podendo estes ser determinados pela equação linearizada de Langmuir (2):

$$\frac{C_e}{x / m} = \frac{1}{\alpha \beta} + \frac{1}{\beta} C_e \quad (2)$$

Sendo a representação  $C_e / (x/m)$  em função de  $C_e$  uma reta com interseção em  $1/(\alpha\beta)$  e inclinação  $1/\beta$  que uma vez obtida confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo estudados (Oliveira, 2011).

A isoterma de Langmuir pode também ser expressa por um valor adimensional constante chamado de parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ). Esse fator possibilita avaliar a forma da isoterma sendo definido pela equação (3) (Soares, 1998).

$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha \cdot C_0} \quad (3)$$

Na qual:

$\alpha$  = constante de Langmuir;

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato na solução [mg/L].

**Tabela 4:** Valores limites do parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) para o comportamento do processo de adsorção: (Soares, 1998)

$R_L$	Processo de Adsorção
$>1$	Não Favorável
$=1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$=0$	Irreversível

#### ***Isoterma de Freundlich:***

A isoterma de Freundlich considera que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície é coberta pelo adsorvato. Trata-se de um modelo empírico que pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção multicamadas (Soares, 1998). O modelo é expresso pela equação:

$$x / m = K_f \cdot C_e^{1/N} \quad (4)$$

Na qual:

$x/m$  = quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de adsorvente [mg/g];

$K_f$  = constante proporcional a capacidade de adsorção máxima do adsorvente [L/mg];

$N$  = constante relacionada à declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio;

$C_e$  = concentração final do soluto no equilíbrio [mg/L].

A equação de Freundlich pode ser linearizada plotando  $\log(x/m)$  versus  $\log(C_e)$  de acordo com a equação 5 (Oliveira, 2011).

$$\log (x/m) = \log K_f + (1/n)\log C_e \quad (5)$$

$K_f$  é a constante de Freundlich que indica a capacidade do solo em reter um soluto e,  $1/n$  é um parâmetro adimensional que indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Representam condições favoráveis valores de  $1/n$  no intervalo de  $0,1 < 1/n < 1$ . À medida que os valores de  $1/n$  se aproximam de 1, mais favorável é a adsorção (Soares, 1998).

A principal limitação do modelo de Freundlich é não determinar a sorção máxima que pode ser realizada por parte do adsorvente, pressupondo que aumentando a concentração do adsorvato aumentará também a quantidade adsorvida na superfície do adsorvente, não havendo limites para sorção de solutos (Oliveira, 2011).

### 3.2. Coeficiente de Distribuição ( $K_d$ ):

O coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) é um dos parâmetros derivados das isotermas de adsorção que pode ser definido como a relação entre a quantidade de soluto adsorvido por uma fase sólida e a concentração do mesmo em solução. Essa definição só é válida para isotermas de comportamento linear, também chamadas de partição constante, ou seja, quando a quantidade de sítios disponíveis na matriz sólida para adsorção é superior à quantidade da espécie a ser adsorvida (Soares, 2004). Trata-se do parâmetro mais comumente conhecido utilizado para descrever a adsorção de contaminantes nas mais variadas matrizes de sólidos, dentre elas o solo (Mouta, 2007). Tanto a isoterma de Freundlich, com  $n$  igual a 1, quanto a isoterma de Langmuir, com  $\alpha \cdot C_e$  maior que 1 apresentam comportamento linear. A equação de Freundlich é a mais recomendada para experimentos de adsorção em baixas concentrações, sendo a base do método para estimar a liberação de contaminantes na solução de solo. Dessa forma, quando  $n$  é igual a 1, a isoterma de Freundlich assume a forma linear sendo denominada coeficiente de distribuição (Soares, 2004).

$$K_d = \frac{x/m}{C} \quad (6)$$

Os sítios de adsorção mais ativos são ocupados preferencialmente pelo adsorvato, o que é representado pela fração linear abaixo do ponto de curvatura no início da isoterma, tratando-se do primeiro nível de saturação da superfície do adsorvente (Morera *et al.*, 2001).

O coeficiente de distribuição depende de alguns fatores, tais como: características físico-químicas do solo, do tipo de adsorvato e das condições experimentais (Freire, 2007). Sendo assim, pressupõe-se que os valores de  $K_d$  devem ser determinados experimentalmente de acordo com a situação a ser pesquisada. Para contaminantes inorgânicos, a maioria das isotermas é linear, especialmente em baixas concentrações (Mouta, 2007).

Existem dois métodos que podem ser utilizados na determinação do coeficiente de distribuição, método de batelada ou por coluna de fluxo. O método em batelada é o mais empregado devido a sua simplicidade e reprodutibilidade. Já o método em coluna de fluxo representa melhor as condições de campo, porém a taxa de fluxo preferencial e as dimensões da coluna são fatores interferentes (Freire, 2007).

O coeficiente de distribuição é um dos parâmetros mais utilizados para migração de contaminantes em solos, uma vez que, é fácil de ser medido, matematicamente simples e conceitualmente direto. Permite comparar as propriedades de adsorção de diferentes solos ou contaminantes, sendo fundamental em modelos de previsão de risco (D'agostinho e Flues, 2006). Valores elevados de  $K_d$  denotam grande afinidade dos sólidos do solo pelo(s) elemento(s) pesquisado(s). Valores baixos de  $K_d$  indicam que pouco soluto foi adsorvido pelo solo permanecendo em solução, ficando disponível para o transporte, processos químicos ou para absorção pelas raízes de plantas (Anderson e Christensen, 1988).

#### **4. Seleção multimodelo: regressão linear e critério de informação de Akaike Corrigido (AICc):**

Uma vez obtidos os resultados experimentais de uma isoterma, faz-se necessário adequá-los a um determinado modelo matemático. Geralmente as isotermas são ajustadas por regressão linear, sendo o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) o critério quantitativo para seleção de modelos (Roy *et al.*, 1992). Contudo, a escolha do melhor modelo ainda é uma questão central para a análise de dados (Poeter e Anderson, 2005). A distância entre as previsões do modelo e a realidade total é representada pela distância de Kullback-Leiber (K-L), que mede a ineficiência como que o modelo se aproxima da realidade, tem sido mais frequentemente empregada para seleção multimodelo. Entretanto, para computar a distância K-L é necessário

o conhecimento pleno da realidade e dos parâmetros de cada modelo (Burnham, Anderson e Huyvaert, 2011). Para superar este problema, Akaike (1974) propôs uma metodologia para estimar a distância K-L, se tornando a mais empregada na comparação de modelos. De acordo com a metodologia de Akaike se tornou possível selecionar, dentre um grupo R de modelos, aquele que apresente menor distância de K-L, em termos do Critério de Informação de Akaike (AIC) (Burnham e Anderson, 2002). Em 1989 esta metodologia foi aperfeiçoada para pequenas amostras por Huvich e Tsai, que foi nomeada de Critério de Akaike Corrigido (AICc) (Hurvich e Tsai, 1994). O AICc pode ser calculado através da expressão:

$$AICc = n \ln \left( \frac{WSSR}{n} \right) + 2(K + 1) + \frac{(2(K + 1)(K + 2))}{(n - K - 2)} \quad (7)$$

onde:

$$WSSR = \sum_{i=1}^n sd_i (q_i - f(C_i))^2 \quad (8)$$

n = o número de observações;

WSS = soma ponderada dos quadrados dos resíduos da regressão linear entre modelo e dados experimentais;

sd<sub>i</sub> = desvio padrão do dado experimental q<sub>i</sub>;

f(C<sub>i</sub>) = previsão de q<sub>i</sub> realizada através do modelo a partir do dado experimental C<sub>i</sub>;

K = número de parâmetros do modelo.

A diferença entre os AICc encontrados ( $\Delta_{AICc}$ ) é fundamental para ranquear dos modelos.

$$\Delta_{AICc} = AICc_i - AICc_{mim} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, R. \quad (9)$$

sendo o AICc<sub>mim</sub> o menor valor de AICc dentre os R modelos candidatos. Segundo Burnham et. al (2011), valores de  $\Delta_{AICc}$  acima de 9 não fornecem suporte suficiente aos dados devido à perda excessiva de informação, já valores acima de 20 não geram nenhum suporte. Na prática usual valores de  $\Delta_{AICc}$  maiores que 2 são desprezados.

Esta metodologia pode apresentar algumas limitações. O AICc obedece o princípio da parcimônia, ou seja, favorece explicações mais simples dos dados experimentais, ao combinar a qualidade dos modelos aos dados experimentais com a quantidade de parâmetros a serem estimados pelo modelo (Richards, 2005). Outra limitação, consiste no fato desta metodologia sempre fornecer um modelo com menor valor de AICc dentro de um grupo R de candidatos, sendo necessário que os modelos pré-selecionados tenham significado físico compatível ao fenômeno para justificar as variações observadas experimentalmente (Symonds e Moussalli, 2011). Sendo assim, se faz necessária uma seleção criteriosa e fundamentada em evidências ao ranquear modelos em relação a um determinado experimento.

## **5. Urânio oriundo de rochas fosfáticas:**

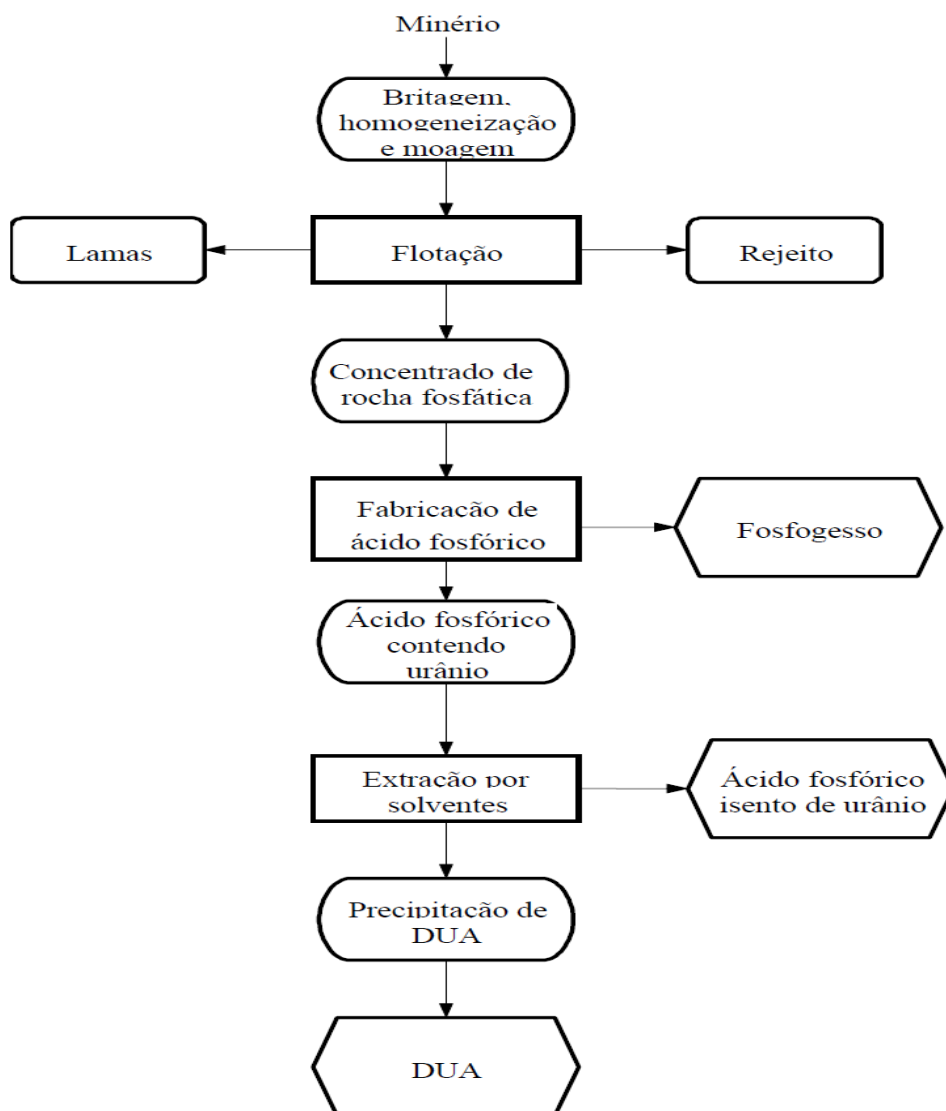
A ocorrência de radionuclídeos naturais em minérios beneficiados depende das características do minério e dos processos de mineração. Na mineração do fosfato os principais radionuclídeos são: urânio, tório e radônio (Ribeiro *et al.*, 2008).

Os mais de 200 tipos de minerais fosfatados no mundo possibilita o aproveitamento do urânio como subproduto e, neste sentido, a recuperação do elemento contido em rochas fosfáticas é alvo de muito estudo fundamental e aplicado na literatura, porque existe mais urânio associado a fosfatos que em minerais propriamente ditos do elemento. A produção por via úmida do ácido fosfórico, proveniente da lixiviação sulfúrica das rochas fosfáticas, possibilita a recuperação do urânio através da extração líquido-líquido (Ribeiro *et al.*, 2008).

Os minérios da família da apatita são os de maior ocorrência e os únicos com importância industrial. As fórmulas geral desses minérios são:  $3\text{Ca}(\text{PO}_4)\cdot\text{CaX}_2$  ou  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ ; sendo as mais comuns a fluorapatita ( $3\text{Ca}(\text{PO}_4)\cdot\text{CaF}_2$ ), cloroapatita ( $3\text{Ca}(\text{PO}_4)\cdot\text{CaCl}_2$ ), hidroxiapatita ( $3\text{Ca}(\text{PO}_4)\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e a forma amorfa chamada de fosforita que tem composição próxima à fluorapatita (Fukuma, 1999).

A jazida de Itataia localizada no município de Santa Quitéria (Ceará / Brasil) é de natureza fosforo-uranífera, ocorrendo sob a forma de colofanito (fluorapatita), representando 3,5% e 46% das reservas brasileiras de fósforo e urânio respectivamente. A concentração de urânio varia entre 50-200 mg kg<sup>-1</sup>. Estes dados tornam-se relevantes, pois indicam que esta jazida é a maior reserva brasileira de urânio (Ribeiro *et al.*, 2008).

Na Figura 11 apresenta-se o diagrama da rota de beneficiamento do minério da futura unidade industrial de Itataia.



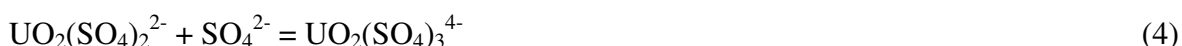
**Figura 11:** Diagrama de processos da futura unidade industrial de Itataia (Ribeiro *et al.*, 2008)

O minério é beneficiado através das etapas de britagem, pré-concentração intermediária, moagem e concentração por flotação, onde são separados os silicatos e carbonatos do minério original. O minério concentrado é então lixiviado com ácido sulfúrico concentrado, obtendo uma solução sulfúrica de 28% de  $P_2O_5$ , filtrado para separação do fosfogesso ( $CaSO_4$  cristalizado) e matéria orgânica (Ribeiro *et al.*, 2008).

O processo de separação do urânio do ácido fosfórico ocorre por extração por solvente. Os extratantes mais empregados comercialmente são: ácido octil-pirofosfórico (OPPA) e ácido octil-fenilfosfórico (OPAP) que extraem o urânio na forma de oxidação +4, e a mistura do ácido di(2-etil-hexil)fosfórico (DEHPA) e o óxido de trioctilfosfina (TOPO) que



extrai o urânio na forma de oxidação +6. A extração ocorre de forma aniônica para o OPPA e OPAP e de forma catiônica para mistura DEHPA-TOPO. Em ambos os casos ocorrerá deslocamento no urânio em equilíbrio até que a extração se complete. As formas iônicas do urânio passíveis de ocorrência na lixívia sulfúrica são mostradas nas reações 1 a 4 (Fukuma, 1999).



A mistura DEHPA-TOPO é a mais empregada, devido as vantagens de estabilidade da solução (DEHPA-TOPO) em acidez elevada em contato com soluções de carbonatos, empregadas na reextração do urânio, e a alta pureza do produto final obtido (Ribeiro *et al.*, 2008).

O carbonato de amônio é o mais empregado no processo de reextração da fase orgânica por fornecer complexo solúvel com o urânio, precipitando a maioria dos interferentes, inclusive lantanídeos mais leves (La-Gd), que são parcialmente solúveis em carbonato de sódio e insolúveis em carbonato de amônio. O urânio obtido na forma de diuranato de amônio (DUA) atende as especificações de impurezas químicas, impostas pelas etapas subsequentes do ciclo do combustível nuclear.



**Figura 12:** Planta piloto de obtenção de urânio por extração de solventes  
([www.inb.gov.br](http://www.inb.gov.br))

## 6. Geodisponibilidade do urânio:

As concentrações de urânio em rochas e solos são da ordem de 2 a 4 ppm em peso, sua ocorrência natural contribui para radiação de background do meio ambiente. Os estados de oxidação mais importantes em praticamente todos os ambientes geológicos são +4 e +6. A concentração natural de urânio na crosta terrestre é de aproximadamente  $10^{-6}$  g/g. Além disso, a concentração de urânio na água do mar, plantas, animais é em torno de  $10^{-7}$  g/g, devido a solubilidade de compostos de U (+6) em água. Na sua forma natural o urânio apresenta três formas isotópicas, todas radioativas:  $U^{234}$  (<0,01%),  $U^{235}$  (0,72%) e  $U^{238}$  (99,27%) (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009).

As principais fontes antrópicas de contaminação de urânio no solo são: atividades de fabricação e reprocessamento de combustível nuclear, atividades de pesquisa e desenvolvimento, mineração de fosfato, mineração de metais pesados, o uso do carvão e eliminação inadequada de resíduos (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009).

As erupções vulcânicas são os fenômenos naturais que mais contribuem no aumento da concentração de urânio natural em solos (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009).

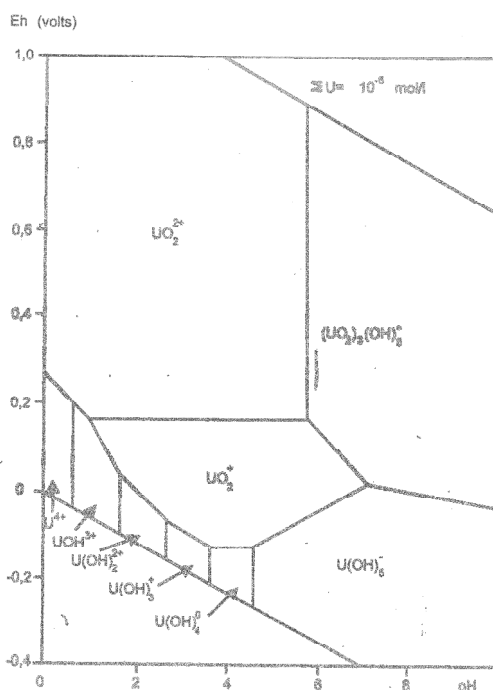
Uma vez no solo, o urânio pode estar dissolvido na solução de solo, ligado por reações de troca iônica, complexado com a matéria orgânica, precipitado ou misturado ao solo. Pode ser transportado, pela água, ar ou cadeia alimentar (Vandenhove *et al.*, 2007).

A presença do urânio, assim como as dos radionuclídeos em geral, nas camadas superiores do solo representam problemas para o meio ambiente e para saúde humana, uma vez que formas solúveis podem migrar com a água no solo, ser captado por plantas e/ou organismos aquáticos ou volatilizado (Xiaolong *et al.*, 2013). O solo pode reter o urânio por mecanismos de adsorção, quimiossorção, troca iônica ou por combinação de mecanismos. Qualquer propriedade do solo que altere a adsorção, também irá alterar a mobilidade de urânio no solo. Os principais fatores que influenciam a solubilidade do urânio no solo são: pH, potencial redox, temperatura, textura do solo, teor de matéria orgânica, compostos inorgânicos, a umidade e a atividade microbiana (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009).

Embora os estados de oxidação do urânio +4 e +6 sejam estáveis em meio aquoso, as formas +3 e +5 podem estar presentes no meio. O urânio +3 uma vez dissolvido é facilmente oxidado ao urânio +4 sob a maioria das condições redutoras encontradas na natureza. Já urânio +5 em meio aquoso é prontamente oxidado para U +6 se o meio for oxidante, ou reduzido para U +4 se o meio for redutor (Echevarria, Sheppard e Morel, 2001). Processos

abióticos e biológicos primários são responsáveis pelas reações químicas que alteram os estados de oxidação do urânio no solo. Além disso, esses processos promovem também a formação de complexos de urânio tanto inorgânicos como orgânicos (Yamaguchi, Kawasaki e Iiyama, 2009). Complexos orgânicos são importantes para química aquosa do urânio, aumentando a sua solubilidade e mobilidade no solo (Bednar *et al.*, 2007).

Em solução predomina o íon uranila  $\text{UO}_2^{2+}$  e complexos solúveis de carbonato, tais como:  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ,  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  e possivelmente  $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6^{6-}$ . Em virtude da faixa de pH entre 4,0 e 7,5, predominante na maioria dos solos, prevalecem as formas hidrolisadas do U(VI) (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009).



**Figura 13:** Especiação do urânio em função de eH e pH (Bonotto & Silveira, 2006)

O íon uranila  $\text{UO}_2^{2+}$  não complexado tem uma maior tendência para formar complexos com ácidos fúlvicos e húmicos do que muitos metais com valência dois. Em particular, a presença de substâncias orgânicas e/ou colóides na solução do solo, aumenta a complexidade do sistema. O comportamento ambiental do U(VI) também pode ser influenciado por processos de solubilidade. O solo sob condições oxidantes pode estar completamente seco ou parcialmente saturado quando a concentração de urânio residual de seus poros podem exceder os limites de solubilidade dos compostos de U(VI) (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009).

O urânio (IV) é estável sob condições redutoras sendo considerado relativamente imóvel por formar, nessas condições, minerais pouco solúveis como  $\text{UO}_2$ . Para valores de pH superiores a 2 e meio aquoso redutor, o U(IV) tem como forma dominante a molécula neutra  $\text{U}(\text{OH})_4^0$  (Echevarria, Sheppard e Morel, 2001).

Uma vez que a obtenção do licor empregado neste estudo foi obtida por lixiviação sulfúrica, a especiação +6 do urânio nas condições experimentais será dominante em virtude do pH próximo de zero e do poder oxidante do ácido sulfúrico (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009).

## **IV MATERIAIS E MÉTODOS:**

### **1. Coleta, propriedades e preparo das amostras de solo:**

Solos caulíníticos, lateríticos e ricos em óxidos de ferro, alumínio e titânio predominam em condições tropicais. São solos de baixa fertilidade em relação aos solos de clima temperado, que são ricos em argilominerais com maior capacidade de retenção de elementos essenciais para o metabolismo vegetal (Chesworth, 2008).

Para o presente estudo foram selecionadas três amostras de solos tipicamente tropicais, Latossolo Vermelho coletado no Estado do Mato Grosso do Sul, Latossolo Amarelo e Argissolo coletados no Estado do Rio de Janeiro, e uma amostra de solo de clima subtropical de Nitossolo Bruno coletado no Estado de Santa Catarina. As amostras de solos foram coletadas de acordo com os protocolos de coleta da Embrapa Solos (EMBRAPA, 1999).

Estima-se que os Latossolos representam 31,61% do território brasileiro, os Argissolos 26,94% e os Nitossolos correspondam a 1,14% da extensão territorial nacional, sendo este último mais frequente na região sul do país. Somadas essas classes representam a realidade da maioria dos solos cultiváveis do Brasil (Santos *et al.*, 2011).

#### **1.1 Características gerais de Argissolo:**

Os Argissolos são solos medianamente profundos a profundos, argilosos, moderadamente drenados, horizonte B textural de cores vermelhas a amarelas, horizontes A ou E de cores mais claras e textura arenosa ou média, com teores de matéria orgânica baixos. Apresentam saturação por bases alta e atividade de argila baixa, ou seja, maiores quantidades de íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , e  $\text{K}^{+}$  adsorvidos nos coloides em relação aos íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}^{+}$ , e alta retenção de água e nutrientes, favorecendo as reações de troca catiônica. Desenvolvem-se em áreas de relevo plano e montanhoso a partir de diversos tipos de rocha de origem. Os horizontes A e B apresentam transição geralmente clara, abrupta e gradual (Jarbas *et al.*, 2010).



**Figura 14:** Argissolo (Jarbas *et al.*, 2010)

### **1.2 Características gerais de Latossolo:**

Solo altamente evoluído, laterizado, rico em argilominerais 1:1 e óxidos de ferro e alumínio. Suas classes são diferenciadas com base na combinação de características com o teor de óxido de ferro, cor do solo e relação  $K_i$  ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Souza e Lobato em [www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br) ).

São solos profundos, em avançado estágio de intemperização com ausência de minerais primários e secundários menos resistentes ao intemperismo. Apresentam horizonte B maior que 50cm com horizontes A, B e C pouco diferenciáveis; as colorações variam de vermelha intensa a amareladas, sendo geralmente, escuras no horizonte A, vivas no B e claras no C. Possuem baixa reserva de nutrientes para plantas devido a perda de sílica e elementos essenciais (Ca, Mg e K) durante o processo de latolização e consequentemente baixa capacidade de troca catiônica. Em geral, são solos distróficos e ácidos, com valores de pH de 4,0 a 5,5 e teores de fósforo disponíveis menor que  $1 \text{ mg/dm}^3$  (Souza e Lobato em [www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br) ).

Os Latossolos são os mais importantes do território brasileiro de acordo com a representação geográfica. Ocorrem sobre diferentes tipos de rochas em praticamente todas as regiões bioclimáticas do país (Souza e Lobato em [www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br) ).

#### ***O Latossolo Vermelho:***

Apresentam coloração vermelha acentuada, em virtude dos elevados teores de óxidos de ferro em ambientes bem drenados, cor, textura e estrutura uniformes em profundidade (Santos, Zaroni e Clemente em [www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br) ).



**Figura 15:** Latossolo Vermelho (Santos, Zaroni e Clemente em [www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br) )

***O Latossolo Amarelo:***

Solos formados a partir de materiais argilosos ou areno-argilosos sedimentares da região litorânea do Brasil ou nos baixos platôs da região amazônica, podendo ocorrer fora desses ambientes quando atenderem os requisitos de cor definidos pelo SiBCS. Apresentam boas condições físicas de retenção de umidade e boa permeabilidade (Santos, Zaroni e Almeida).



**Figura 16:** Latossolo Amarelo (Santos, Zaroni e Clemente em [www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br) )

### 1.3 Características gerais de Nitossolo Bruno:

Solo formado a partir de rochas básicas (basalto, dibásio) e rochas calcáreas, podendo estar associado a rochas intermediárias (gnaisses, charnoquitos). Bem evoluído pela atuação de ferralitização com hidrólise intensa, resultando em composição caulinítica-oxídica ou virtualmente caulinítica, ou com hidróxi-Al entre camadas. Apresenta horizonte B nítico, em sequência do horizonte A, com pequeno gradiente textural, porém apresentando estrutura em blocos, com expressiva cerosidade nas unidades estruturais. São bem drenados, profundos, de coloração vermelha a brunada, em geral, moderadamente ácido a ácido (Santos, Zaroni e Almeida).



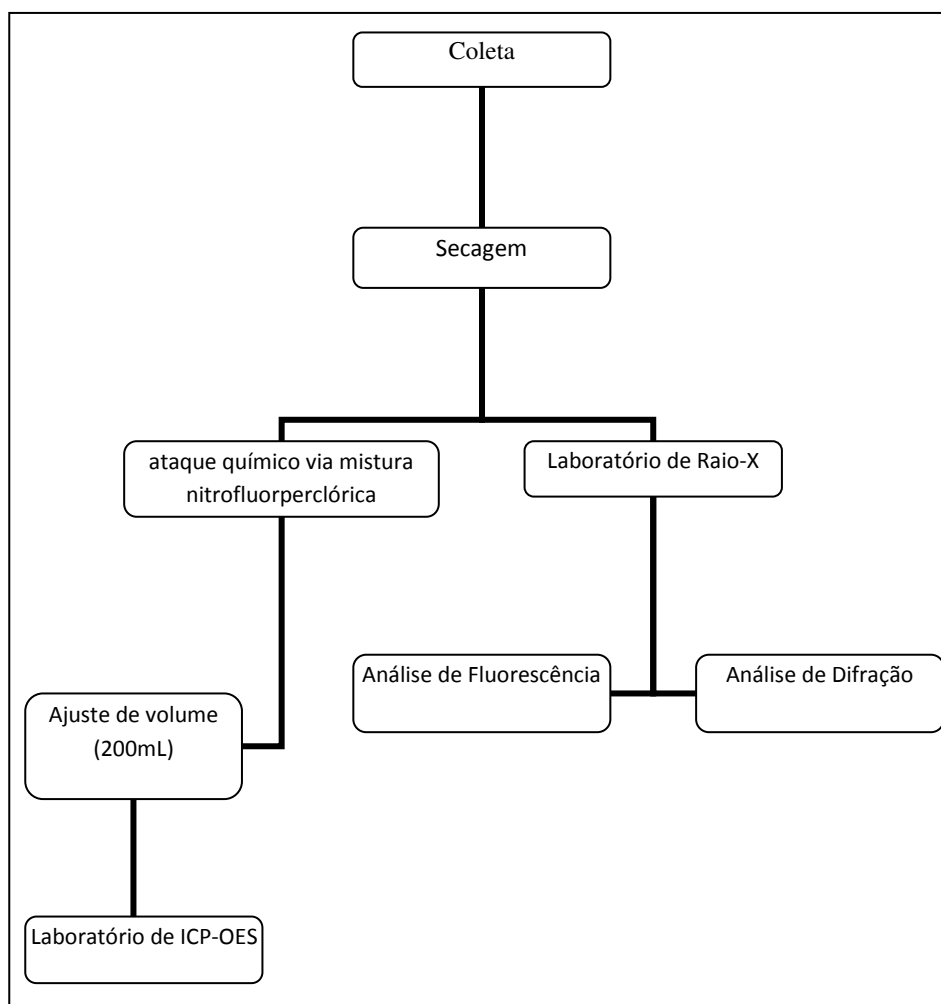
**Figura 17:** Nitossolo Bruno (Santos, Zaroni e Clemente em [www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br) )

## 2. Processamento das amostras de solos para a determinação do U:

Para a determinação do U, uma alíquota das amostras de solo superficial, foi seca em estufa a 100<sup>0</sup>C por 24 horas. Após secagem, cerca de 1g de amostra de solo foi processada a quente (200<sup>0</sup>C) com 10mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 5 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de tempos em tempos, até que toda matéria orgânica fosse eliminada. Adicionou-se 10mL de HF concentrado e 3 gotas de HClO<sub>4</sub> concentrado. Completou-se o volume de HNO<sub>3</sub> concentrado de modo que seu volume ficasse igual ao volume do HF concentrado. Repetiu-se o procedimento anterior, porém sem adição de HClO<sub>4</sub> concentrado até que toda massa de solo estivesse em solução. Levaram-se as amostras a quase secura retomando o volume com HNO<sub>3</sub> 1M. Repetiu-se este procedimento por três vezes assegurando que todo HF e HClO<sub>4</sub> fossem eliminados. Avolumou-se com HNO<sub>3</sub> 1M em balões de 200mL adicionando Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1M em HNO<sub>3</sub> 1M complexando algum resíduo de flúor remanescente quando necessário. Este procedimento foi



realizado em duplicata (*Pires Do Rio e Godoy, 1986*). Uma vez abertas, as amostras de solo foram encaminhadas ao laboratório de ICP-OES para determinação de teor de urânio presente naturalmente no solo (Figura 18).



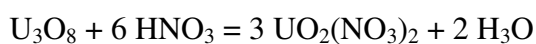
**Figura 18:** Fluxograma da análise dos solos

### 3. Análise das amostras de solo via Raio-X:

As amostras originais de solo foram conduzidas ao laboratório de Raio-X do Departamento de Química e Rejeitos do Instituto de Engenharia Nuclear, para realização de análises de Fluorescência e Difração por Raio-X. Sendo realizado estudo para verificar a qualidade das argilas presentes no solo bem como a presença e o teor aproximado de matéria orgânica.

#### 4. Preparo da Solução de Referência de urânio 5000ppm:

Para o preparo da solução de referência de urânio, levou-se a peso constante a temperatura de 100°C por 24 horas a massa de 0,6405g de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Passadas às 24 horas, o U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> foi levado ao dessecador até que alcançasse a temperatura ambiente. Logo após, pesou-se obtendo uma massa de óxido de 0,6260g. À massa final de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> foi 1mL de nítrico concentrado, e aquecida a 100°C até que todo U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (sólido preto) fosse convertido a nitrato de urânio (solução amarela intensa). Foram adicionadas 2 gotas de peróxido de hidrogênio concentrado para acelerar a reação de formação do nitrato de urânio, aumento o poder oxidante do meio (Nota técnica CNEN/IEN DQUI/DIAPQ – 01/81).



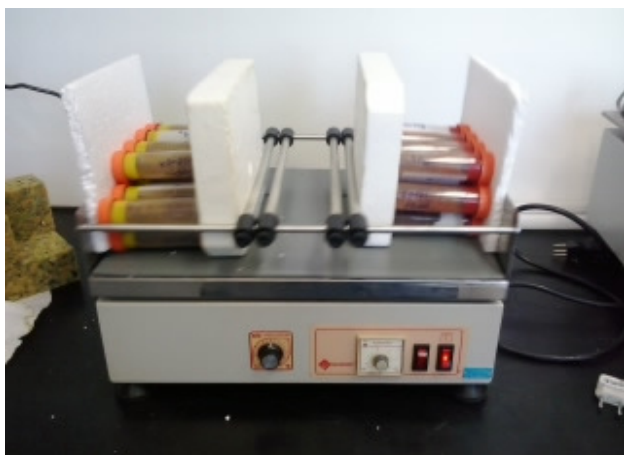
Após total abertura do U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> este foi transferido para um frasco de 100mL e avolumado por massa em balança analítica de quatro casas decimais. Da solução final foram retiradas alíquotas que foram diluídas a aproximadamente 25ppm. As amostras diluídas foram analisadas no ICP-OES para fim de verificar a real concentração final. Este ensaio foi realizado em triplicata. Analisando-se os resultados chegou-se à conclusão que a concentração de urânio da solução mãe foi de 5138±31ppm.

#### 5. Determinação dos tempos de equilíbrio:

Calculou-se a proporção massa de urânio/massa de solo para uma coluna de 25cm de comprimento e 6,7cm de diâmetro de solo em capacidade de campo de 33%, recebendo 228mL de lixívia sulfúrica da jazida de Itataia contendo 1807 ± 9 ppm de urânio. Considerou-se o volume ideal de 20mL de alíquota para determinação analítica via ICP-OES, concluindo-se que a concentração de trabalho seria de 20ppm.

Partindo da solução de referência de urânio, foram preparados 1800mL de solução de urânio 20ppm em ácido nítrico 0,1M. Os tempos de análise foram: 2h, 4h, 6h, 10h, 24h, 48h, 72h e 96h. Em tubos falcon foram adicionados 1g do solo correspondente e 20mL da solução 20ppm, esse ensaio foi realizado em duplicata. Os tubos foram conduzidos à agitação constante de 120 batidas por minuto (Figura 19). Realizou-se também ensaio em branco

substituindo a solução 20ppm por solução de ácido nítrico 0,1M, assim como ensaio controle com o tubo falcon apenas contendo a solução 20ppm de urânio. Tanto o ensaio em branco quanto o ensaio controle foram realizados em duplicata. Ao término de cada tempo, as amostras foram retiradas da agitação, centrifugadas a 3000rpm por cinco minutos, filtradas em papel de filtro Whatman 41 (Figura 20) e conduzidas ao laboratório de ICP-OES para análise (Figura 21). De posse dos resultados foi plotado o gráfico concentração de urânio na fase líquida versus tempo.



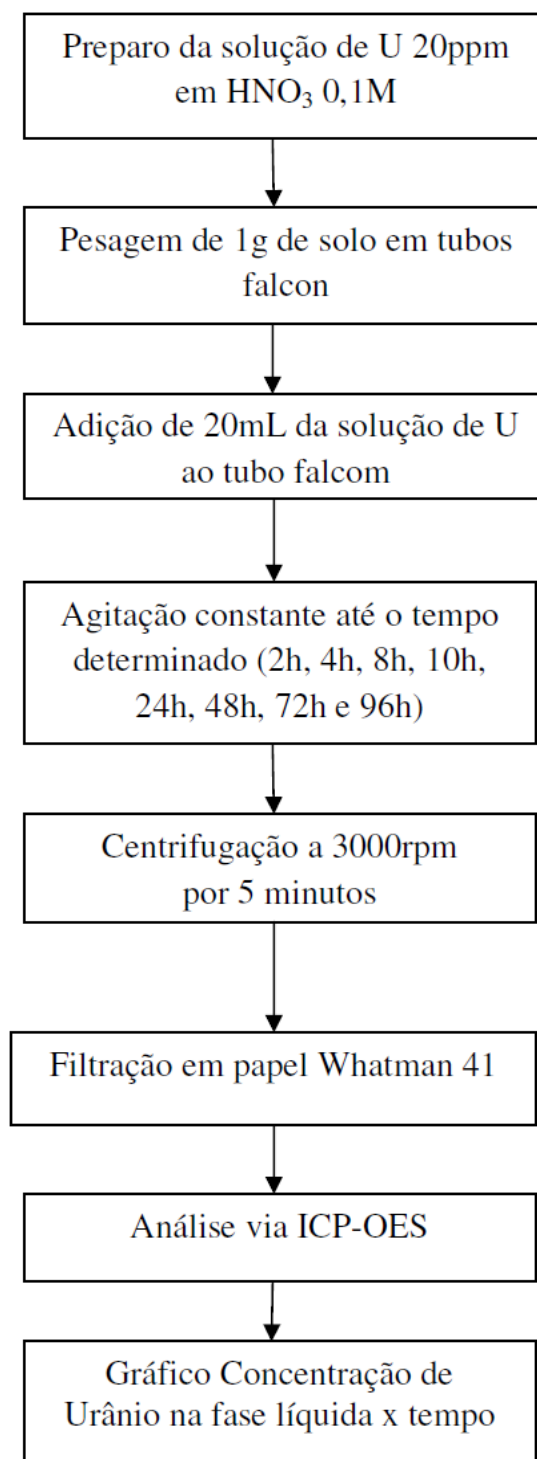
**Figura 19:** Sistema de agitação constante



**Figura 20:** Sistema de filtração



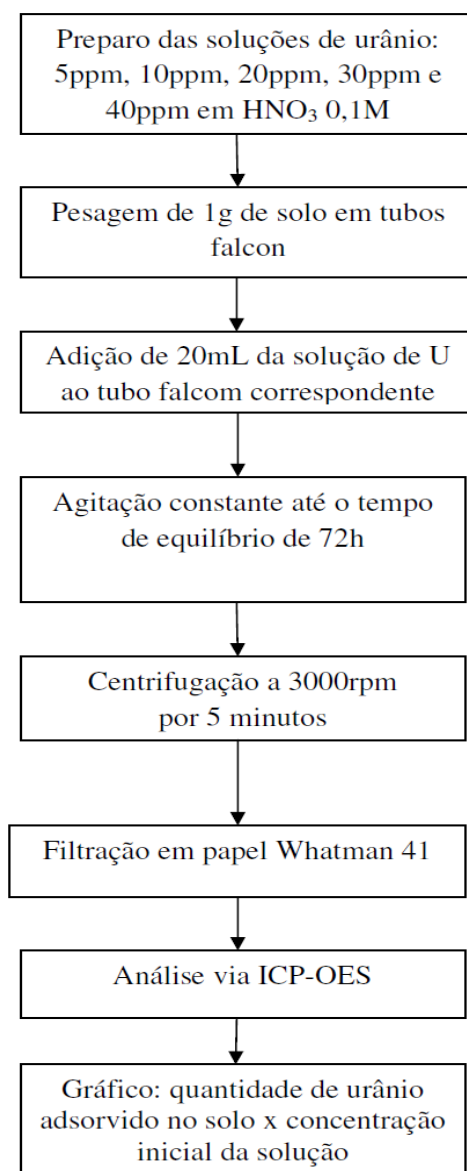
**Figura 21:** ICP-OES Optima 2100DV



**Figura 22:** Fluxograma dos ensaios de tempo de equilíbrio

## 6. Ensaios de isotermas de adsorção:

De posse do tempo de equilíbrio de cada solo preparou-se soluções de diferentes concentrações de urânio: branco (0ppm), 5,0ppm, 10ppm, 20ppm, 30ppm e 40ppm. Para cada solo e cada faixa de concentração separou-se dois tubos falcon de 50mL e, a cada um adicionou-se 1g de solo e 20mL da solução de urânio correspondente. Procedeu-se a agitação da mesma forma que no ensaio anterior até que cada solo atingisse o seu tempo de equilíbrio. As amostras foram centrifugadas a 3000rpm por cinco minutos, filtradas em papel de filtro Whatman 41 e conduzidas ao laboratório de ICP-OES para análise. De posse dos resultados foi plotado o gráfico quantidade de urânio adsorvido no solo versus concentração inicial.



**Figura 23:** Fluxograma do ensaio da obtenção das isotermas

## **7. Comportamento da lixívia sulfúrica da jazida de Itataia:**

Para realização desse ensaio foi considerado o seguinte cenário:

- O solo estaria na capacidade de campo, ou seja, com aproximadamente 33% de água;
- A lixívia proveniente do transbordamento ou rompimento do reservatório seria diluída apenas pela água responsável pela saturação do solo.

Uma vez determinado o tempo de equilíbrio, tomou-se 1,0g cada solo em tubo falcon, adicionou-se 20mL da lixívia diluída para uma concentração aproxima de 20ppm, submeteu-se os tubos a agitação constante até que fosse atingido o tempo de equilíbrio. Realizou-se o ensaio controle com o tubo falcon contendo apenas a lixívia diluída. Este procedimento foi realizado em duplicata. Após o tempo de equilíbrio as amostras foram centrifugadas a 3000rpm por 5minutos, foram filtradas em papel de filtro Whatman 41 e conduzidas ao laboratório de ICP-OES para análise.

## **8. Determinação de urânio via ICP-OES:**

No presente estudo empregou-se a técnica analítica de ICP-OES por três fatores principais: o urânio presente na lixívia sulfúrica está principalmente na forma de íon  $\text{UO}^{2+}$  de elevada energia de dissociação, a complexidade da lixívia e dos solos quanto à presença de multielementos passíveis de interferência e a possibilidade de determinar simultaneamente o urânio e elementos interferentes.

As determinações de urânio foram realizadas no comprimento de onda de 409,014nm, devido a melhor resolução, baixo ruído e por apresentar menor interferência espectral dos demais componentes da lixívia e dos solos (Junior *et al.*, 2009). Essa decisão foi tomada após prévia análise de fluorescência de raio-x para verificação da composição básica das amostras.

## V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 1. Resultados das análises de solo:

#### *Análises pedológicas:*

As propriedades do solo constam na Tabela 5. De acordo com os resultados das análises pedológicas apresentados na Tabela 5 é possível verificar que os Latossolos estudados são solos ácidos, de textura média, com baixa CTC (<10), no entanto diferem entre si no que se refere ao teor de matéria orgânica (M.O.) e nutrientes: o Latossolo Vermelho (LV) apresenta praticamente o dobro de matéria orgânica que o Latossolo Amarelo (LA), no entanto a concentração de K, Ca e Mg é superior no LA.

O Nitossolo do presente estudo é um solo ácido, de textura argilosa, com CTC elevada (>10), elevados teores de matéria orgânica (M.O.) e nutrientes, enquanto o Argissolo apresenta algumas propriedades opostas ao Nitossolo, pois é um solo arenoso, com baixo teor de Matéria Orgânica e baixa CTC e pobre em nutrientes.

**Tabela 5:** Propriedades físicas e químicas dos solos

Amostra	pH	P (mg/Kg)	K (mg/Kg)	Ca (cmolc/Kg)	Mg (cmolc/Kg)	H+Al (cmolc/Kg)
Latossolo Vermelho	5,9	2	47	0,25	0,2	7,1
Latossolo Amarelo	5,3	3	139	2,2	1,5	3,1
Nitossolo Bruno	5	3	150	3,5	3	9,2
Argissolo	4,2	3	0,08	0,7	0,2	3,8

Amostra	Al (cmolc/Kg)	CTC (cmolc/Kg)	Argila (g/Kg)	Areia (g/Kg)	M.O (g/Kg)	V (%)	U (mg/Kg)
Latossolo Vermelho	0,5	7,7	396	477	32,6	7	0,206
Latossolo Amarelo	0,1	7,2	424	448	17,3	57	< LD
Nitossolo Bruno	0,5	16,1	537	163	48,5	43	< LD
Argissolo	0,01	4,7	90	840	0,5	19	< LD

*Mineralogia das argilas e composição da fração sólida:*

As análises de Difração de Raio-X, realizadas no Laboratório de Raio-X do Departamento de Química e Rejeitos do Instituto de Engenharia Nuclear apontam que em termos mineralógicos os solos são semelhantes, com predomínio de quartzo e caulinita como principal componente argiloso. No Latossolo Vermelho detectou-se, além destes componentes, a presença de magnetita, comprovada pela exposição da amostra a um campo magnético (Tabela 6). Os difratogramas das análises dos solos encontram-se no Anexo A.

Os resultados brutos das análises de Fluorescência são apresentados no anexo B. Estes resultados detectaram cerca de 34% de C no Nitossolo Bruno, confirmando a relevância do suporte orgânico nesta amostra conforme pode ser observado na Tabela 7.

**Tabela 6:** Resultados da análise de Difração de Raio-X

Amostras de solo	Minerais			
	Quartzo	Caulinita	Hematita	Magnetita
<b>Latossolo Vermelho</b>	Predominante	Presente	Presente	Presente
<b>Latossolo Amarelo</b>	Predominante	Presente	Presente	Ausente
<b>Nitossolo Bruno</b>	Predominante	Presente	Presente	Ausente
<b>Argissolo</b>	Predominante	Presente	Presente	Ausente

**Tabela 7:** Resultados da análise de Fluorescência de Raio-X.

Latossolo Vermelho		Latossolo Amarelo		Argissolo		Nitossolo Bruno	
Analito	Resultado	Analito	Resultado	Analito	Resultado	Analito	Resultado
SiO <sub>2</sub>	41,30%	SiO <sub>2</sub>	64,96%	SiO <sub>2</sub>	67,86%	SiO <sub>2</sub>	28,36%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,29%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,88%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,18%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,97%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,28%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,77%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,43%
TiO <sub>2</sub>	3,76%	TiO <sub>2</sub>	1,58%	K <sub>2</sub> O	1,49%	TiO <sub>2</sub>	2,99%
SO <sub>3</sub>	0,13%	K <sub>2</sub> O	0,39%	MgO	0,88%	C	33,99%
outros	0,24%	outros	0,43%	outros	1,16%	outros	1,25%



### *Concentração de U natural:*

Na Tabela 5 podemos observar a baixa concentração de U natural nas amostras de solo estudadas. As amostras do Latossolo Amarelo, Nitossolo Bruno e Argissolo apresentaram resultados abaixo do limite de detecção do método, enquanto o Latossolo Vermelho apresentou concentração de  $2,06 \times 10^{-1} \pm 7,95 \times 10^{-8}$  mg/Kg, cujo valor também é inferior aos valores normalmente encontrados em solos: na faixa de 2- 4 mg/Kg (Bastos, 1988).

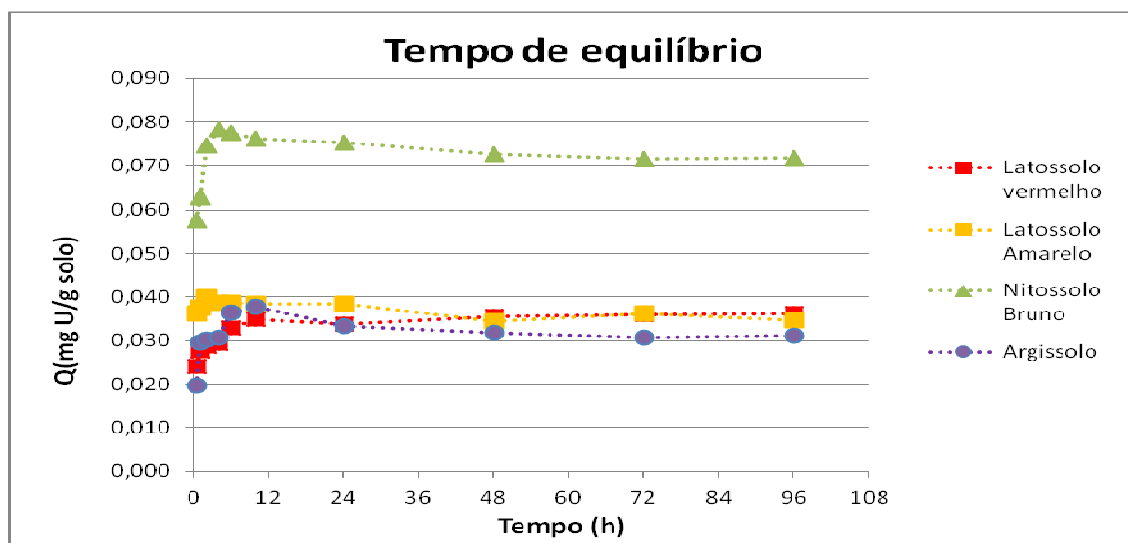
Desde modo, podemos observar que as amostras estudadas apresentam propriedades bastante distintas, tanto do ponto de vista dos argilominerais presentes quanto pelo teor de matéria orgânica e CTC, o que as torna relevantes para o estudo cinético do urânio.

## **2. Cinética de Adsorção:**

### **Determinação do tempo de equilíbrio:**

Na Figura 24 podem-se observar os resultados do teste preliminar de determinação do tempo mínimo necessário para que o sistema atinja o estado estacionário a temperatura ambiente ( $23 \pm 5$  °C). Os solos do presente estudo atingiram o equilíbrio em 72 horas. O Latossolo Vermelho, Latossolo Amarelo e Argissolo cujas composições mineralógicas são semelhantes (Anexo B) apresentaram isotermas de equilíbrio quase sobrepostas (Figura 25). Já o Nitossolo Bruno apresentou isoterma de comportamento semelhante aos demais solos, porém com a sorção máxima consideravelmente superior.

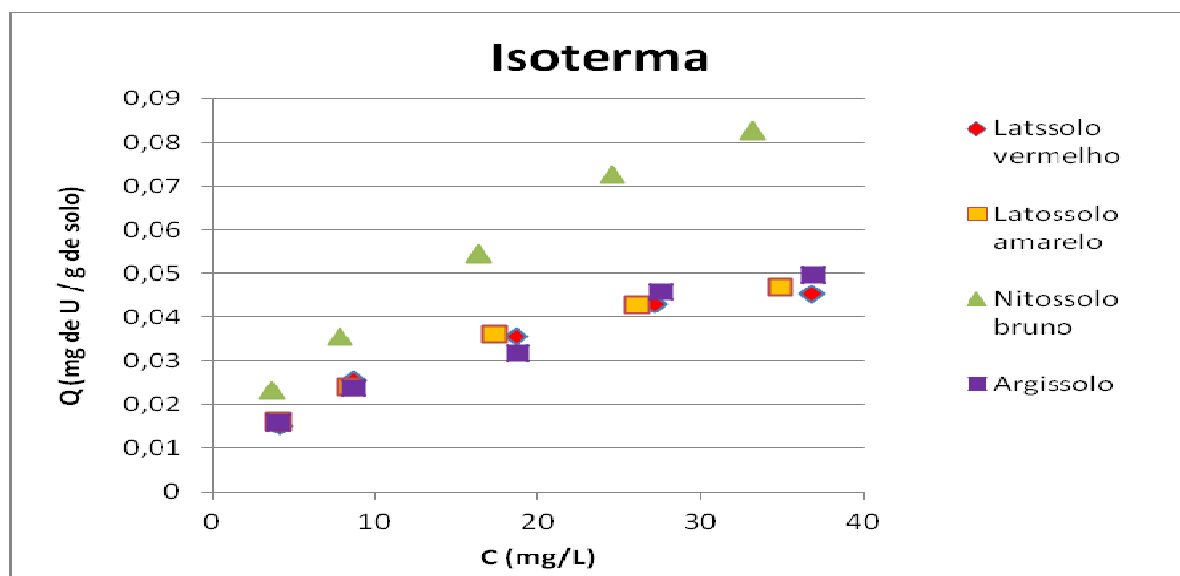
Sobrinho (2014) estudou o comportamento do  $^{137}\text{Cs}$  em solos tropicais altamente intemperizados assim como os do presente estudo, observando tempos de equilíbrio de 3 horas para Latossolo Vermelho-Amarelo e Argissolo e de 24 horas para o Latossolo Vermelho e Nitossolo.



**Figura 24:** Gráfico do tempo de equilíbrio

### Isotermas de adsorção:

As isotermas, apresentam-se com aspecto do tipo L, com inclinação não linear e côncava em relação à abscissa, indicando que o número de sítios disponíveis para sorção diminui com o aumento da concentração de urânio na fase líquida (Figura 25). As amostras de Latossolo Vermelho, Latossolo Amarelo e Argissolo apresentam-se praticamente sobrepostas, e diferem da isoterma do Nitossolo Bruno. Tal fato pode ser explicado em função do teor de matéria orgânica observado no Nitossolo, quando comparado aos outros solos. Segundo os resultados obtidos pela difração de raio-x (Anexo A) em todas as amostras há um predomínio de quartzo e caulinita (argila 1:1) e óxidos de ferro, alumínio e titânio. Já a amostra de Nitossolo Bruno foi a única que apresentou concentrações de C detectáveis pela Fluorescência, evidenciando a relevância do conteúdo orgânico nesta amostra e justificando a elevada CTC apresentada por este solo, quando comparado às demais amostras. Desse modo, a maior adsorção do urânio pode ser justificada pela afinidade dos íons uranila  $UO_2^{2+}$  com a matéria orgânica, devido a tendência à formar complexos com ácidos húmicos e fúlvicos (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009). Apesar do Argissolo apresentar os mais baixos valores de MO e CTC, estes valores não permitiram distinguir o comportamento da sorção do U neste solo, com os do Latossolo. Esse comportamento sugere a influência da natureza dos compostos orgânicos na sorção do urânio, justificando estudos posteriores.



**Figura 25:** Isoterma de adsorção

## 2.1 Modelo de Langmuir:

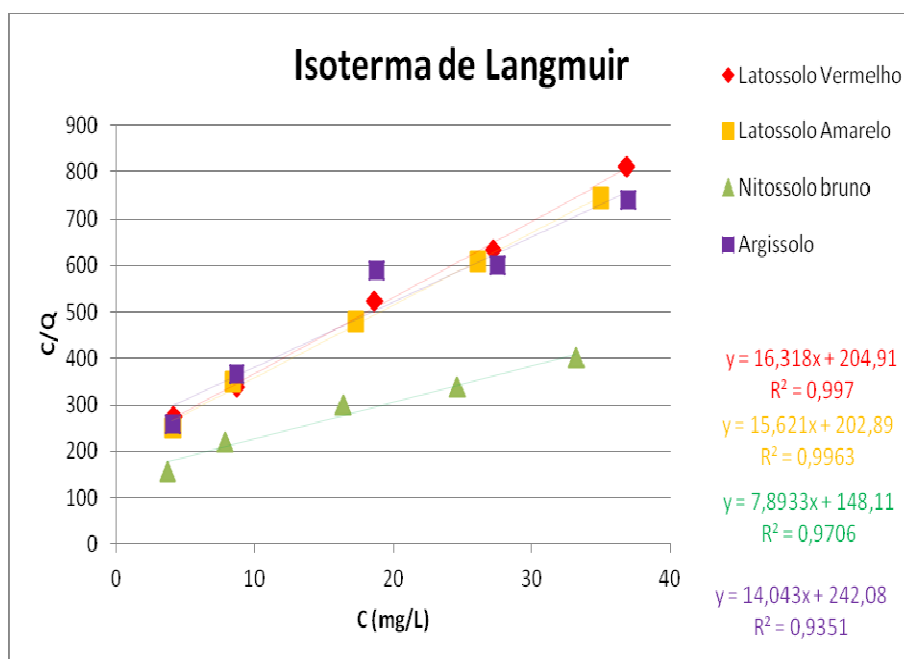
Através da Tabela 08 é possível analisar o comportamento cinético dos solos estudados segundo Langmuir. Os parâmetros deste modelo (Tabela 09) foram obtidos através das equações de Langmuir linearizadas (Figura 26). Este modelo explica de forma satisfatória o comportamento cinético dos solos estudados, uma vez que o  $R^2$  apresentou valores próximos a 1. De acordo com o parâmetro  $\alpha$ , o Nitossolo Bruno e o Argissolo apresentam valores próximos e menores que os Latossolos estudados. Já o em relação ao parâmetro  $\beta$  o Nitossolo Bruno apresentou os valores aproximadamente duas vezes maior que os demais solos estudados. Uma vez que os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  indicam respectivamente a energia necessária para que a sorção ocorra e a quantidade de sítios disponíveis, o Nitossolo Bruno foi o que apresentou maior sorção máxima de urânio, uma vez que apresenta o menor valor de  $\alpha$  e maior valor de  $\beta$ .

**Tabela 8:** Equações cinéticas de Langmuir

Amostra	Equação do modelo cinético de Langmuir	Equação do parâmetro de equilíbrio (RL)
<b>Latossolo Vermelho</b>	$x/m = 0,004881/(1+0,07963xCe)$	$RL = 1/(1+0,07963xCo)$
<b>Latossolo Amarelo</b>	$x/m = 0,004927/(1+0,07699xCe)$	$RL = 1/(1+0,07699xCo)$
<b>Nitossolo Bruno</b>	$x/m = 0,006752/(1+0,05329xCe)$	$RL = 1/(1+0,05329xCo)$
<b>Argissolo</b>	$x/m = 0,004130/(1+0,05801xCe)$	$RL = 1/(1+0,05801xCo)$

**Tabela 9:** Parâmetros de Langmuir

Amostra	Isoterma de Langmuir		
	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
Latossolo Vermelho	0,07963	0,0613	0,9970
Latossolo Amarelo	0,07699	0,064	0,9963
Nitossolo Bruno	0,05329	0,1267	0,9706
Argissolo	0,05801	0,0712	0,9351



**Figura 26:** Isoterma linearizada.

As equações do parâmetro de equilíbrio  $R_L$  (Tabela 8) permitem prever a forma das isotermas em função das constantes alfas e das concentrações iniciais. Os resultados de  $R_L$  apresentados na Tabela 10 no intervalo  $0 < R_L < 1$  indicam que as isotermas obtidas são favoráveis para as concentrações trabalhadas, ou seja, a quantidade de urânio retida por unidade de massa do solo é alta para uma baixa concentração de equilíbrio de urânio na fase líquida, estando de acordo com o as formas das isotermas obtidas na Figura 25. Uma vez

obtida a constante de Langmuir ( $\alpha$ ) para um solo passível de contaminação de urânio, através do fator  $R_L$  é possível prever o comportamento do processo de adsorção, seja favorável, não favorável, linear ou irreversível; bastando apenas saber a concentração inicial do urânio contaminante.

**Tabela 10:** Parâmetros de equilíbrio em relação as concentrações iniciais

<b>Concentração inicial (mg/L)</b>	<b>Latossolo Vermelho RL</b>	<b>Latossolo Amarelo RL</b>	<b>Nitossolo Bruno RL</b>	<b>Argissolo RL</b>
<b>4,877</b>	0,72	0,73	0,79	0,78
<b>9,873</b>	0,56	0,57	0,66	0,64
<b>20,36</b>	0,38	0,39	0,48	0,46
<b>29,84</b>	0,30	0,30	0,39	0,37
<b>39,44</b>	0,24	0,25	0,32	0,30

## 2.2 Modelo de Freundlich:

A análise do comportamento cinético dos solos estudados segundo Freundlich pode ser feita através dos resultados apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11:** Equações cinéticas de Freundlich

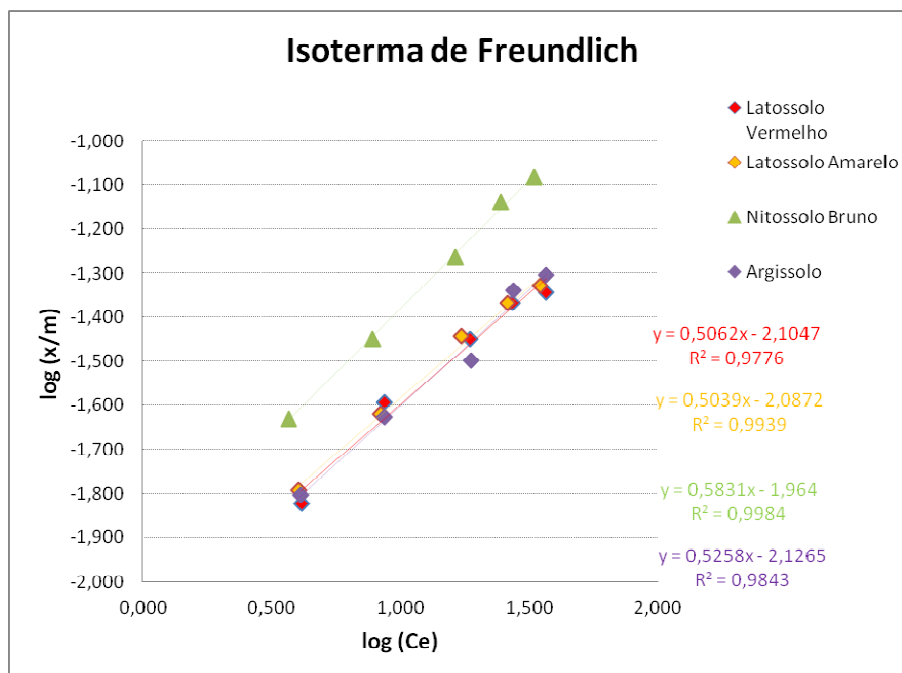
<b>Amostra</b>	<b>Equação do modelo cinético de Freundlich</b>
<b>Latossolo Vermelho</b>	$x/m = 0,00786xCe^{(0,5062)}$
<b>Latossolo Amarelo</b>	$x/m = 0,00818xCe^{(0,5039)}$
<b>Nitossolo Bruno</b>	$x/m = 0,01086xCe^{(0,5831)}$
<b>Argissolo</b>	$x/m = 0,00747xCe^{(0,5258)}$

Os parâmetros das equações cinéticas de Freundlich (Tabela 12) foram obtidos através das equações linearizadas (Figura 27). Este modelo explica de forma satisfatória o comportamento cinético dos solos estudados, uma vez que, assim como o modelo de

Langmuir, o  $R^2$  apresentou valores próximos a 1. De acordo com os valores de  $K_f$  obtidos, o Nitossolo Bruno apresentou maior capacidade de sorção do urânio, enquanto o Argissolo apresentou a menor. Em relação ao parâmetro adimensional  $1/n$ , os quatros solos estudados apresentaram isothermas favoráveis, uma vez que os valores de  $1/n$  estão compreendidos entre zero e um. O Nitossolo Bruno apresentou o maior valor do parâmetro  $1/n$ , sendo a isoterma mais favorável dentre os solos estudados.

**Tabela 12:** Parâmetros da Isoterma de Freundlich

Amostra	Isoterma de Freundlich		
	$K_f$	$1/n$	$R^2$
<b>Latossolo Vermelho</b>	0,00786	0,5062	0,9976
<b>Latossolo Amarelo</b>	0,00818	0,5039	0,9939
<b>Nitossolo Bruno</b>	0,01086	0,5831	0,9984
<b>Argissolo</b>	0,00747	0,5258	0,9843



**Figura 27:** Isoterma de Freundlich linearizada

### 2.3 Determinação do K<sub>d</sub>:

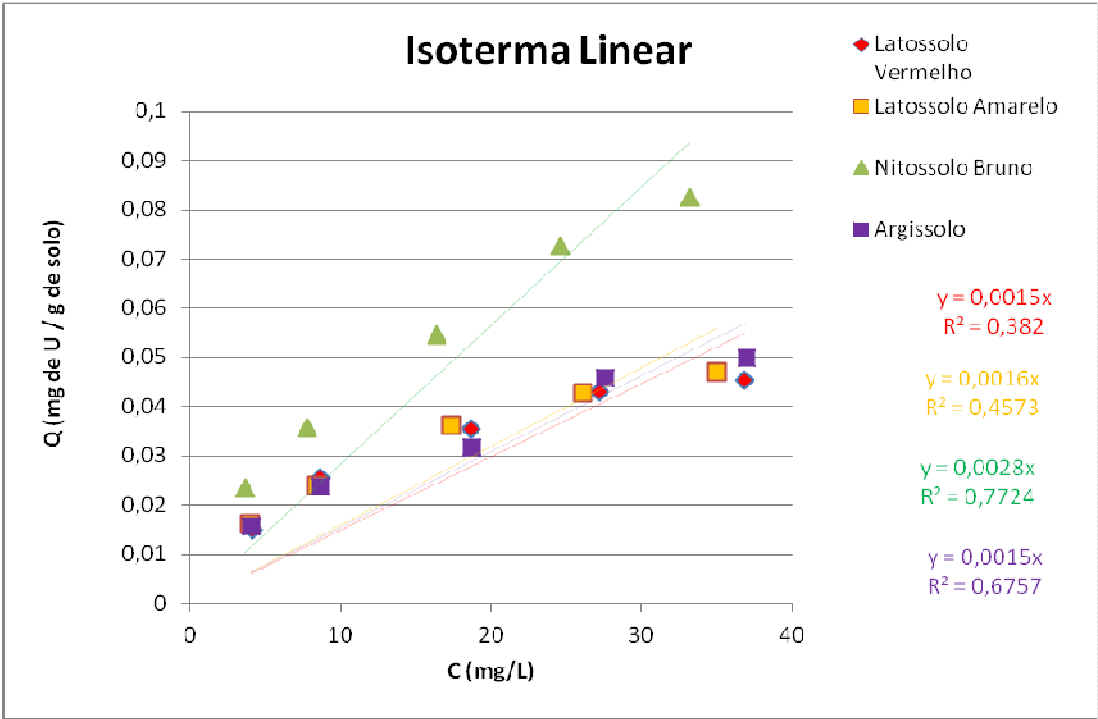
Dada a importância prática do coeficiente de distribuição sólido-solução (K<sub>d</sub>), devem ser feitas algumas observações sobre os resultados obtidos. Tendo em vista que as isotermas de sorção não apresentaram comportamento linear (Figura 28), ou seja, o valor coeficiente de determinação R<sup>2</sup> inferiores a 1 (Tabela 13), sendo o máximo obtido para o Nitossolo Bruno de 0,7724. Sendo assim, não é razoável considerar o valor da inclinação da reta obtida por regressão linear (Tabela 13) como sendo o K<sub>d</sub> real. Contudo, os valores de K<sub>d</sub> observados individualmente em cada ponto das isotermas não devem de todo ser descartados e encontram-se listados na Tabela 14. O Nitossolo Bruno apresentou maior K<sub>d</sub> máximo, em torno de 6,362 mL/g; o Latossolo Amarelo 4,011 mL/g; Argissolo 3,860 mL/g; e o Latossolo Vermelho 3,645 mL/g.

Através os dados Tabela 05 pode-se calcular o percentual de finos (argilas, matéria orgânica e oxi-hidróxidos) de cada um dos solos estudados: Nitossolo Bruno, 78,2%; Latossolo Amarelo, 49,6%; Argissolo, 9,7% e Latossolo Vermelho, 56,3%. A Tabela 15 (USEPA 2004) relaciona valores de K<sub>d</sub> com o pH e percentual de finos para cada estado de oxidação do urânio. Seria esperado para o K<sub>d</sub> do urânio estudado em estado de oxidação +6 que as amostras de Nitossolo Bruno, Latossolo Vermelho e Latossolo Amarelo apresentassem valores de K<sub>d</sub> em torno de 20mL/g. Tal fato não ocorre devido ao predomínio em solos tropicais e subtropicais brasileiros de argilas do tipo 1:1 e a elevados teores de óxidos de ferro e alumínio que possuem baixa CTC, sendo o teor de matéria orgânica o principal contribuinte para o aumento da CTC e consequentemente do K<sub>d</sub> (Meurer, Rhenheimer e Bissani, 2004).

Os valores apresentados na Tabela 13 não descrevem a cinética de sorção do urânio por partição constante para solos estudados. Contudo os valores K<sub>d</sub> obtidos de forma pontual possuem significado físico, podendo serem aplicados para alimentar modelos radioecológicos de previsão de risco por relaterem as reais condições de adsorção nas concentrações estudadas, uma vez que valores de K<sub>d</sub> tabelados para solos tropicais, como os solos brasileiros, são escassos.

Os valores de K<sub>d</sub> apresentados indicam a capacidade destes solos em adsorver o urânio para uma dada contaminação, de modo que seja possível estimar o valor real adsorvido a partir da concentração da fase líquida em que estes valores foram obtidos. Em cenários cujo

Kd real do urânio seja menor que o escolhido, o uso destes valores estará sendo conservador, por outro lado, em cenários cujo Kd real do urânio seja maior o valor escolhido, o uso deste estará subestimando a capacidade real de sorção do solo para o urânio.



**Figura 28:** Isoterma linear ou Partição Constante

**Tabela 13:** Parâmetros da isoterma linear ou partição constante

Amostra	Isoterma Linear	
	K <sub>d</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>
Latossolo Vermelho	0,0015	0,382
Latossolo Amarelo	0,0016	0,457
Nitossolo Bruno	0,0028	0,7724
Argissolo	0,0015	0,676



**Tabela 14:** Valores de Kd do urânio individuais

Co (mg/L)	Latossolo Vermelho Kd (mL/g)	Latossolo Amarelo Kd (mL/g)	Nitossolo bruno Kd (mL/g)	Argissolo Kd (mL/g)
4,877	3,6	4,0	6,4	3,9
9,873	2,9	2,9	4,6	2,7
20,360	1,9	2,1	3,3	1,7
29,840	1,6	1,6	3,0	1,7
39,440	1,2	1,3	2,5	1,3

**Tabela 15:** Kd (mL/g) urânio em função do pH e % finos (argila, M.O e oxi-hidróxidos),  
(extraído de USEPA 2004)

Material	pH ≤ 5			5 < pH < 9			pH 9		
Finos (%)	< 10	9 – 30	> 30	< 10	10 – 30	> 30	< 10	10 – 30	> 30
U	0	5	50	0	50	500	0	5	50
U (IV)	20	30	50	100	250	500	200	500	1000
U(VI)	2	5	20	1	2	5	0	1	2

### 3. Determinação do Kd do urânio presente na lixívia sulfúrica da jazida de Itataia:

O kd obtido na análise da lixívia sulfúrica da jazida de Itataia apresentou valores superiores a solução de relação aos valores obtidos na solução de referência (Tabela 16). Tal fato pode ser explicado, devido ao urânio presente na lixívia estar predominantemente em estado de oxidação +6, ou seja, existe uma pequena parcela de urânio em estado de oxidação +4, de menor mobilidade (Gavrilescu, Pavel e Cretescu, 2009). A estabilidade do U(IV) em meio aquoso deve-se principalmente as energias de hidratação que compensam os potenciais de ionização, uma vez que o U(IV) tende a formar complexos com ligantes que contenham oxigênio cíclico, como carbonatos, sulfatos e oxalatos (Bastos, 1988). No ensaio com a solução de referência, todo o urânio está no estado +6 devido ao uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado no

processamento da solução de referência, uma vez que, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta o poder oxidante do meio. Portanto ao comparar a lixívia sulfúrica da jazida de Itataia com a solução de referência, nesta última não há presença inicial de  $\text{U}^{+4}$  de menor mobilidade, justificando a menor adsorção. A magnetita presente no Latossolo Vermelho promove uma maior retenção uma vez que esta confere ao meio caráter redutor. Sendo assim, além do  $\text{U}^{+4}$  presente na lixívia parte do  $\text{U(VI)}$  é reduzida à  $\text{U(IV)}$  de menor mobilidade (Latta *et al.*, 2011). Já em relação ao Nitossolo Bruno, uma vez que este apresenta o maior teor de matéria orgânica em relação aos solos estudados, o aumento  $K_d$  deve-se a elevada afinidade do  $\text{U(IV)}$  por ácidos orgânicos formando complexos estáveis e de baixa solubilidade em água (Bastos, 1988).

**Tabela 16:** Valores do  $K_d$  para solução da lixívia sulfúrica da jazida de Itataia

<b>Amostra</b>	<b><math>K_d</math> lixívia(mL/g)</b>
Latossolo Vermelho	17,6
Latossolo Amarelo	4,2
Nitossolo Bruno	15,9
Argissolo	3,8

#### 4. Avaliação do ajuste dos modelos aos dados experimentais:

De acordo com os resultados obtidos pelo coeficiente de determinação  $R^2$  (Tabela 17), pode-se observar que nenhum dos solos estudados apresentou isoterma de sorção linear, sendo o maior valor de  $R^2$  (0,7724) encontrado para o Nitossolo Bruno. Ainda em relação ao  $R^2$ , os solos do presente apresentaram resultados satisfatórios tanto para a isoterma de Langmuir quanto de Freundlich; sendo que para o Latossolo Vermelho e para o Latossolo Amarelo os coeficientes de determinação apresentaram valores consideravelmente próximos, já para o Nitossolo Bruno e Argissolo os coeficientes de determinação da isoterma de Freundlich apresentaram resultados melhores.

As isotermas de sorção encontram-se ranqueadas em função de  $\text{AIC}_C$  e  $\Delta\text{AIC}_C$  na Tabela 18. Segundo (Anderson, 2007), embora os valores de  $\text{AIC}_C$  sejam por definição positivos, é comum no processamento computacional dos dados ocorrerem omissões de termos matemáticos acarretando em valores de  $\text{AIC}_C$  negativos. Caso isto ocorra, (Anderson, 2007) recomenda que os dados sejam analisados da mesma forma quando obtidos valores de

$AIC_C$  positivos, ou seja, considera-se entre o grupo de R modelos candidatos aquele que apresentar o menor valor, no caso o mais negativo. Sendo assim, O Latossolo Vermelho e o Latossolo Amarelo foram melhor ranqueados segundo o modelo cinético de Langmuir por apresentarem os menores valores de  $AIC_C$  em relação aos modelos de partição constante (linear) e Freundlich, já o Nitossolo Bruno e o Argissolo apresentaram os menores valores de  $AIC_C$  para o modelo cinético de Freundlich. Assim como em relação ao coeficiente de correlação  $R^2$ , os resultados de  $\Delta AIC_C$  (Tabela 18) para o Latossolo Vermelho, Latossolo Amarelo e Nitossolo Bruno não apresentaram comportamento linear, visto que os valores de  $\Delta AIC_C$  foram superiores a 9, próximos a 20 para os Latossolos e superior a 20 para o Nitossolo Bruno, não dando suporte suficiente aos dados experimentais devido a perda excessiva de informações. Já o Argissolo apresentou valor  $\Delta AIC_C$  inferior a 9 (Tabela 18) em contraste com o baixo valor coeficiente de correlação ( $R^2$ ), sendo tal fato explicado pelo princípio da parcimônia, favorecendo modelos com menor número de parâmetros de ajuste.

A escolha do modelo que descreve melhor o comportamento do urânio no solo deve considerar também as limitações de cada modelo, bem como a quantidade de informações que cada modelo pode oferecer. O modelo de Freundlich tem como principal limitação não prever as condições de sorção máxima, ficando seu uso limitado a contaminações de baixa concentração. Já o modelo de Langmuir, tem seu emprego limitado por considerar que os sítios disponíveis para sorção são uniformes não prevendo sorção multicamadas; contudo oferece o maior número de informações tais como: a constante de Langmuir ( $\alpha$ ) indica a energia de sorção, o parâmetro  $\beta$  fornece a quantidade de sítios disponíveis para sorção e o fator adimensional  $R_L$  permite prever o comportamento do processo de adsorção, seja favorável, não favorável, linear ou irreversível.

**Tabela 17:** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ )

Amostra	Langmuir	Freundlich	Isoterma Linear
	$R^2$		
<b>Latossolo Vermelho</b>	0,9970	0,9976	0,382
<b>Latossolo Amarelo</b>	0,9963	0,9939	0,457
<b>Nitossolo Bruno</b>	0,9706	0,9984	0,7724
<b>Argissolo</b>	0,9351	0,9843	0,676

**Tabela 18:** Parâmetros de  $AIC_C$  e  $\Delta AIC_C$ 

Parâmetros de Akaike		Linear	Langmuir	Freundlich
Latossolo Vermelho	$AIC_C$	-44	-62	-54
	$\Delta AIC_C$	18	0	9
Latossolo Amarelo	$AIC_C$	-44	-63	-58
	$\Delta AIC_C$	18	0	5
Nitossolo Bruno	$AIC_C$	-42	-50	-75
	$\Delta AIC_C$	33	25	0
Argissolo	$AIC_C$	-46	-49	-52
	$\Delta AIC_C$	7	3	0

## VI. CONCLUSÕES:

O presente estudo permitiu evidenciar importantes características de sorção dos solos brasileiros estudados. O ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais, avaliado com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ); revelou que, embora empíricos, tanto o modelo cinético de Freundlich quanto o de Langmuir descrevem de forma satisfatória os dados experimentais, apresentando valores de  $R^2$  superiores a 0,9, enquanto o modelo de partição constante não foi adequado à descrição dos dados de sorção. Já a análise multimodelo, realizada em função  $AIC_C$ , evidenciou que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou à curva de sorção do U no Latossolo Vermelho e Latossolo Amarelo, enquanto o modelo de Freundlich se ajustou melhor ao Nitossolo Bruno e ao Argissolo.

Este estudo também confirmou o papel do estado de oxidação na sorção do urânio em solos; uma vez que os valores de Kd obtidos com a lixívia sulfúrica proveniente da rocha fosfática, contendo  $U^{+4}$  e  $U^{+6}$ , foram geralmente superiores, aos valores máximos de Kd obtidos com a solução de referência (contendo somente  $U^{+6}$ ): 15,9 mL/g e 6,4 mL/g para o Nitossolo Bruno, 4,2 mL/g e 4,0 mL/g para o Latossolo Amarelo, 3,8 mL/g e 3,9 mL/g para o Argissolo e 17,6 mL/g e 3,6 mL/g para o Latossolo Vermelho, respectivamente para a lixívia sulfúrica e a solução de referência. Este comportamento foi em parte explicado em função do estado de oxidação do urânio, visto que +6 é sua forma mais solúvel, e consequentemente com maior mobilidade, enquanto no estado de oxidação +4 o urânio é praticamente insolúvel.

Este estudo permitiu ainda evidenciar o papel da matéria orgânica e da magnetita na sorção do urânio em solos altamente intemperizados. O Nitossolo, entre os solos estudados foi o que apresentou maior capacidade de sorção do U, quando comparado aos outros solos. Este solo foi o que apresentou maior teor de matéria orgânica, sendo esta a maior diferença observada entre os solos estudados, o que confirma a afinidade deste elemento por compostos orgânicos, já reportados na literatura. Por outro lado, a presença da magnetita no Latossolo Vermelho, aparentemente, influenciou as condições redox e reduziu o U(VI) na lixívia sulfúrica, refletindo no elevado valor de Kd na lixívia, quando comparado ao valor observado com a solução de referência.

Os valores de kd reportados no presente estudo diferem dos valores recomendados pela United States Environmental Protection Agency (20 mL/g para solos com  $pH < 5$ ), portanto devem ser considerados como valores de referência para solos altamente

intemperizados, pois referem-se às condições pedoambientais brasileiras. Os valores de  $K_d$  obtidos com a lixívia sulfúrica, devem ser utilizados em modelos de avaliação de risco para as condições ambientais da região da jazida de Itataia, na ausência de valores obtidos *in situ*, uma vez que as classes de solos estudadas representam a região.

Os baixos valores de  $K_d$  obtidos neste estudo permitiram avaliar a elevada vulnerabilidade de solos altamente intemperizados à contaminação do urânio. Portanto, fica evidente a necessidade de se gerar valores de parâmetros regionais para subsidiar a radioproteção ambiental em mineradoras e depósitos de rejeitos que resultem na contaminação dos solos altamente intemperizados com urânio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ABRAM, T.; ION, S. Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science. **Energy Policy**, v. 36, n. 12, p. 4323-4330, 2008.

ADAMANTIADES, A.; KESSIDES, I. Nuclear power for sustainable development: current status and future prospects. **Energy Policy**, v. 37, n. 12, p. 5149-5166, 2009.

ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O.A. Óxidos de Ferro e de Alumínio e a Mineralogia da Fração Argila Deferrificada se Latossolos Ácricos. **Sci. agric.**, vol.52, no.3, p. 416-421, 1995.

ALLEONI, L. R. F. et al. Química de Solos Altamente Intemperizados. In: MELO, V. D. F. e ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo**. SBCS, Viçosa, v.II, 2009a.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V. D.; ROCHA, W. S. D. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. D. F. e ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo**. SBCS, Viçosa, v.II, 2009b. p.70-129.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Blackie Academic & Professional, 1995.

ANDERSON, D. R. **Model Based Inference in the Life Sciences: A Primer on Evidence**. Springer New York, 2007.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, v. 39, n. 1, p. 15-22, 1988.

BASTOS, M. B. R. **Determinação de urânio IV em soluções clorídricas de colunas de enriquecimento por espectrometria com injeção em fluxo**. 1988. 113 (Mestre). Departamento de Química, PUC/RJ, Rio de Janeiro.

BEDNAR, A. J. et al. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. **Chemosphere**, v. 70, p. 237-247, 2007.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 1-18, 9/1/ 2004. ISSN 0021-9797.

BONOTTO, D. M.; SILVEIRA, E. G. **Geoquímica do Urânio Aplicada a Águas Minerais**. São Paulo: UNESP, 2006

BURNHAM, K.; ANDERSON, D.; HUYVAERT, K. AIC model selection and multimodel inference in behavioral ecology: some background, observations, and comparisons. **Behavioral Ecology and Sociobiology**, v. 65, n. 1, p. 23-35, 2011/01/01 2011.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. **Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach**. Springer, 2002.

CHESWORTH, W. **Encyclopedia of Soil Science**. Springer, 2008.

COSTA, A. C. S. D.; BIGHAM, J. M. Óxidos de Ferro. In: MELO, V. D. F. e ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e Mineraologia do Solo**. Viçosa - MG: SBCS, v.I - Conceitos Básicos, 2009. cap. VIII,

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determination of the distribution coefficient (Kd) of benzo(a)pyrene in soil using sorption isotherms. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 657-661, 2006.

DAVIES, P. Chemistry of Colloids. Bristol, 2002. Disponível em: < <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/pdavies/> >. Acesso em: August 15th.

DEUTCH, J.; KADAK, K.; MONIZ, P. M. et al., 2009, **Update of the MIT 2003 Future of Nuclear Power**. MIT energy initiative, 2009.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Solos/Embrapa Informática Agropecuária/Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999.

ECHEVARRIA, G.; SHEPPARD, M. I.; MOREL, J. L. Effect of pH on the sorption of uranium in solis. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 53, p. 257-264, 2001.

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v. V.74, p. p.41-62, 2001.

FREIRE, C. B. **Estudo de sorção de cézio e estrôncio em argilas nacionais para sua utilização como barreira em repositórios de rejeitos radioativos**. 2007. 122 (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minérios e Materiais, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte.



FUKUMA, H. T. **Distribuição de radionuclídeos naturais nos produtos obtidos na fabricação de ácido fosfórico a partir da rocha fosfática de Itataia - Ceará** 1999. 148 (Mestre). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

GAVRILESCU, M.; PAVEL, L. V.; CRETESCU, I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 475-510, 2009.

GIASSON, E. Introdução ao estudo dos solos. In: CASTILHOS, D. D.; MEURER, E. J., *et al* (Ed.). **Fundamentos de Química do solo**. Porto Alegre, 2004. cap. 1, p.10-33.

HURVICH, C.; TSAI, C.-L. Autoregressive Model Selection in Small Samples Using a Bias-Corrected Version of AIC. In: BOZDOGAN, H.; SCLOVE, S. L., *et al* (Ed.). **Proceedings of the First US/Japan Conference on the Frontiers of Statistical Modeling: An Informational Approach**: Springer Netherlands, 1994. cap. 9, p.137-157.

INDA JUNIOR, A. V.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C. Composição da fase sólida mineral do solo. In: CASTILHOS, D. D.; MEURER, E. J., *et al* (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2<sup>a</sup>. Porto Alegre, 2004. cap. 2, p.36-71.

Indústrias Nucleares do BRASIL, Disponível em: < <http://www.inb.gov.br/> >. Acesso em: 15/05/2014.

Indústrias Nucleares do BRASIL, Reservas - Brasil e Mundo. Disponível em: < [http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna.aspx?secao\\_id=48](http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna.aspx?secao_id=48) >. Acesso em: 22/02/2015.

JARBAS, T. et al. Argissolo. 2010. Disponível em: < [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/bioma\\_caatinga/arvore/CONT000g5twggzi02wx5ok01edq5sp172540.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/bioma_caatinga/arvore/CONT000g5twggzi02wx5ok01edq5sp172540.html) >. Acesso em: 12 de setembro de 2014.

JUNIOR, A. P. et al. **Uranium and thorium determination in Santa Quitéria Liquor By ICP-OES analysis**. International Nuclear Atlantic Conference. Rio de Janeiro 2009.

JUO, A. S. R.; FRANZLUEBBERS, K. **Tropical Soils: Properties and Management for Sustainable Agriculture**. Oxford University Press, 2003. 304

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Óxidos de Alumínio, Silício, Manganês e Titânio. In: MELO, V. D. F. e ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: SBCS, v.I - Conceitos Básicos, 2009. cap. IX,

LATTA, D. E. et al. Influence of Magnetite Stoichiometry on UVI Reduction. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 2, p. 778-786, 2012/01/17 2011.

LEPSCH, I. F. **Formação e Conservação dos Solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2002.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford University Press, 1994.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th. McGraw Hill, 1993.

MEIER, P. J. et al. US electric industry response to carbon constraint: a life-cycle assessment of supply side alternatives. **Energy Policy**, v. 33, n. 9, p. 1099-1108, 6// 2005.

MELO, V. D. F.; WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. In: MELLO, V. D. F. e ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: SBCS, v.I - Conceitos Básicos, 2009. cap. VII,

MENGEL, K. et al. **Principles of Plant Nutrition**. Springer Netherlands, 2001.

MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de Sorção em Solos. In: CASTILHOS, D. D.; MEURER, E. J., et al (Ed.). **Fundamentos da Química do Solo**. Porto Alegre, 2004. p.132-176.

MORERA, M. T. et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 2, p. 135-144, 7// 2001..

MOUTA, E. R. **Adsorção e coeficientes de distribuição de selênio em solos do Estado de São Paulo**. 2007. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Universidade Estadual Paulista.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo da adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 251 (Mestrado). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro

PIRES DO RIO, M. A.; GODOY, J. M. Determinação espectrofotométrica de tório com arsenazo III em amostras ambientais. **Química Nova**, v. 9, n. 1, p. 98-101, 1986.

**Plano Nacional de Energia 2030.** ENERGIA, M. D. M. E. Brasília 2007.

POETER, E.; ANDERSON, D. Multimodel Ranking and Inference in Ground Water Modeling. **Ground Water**, v. 43, n. 4, p. 597-605, 2005.

PRADO, H. **Solos do Brasil**. 3. Piracicaba: USP, 2003.

QAFOKU, N. P. et al. Variable Charge Soils: Their Mineralogy, Chemistry and Management. In: (Ed.). **Advances in Agronomy**: Academic Press, v. Volume 84, 2004. p.159-215.

RESENDE, M. et al. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. UFLA, 2007.

RIBEIRO, V. A. L. et al. Extração líquido-líquido de urânio(VI) do colofanito de Itaitia (Santa Quitéria, Ceará) por extratantes orgânicos em presença de ácido fosfórico. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2159-2164, 2008.

RICHARDS, S. A. TESTING ECOLOGICAL THEORY USING THE INFORMATION-THEORETIC APPROACH: EXAMPLES AND CAUTIONARY RESULTS. **Ecology**, v. 86, n. 10, p. 2805-2814, 2005/10/01 2005.

ROY, W. R. et al. **Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. Office of Solid Waste and Emergenc Response, 1992.

SANTOS, G. H.; ZARONI, M. J.; ALMEIDA, E. P. C. Latossolo Amarelo. p. 12 de setembro de 2014, Disponível em: <  
[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos\\_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r58asu5l.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r58asu5l.html)>. Acesso em: 2014.

Embrapa Solos. Nitossolos brunos. Disponível em: <  
[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos\\_tropicais/arvore/CONT000gn362ja002wx5ok0liq1mqr7yo58g.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000gn362ja002wx5ok0liq1mqr7yo58g.html)>. Acesso em: 12 de setembro de 2014.

SANTOS, H. G. et al. O novo mapa de solos do Brasil: legenda atualizada Documentos 130. **Rio de Janeiro: Embrapa Solos**, 2011.

SANTOS, H. G.; ZARONI, M. J.; CLEMENTE, E. P. Latossolos Vermelhos. Disponível em: <  
[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos\\_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r9rz3uhk.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r9rz3uhk.html)> em 20/03/2014 >. Acesso em: 12 de setembro de 2014.

SANTOS, R. L. P. et al. **The importance of nuclear energy for the expansion of Brazil's electricity grid.** *Energy Policy*. Rio de Janeiro. 60: 284-289 p. 2013.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. D. O.; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida orgânica do solo. In: CASTILHOS, D. D.; MEURER, E. J., *et al* (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2<sup>a</sup>. Porto Alegre, 2004. cap. 3, p.73-93.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 99 (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 (Doutorado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SOBRINHO, G. A. N. **Estudo da sorção e da contribuição da troca iônica na dinâmica do <sup>137</sup>Cs em solos altamente intemperizados**. 2014. 88 (Mestrado). Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro.

SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E. Latossolos. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01\\_96\\_10112005101956.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_96_10112005101956.html)>. Acesso em: 20 de abril de 2014.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. Elsevier Science, 2003.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. Oxford University Press, USA, 2008.

SYMONDS, M. E.; MOUSSALLI, A. A brief guide to model selection, multimodel inference and model averaging in behavioural ecology using Akaike's information criterion. **Behavioral Ecology and Sociobiology**, v. 65, n. 1, p. 13-21, 2011/01/01 2011.

TAN, K. H. **Principles of Soil Chemistry, Third Edition**. 3rd. Taylor & Francis, 1998.

Taylor & Francis. **Principles of Soil Chemistry, Fourth Edition**, 2011.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. Oficina de Textos, 2003.

TWINING, J. R. **Tropical Radioecology**. Elsevier, 2012.

VAN RAIJ, B. **Avaliacao Da Fertilidade Do Solo**. Instituto da Potassa & Fosfato, 1981.

VANDENHOVE, H. et al. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 587-595, 2007.

WASSERMAN, M. A. et al. Soil to plant transfer of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  in Ferralsol, Nitisol and Acrisol. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, n. 3, p. 546-553, 3// 2008

WEBMINERAL. Disponível em: < <http://webmineral.com/> >. Acesso em: 13/06/2014.

XIAOLONG, L. et al. Adsorption and desorption of uranium (VI) in aerated zone soil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 115, p. 143-150, 2013.

YAMAGUCHI, N.; KAWASAKI, A.; IIYAMA, I. Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long-term application of phosphate fertilizers. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 1383-1390, 2009.

YERIMA, B. P. K.; VAN RANST, E. **Introduction to Soil Science: Soils of the Tropics**. Trafford Publishing, 2005.

## ANEXO A: Resultados da Fluorescência de Raio-X das amostras de solo em pastilhas:

Latossolo Vermelho

### Measurement Condition

-----  
Instrument : 800HS2    Atmosphere : Vac.    Collimator : 10 (mm)    Spin : No  
-----

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Ti-U	Rh 50	15-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	39
Na-Sc	Rh 15	163-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 100	40

### Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
SiO2	41.300 %	( 0.106)	Quan-FP	SiKa	9.3537
Al2O3	32.291 %	( 0.113)	Quan-FP	AlKa	5.0606
Fe2O3	22.276 %	( 0.037)	Quan-FP	FeKa	233.3494
TiO2	3.759 %	( 0.027)	Quan-FP	TiKa	14.0166
SO3	0.132 %	( 0.006)	Quan-FP	S Ka	0.0659
MnO	0.069 %	( 0.005)	Quan-FP	MnKa	0.6335
CuO	0.044 %	( 0.003)	Quan-FP	CuKa	0.5919
P2O5	0.042 %	( 0.013)	Quan-FP	P Ka	0.0112
ZrO2	0.041 %	( 0.001)	Quan-FP	ZrKa	2.5477
Cr2O3	0.030 %	( 0.005)	Quan-FP	CrKa	0.2165
Nb2O5	0.007 %	( 0.001)	Quan-FP	NbKa	0.4493
PbO	0.005 %	( 0.003)	Quan-FP	PbLb1	0.0721
MoO3	0.004 %	( 0.001)	Quan-FP	MoKa	0.2749

Latossolo Amarelo

Measurement Condition

-----  
Instrument : 800HS2    Atmosphere : Vac.    Collimator : 10 (mm)    Spin : No  
-----

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Ti-U	Rh 50	18-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	40
Na-Sc	Rh 15	241-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 100	41

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
SiO2	64.961 %	( 0.098)	Quan-FP	SiKa	17.9538
Al2O3	25.881 %	( 0.076)	Quan-FP	AlKa	5.0162
Fe2O3	6.768 %	( 0.017)	Quan-FP	FeKa	85.9241
TiO2	1.575 %	( 0.017)	Quan-FP	TiKa	5.6385
K2O	0.385 %	( 0.007)	Quan-FP	K Ka	0.2385
SO3	0.200 %	( 0.006)	Quan-FP	S Ka	0.0997
CaO	0.088 %	( 0.003)	Quan-FP	CaKa	0.0693
MnO	0.079 %	( 0.003)	Quan-FP	MnKa	0.8355
ZrO2	0.042 %	( 0.001)	Quan-FP	ZrKa	4.6055
CuO	0.015 %	( 0.001)	Quan-FP	CuKa	0.3568
ZnO	0.007 %	( 0.001)	Quan-FP	ZnKa	0.1991

Argissolo

Measurement Condition

Instrument : 800HS2    Atmosphere : Vac.    Collimator : 10(mm)    Spin : No

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Ti-U	Rh 50	20-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	41
Na-Sc	Rh 15	248-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 99	38

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
SiO2	67.856 %	( 0.098)	Quan-FP	SiKa	19.2510
Al2O3	24.179 %	( 0.072)	Quan-FP	AlKa	4.7674
Fe2O3	4.445 %	( 0.013)	Quan-FP	FeKa	57.2676
K2O	1.485 %	( 0.011)	Quan-FP	K Ka	0.9091
MgO	0.877 %	( 0.031)	Quan-FP	MgKa	0.0955
TiO2	0.608 %	( 0.011)	Quan-FP	TiKa	2.0925
SO3	0.200 %	( 0.006)	Quan-FP	S Ka	0.0999
CaO	0.191 %	( 0.005)	Quan-FP	CaKa	0.1449
MnO	0.083 %	( 0.003)	Quan-FP	MnKa	0.8789
ZrO2	0.022 %	( 0.001)	Quan-FP	ZrKa	2.7288
Cr2O3	0.018 %	( 0.004)	Quan-FP	CrKa	0.1291
CuO	0.016 %	( 0.001)	Quan-FP	CuKa	0.4196
ZnO	0.009 %	( 0.001)	Quan-FP	ZnKa	0.2967
Rb2O	0.006 %	( 0.000)	Quan-FP	RbKa	0.6592
SrO	0.004 %	( 0.000)	Quan-FP	SrKa	0.4608



Sample : Nitossolo Bruno

Measurement Condition

Instrument : 800HS2 Atmosphere : Vac. Collimator : 10(mm) Spin : No

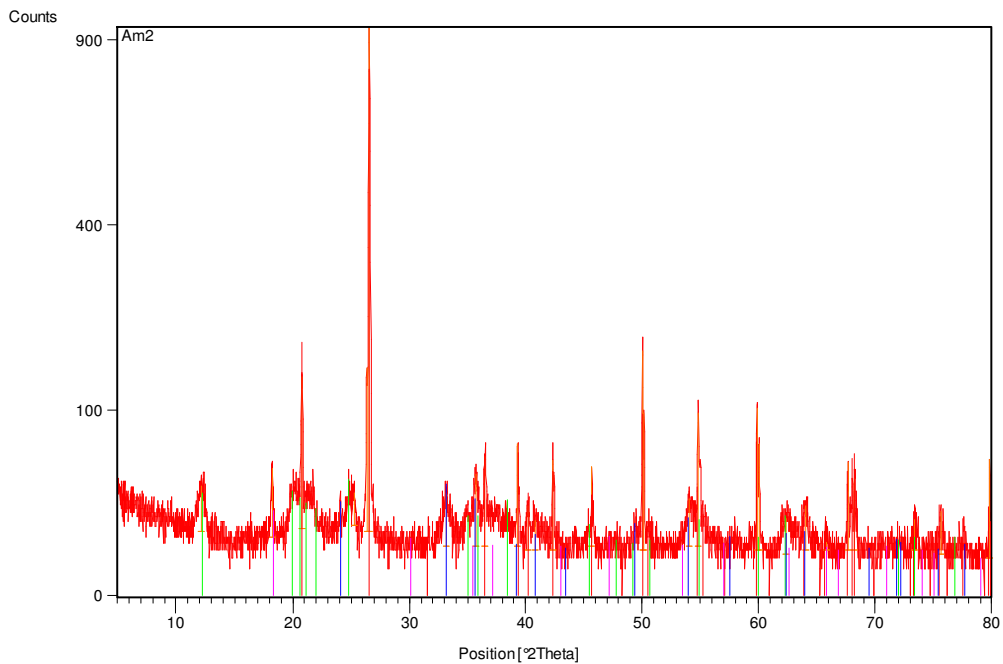
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Ti-U	Rh 50	17-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	40
Na-Sc	Rh 15	157-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 100	40

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
C	33.990 %	( 5.668)	Quan-FP	C Ka	0.0109
SiO2	28.364 %	( 0.070)	Quan-FP	SiKa	10.5012
Al2O3	20.972 %	( 0.075)	Quan-FP	AlKa	5.0638
Fe2O3	12.430 %	( 0.020)	Quan-FP	FeKa	227.5180
TiO2	2.991 %	( 0.017)	Quan-FP	TiKa	18.6231
MgO	0.611 %	( 0.030)	Quan-FP	MgKa	0.0791
MnO	0.139 %	( 0.003)	Quan-FP	MnKa	2.2023
K2O	0.106 %	( 0.004)	Quan-FP	K Ka	0.1122
P2O5	0.102 %	( 0.009)	Quan-FP	P Ka	0.0452
SO3	0.099 %	( 0.004)	Quan-FP	S Ka	0.0828
CaO	0.086 %	( 0.003)	Quan-FP	CaKa	0.1160
Cr2O3	0.040 %	( 0.003)	Quan-FP	CrKa	0.4823
CuO	0.028 %	( 0.001)	Quan-FP	CuKa	0.7224
ZrO2	0.026 %	( 0.001)	Quan-FP	ZrKa	3.0616
ZnO	0.008 %	( 0.001)	Quan-FP	ZnKa	0.2433
Nb2O5	0.004 %	( 0.000)	Quan-FP	NbKa	0.4314
Rb2O	0.003 %	( 0.000)	Quan-FP	RbKa	0.2571
Y2O3	0.002 %	( 0.000)	Quan-FP	Y Ka	0.2107
SrO	0.002 %	( 0.000)	Quan-FP	SrKa	0.1811

## ANEXO B: Espectro de Difração de Raio-X das amostras de solo:

### *Amostra: Latossolo Vermelho*

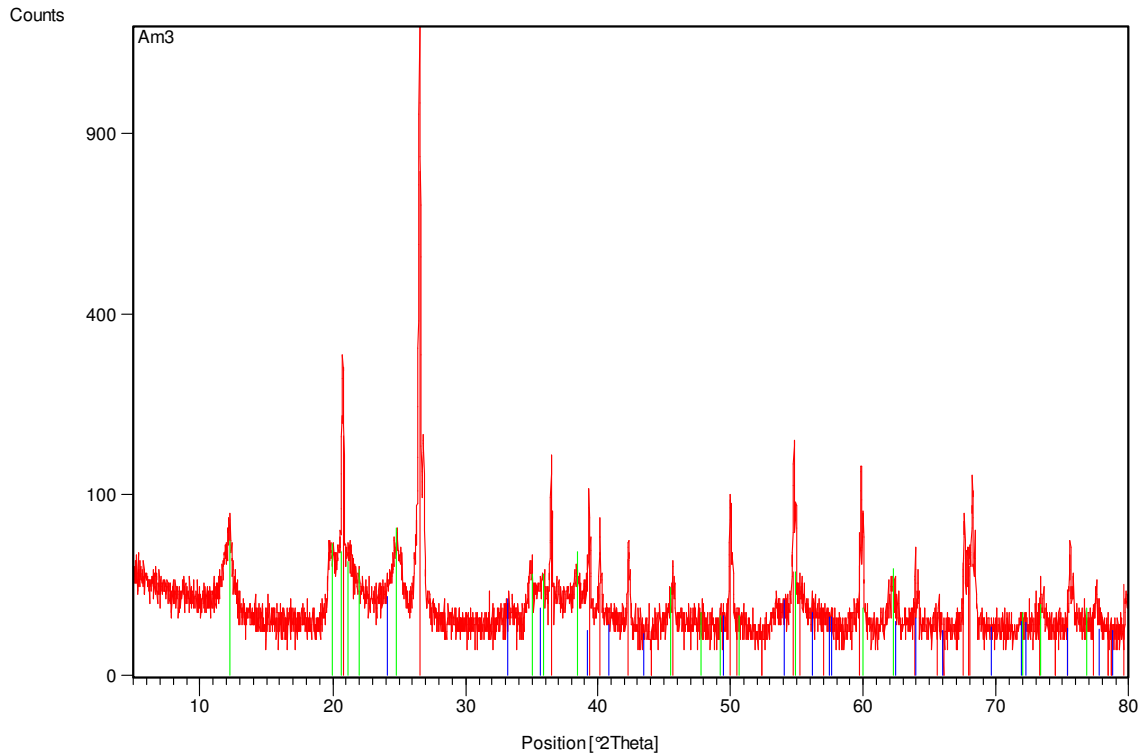


### ***Pattern List:***

	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
	01-083-0539	Quartz	Si O <sub>2</sub>
	00-001-0527	Kaolinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( O H ) <sub>4</sub>
	01-074-1910	Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	00-024-0072	Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Conclusão:** O espectro de difração apresenta uma mistura de Quartzo(predominante), Caulinita, Hematita e Presença de Magnetita ( a amostra responde a campo magnético)

### ***Amostra: Latossolo Amarelo***

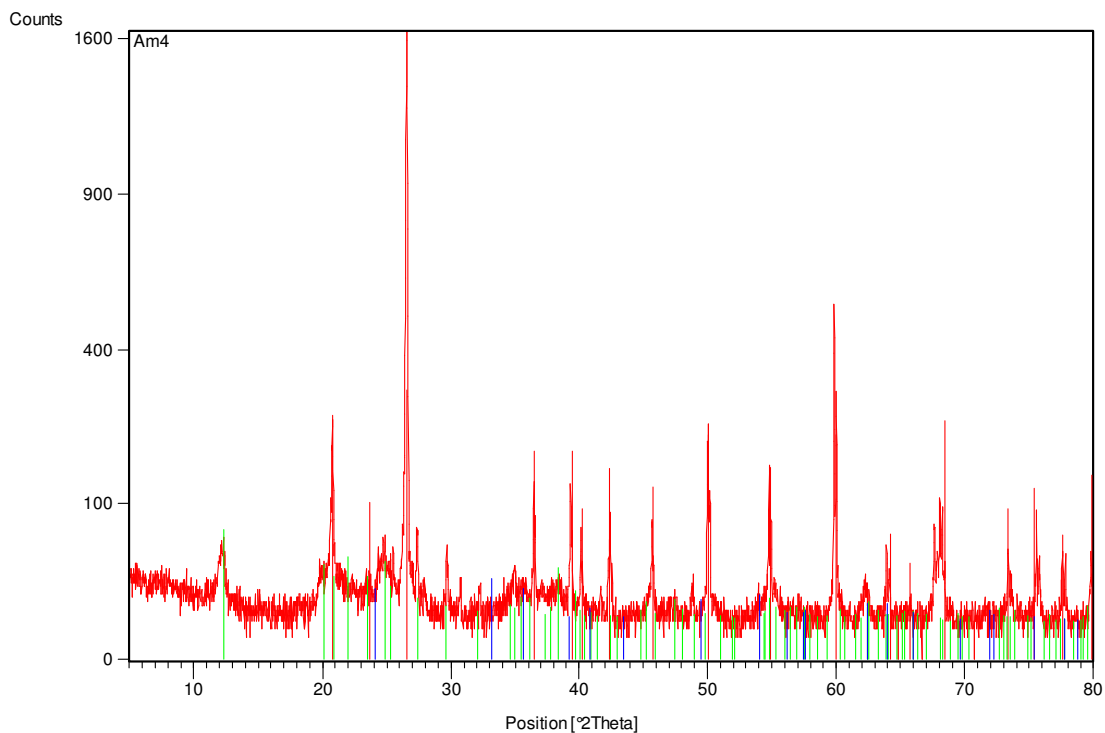


### ***Pattern List***

	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
	01-089-8936	Quartz $\alpha$ -alpha	Si O <sub>2</sub>
	00-001-0527	Kaolinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( OH ) <sub>4</sub>
	00-033-0664	Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Conclusão:** O espectro de difração corresponde a uma mistura de Quartzo(predominante), Caulinita, provável presença de pequena quantidade de Hematita.

**Amostra: Argissolo**

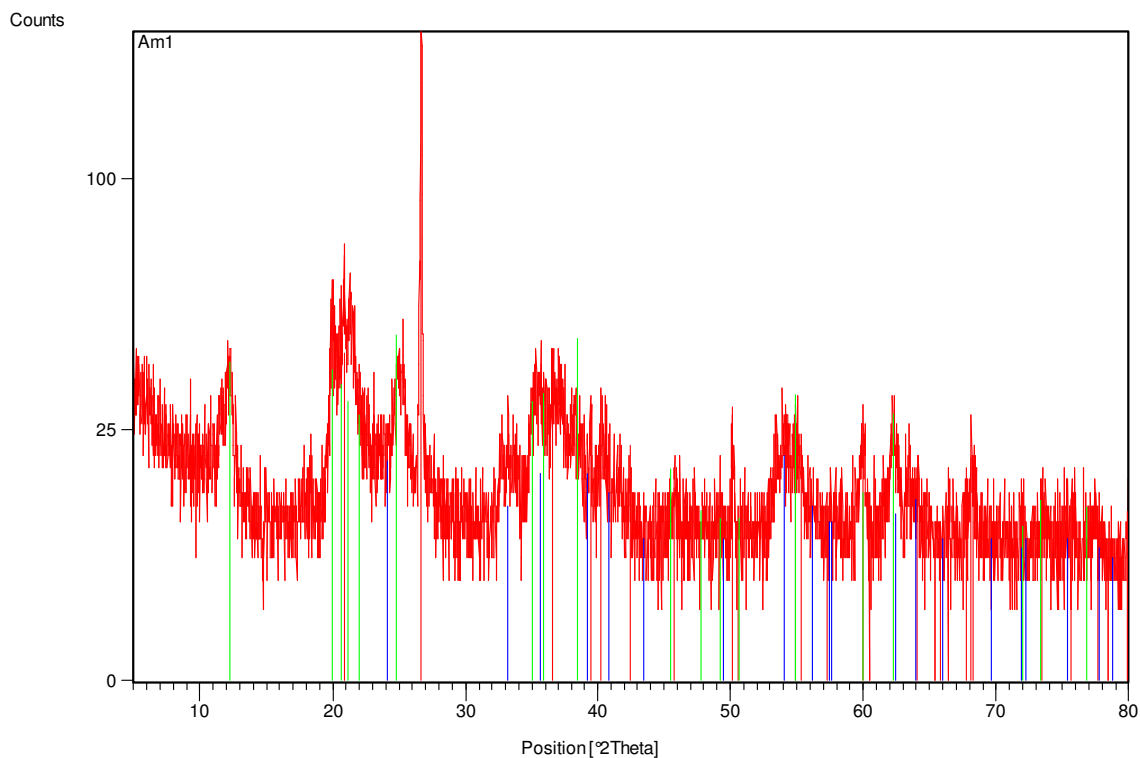


**Pattern List:**

	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
	00-003-0419	Quartz	Si O <sub>2</sub>
	01-075-0938	Kaolinite 2\ITM\RG	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( O H ) <sub>4</sub>
	00-033-0664	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Conclusão:** O espectro de difração corresponde a uma mistura de Quartzo (predominante), Caulinita, provável presença de pequena quantidade de Hematita

**Amostra: Nitossolo Bruno**



**Pattern List:**

	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
	00-046-1045	Quartz, syn	Si O <sub>2</sub>
	00-033-0664	Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	00-001-0527	Kaolinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( O H ) <sub>4</sub>

**Conclusão:** O espectro de difração corresponde a uma mistura de Quartzo (predominante), Caulinita, Hematita, Matéria Orgânica

## ANEXO C: Resultados da Fluorescência de Raio-X para lixívia sulfúrica da jazida de Itataia:

### Measurement Condition

Instrument : 800HS2    Atmosphere : He    Collimator : 10(mm)    Spin : No

Analyte                      TG kV    uA              FI    Acq.(keV)    Anal.(keV)  
Time(sec)              DT(%)

Ti-U                      Rh 50    20-Auto    ----    0 - 40              0.0 - 40.0

Live -    100    41

Quantitative Result

Analyte                      Result                      Std.Dev.    Proc.-Calc.    Line  
Int.(cps/uA)

====[No. 1 Layer]====< Layer1

>=====

Layer1                      5.000 um                      (-----) Fix                      -----

C3H6                      100.000 %                      (-----) Fix                      -----

====[No. 2 Layer]====< Base

>=====

P                      76.682 %                      ( 0.345) Quan-FP                      P Ka

28.2197

Fe                      15.710 %                      ( 0.056) Quan-FP                      FeKa

40.6993

S                      3.493 %                      ( 0.148) Quan-FP                      S Ka

1.0993

Ca                      1.476 %                      ( 0.069) Quan-FP                      CaKa

0.6435

U                      1.173 %                      ( 0.010) Quan-FP                      U La

11.5025

Mn                      0.662 %                      ( 0.019) Quan-FP                      MnKa

1.3236

Ti                      0.380 %                      ( 0.029) Quan-FP                      TiKa

0.3434

Y                      0.123 %                      ( 0.004) Quan-FP                      Y Ka

1.9522

Th                      0.110 %                      ( 0.006) Quan-FP                      ThLa

0.9296

Sr                      0.085 %                      ( 0.004) Quan-FP                      SrKa

1.2153

Zn                      0.061 %                      ( 0.007) Quan-FP                      ZnKa

0.2775

Cu                      0.045 %                      ( 0.009) Quan-FP                      CuKa

0.1666