



**Determinação de urânio e tório nos resíduos NTC (Carbeto de Nióbio e Tântalo)
do processo de concentração da cassiterita brasileira.**

Bruno Seixas Bastos

Projeto Final de Curso

Orientador:

Prof. Dr. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha

Coorientadores:

Dra. Rosilda M G Lima

Prof. Dr. Su Jian

Julho/2017

Determinação de urânio e tório nos resíduos NTC (Carbeto de Nióbio e Tântalo) do processo de concentração da cassiterita brasileira

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Química Industrial.

Aprovado por:

Ysrael Marrero Vera D. Sc.

Júlio Carlos Afonso D. Sc.

Marcelo Mendes Viana, D. Sc

Orientado por:

Oswaldo Galvão Caldas da Cunha, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho/2017

Seixas Bastos, Bruno.

Determinação de urânio e tório nos resíduos NTC (Carbeto de Nióbio e Tântalo) do processo de concentração da cassiterita brasileira, 45 p.; il

(Projeto Final de Curso) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientador:

Oswaldo Galvão Caldas da Cunha

1. Espectrofotometria. 2. Tório. 3.Urânio. 4. Fusão Alcalina 5.Projeto Final de Curso.

(Graduação - UFRJ/EQ). 6. Oswaldo Galvão Caldas da Cunha 7.Rosilda Lima 8.Su Jian.

I. Determinação de urânio e tório nos resíduos NTC do processo de concentração da cassiterita proveniente da mina de Pitinga

Muitos dos fracassos desta vida estão concentrados nas pessoas que desistiram por não saberem que estavam muito perto da linha de chegada.”

Thomas Edison

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

Marie Curie

Dedico esse trabalho aos meus pais Angélica Seixas Bastos e Miguel Ângelo Valle Bastos, que jamais deixaram de incentivar, por menor que fosse a contribuição. Que sempre souberam que a única forma de conhecer é descobrir, e que fazer descobrir é a única forma de ensinar.

AGRADECIMENTOS

Bruno Seixas Bastos

Ao meu orientador professor Dr. Osvaldo, que acreditou no meu projeto.

Ao professor Dr. Su Jian pela sua coorientação e por tão gentilmente ceder seu laboratório.

A minha coorientadora Dra. Rosilda Lima por ter me guiado e me incentivado tanto neste projeto.

Aos pesquisadores Professor Dr. Ademir Xavier da Silva (PEN/COPPE) e José Luis Mantovano (IEN/CNEN) pelas ajudas nas análises necessárias para o sucesso deste projeto.

Aos demais professores da Escola de Química, agradeço não só pela excelência com que passaram seus conhecimentos, mas também pela experiência prática que agregaram à minha formação.

Aos meus colegas de Escola de Química, agradeço por terem entrado na minha vida.

Aos meus irmãos, agradeço por todo o apoio dado, vocês também são pedras fundamentais na minha formação.

Agradeço a minha noiva Ana Caroline, que sempre, mesmo nos momentos mais difíceis, sempre esteve ao meu lado, me apoiando e sendo o meu porto seguro

Aos meus avôs, Miguel Antunes e Odaléa (in memoriam), por serem os pilares de experiência de vida nos quais eu me apoio. “Se cheguei até aqui, foi porque me apoiei no ombro de gigantes” (Isaac Newton).

Agradeço a meus pais o empenho e o incansável incentivo.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para essa conquista. Muito obrigado.

Resumo de Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Química Industrial.

**Determinação de urânio e tório nos resíduos NTC (Carbeto de Nióbio e Tântalo)
do processo de concentração da cassiterita brasileira**

Bruno Seixas Bastos

Julho, 2017

Orientador: Prof. Dr Osvaldo Galvão Caldas da Cunha

Coorientadora: Dra Rosilda Lima

Coorientador: Prof. Dr. Su Jian

Este trabalho descreve a caracterização radioquímica de um resíduo denominado NTC (Carbeto de nióbio e tântalo) oriundo do processo de separação e concentração da cassiterita. O objetivo foi pesquisar uma rota de solubilização total do resíduo, e a determinação de U e Th presentes.

A princípio foi feita uma análise por fluorescência de raio-x com o objetivo de determinar a composição química do resíduo, e a partir desses resultados, selecionar o melhor processo de abertura do minério. A escolha do processo de abertura do resíduo recaiu sobre a fusão alcalina seguida de lixiviação por ácido sulfúrico, e a solução assim obtida foi utilizada para a determinação analítica quantitativa de U e Th totais presentes. Urânio e tório foram determinados por métodos espectrofotométricos usando diferentes agentes cromóforos. Metais presentes com diferentes concentrações foram adicionados a uma solução padronizada de U e Th para Estudos de interferências. A determinação foi feita por comparação via curva de calibração preparada sob as mesmas condições das amostras, o urânio foi lido em 530nm e tório em 665nm. As metodologias escolhidas foram corroboradas por comparações com padrões certificados pelo NIST. Os resultados obtidos por espectrofotometria foram comparados aos obtidos por fluorescência de raios X com reflexão total – TXRF, apresentando excelente correlação. Por fim a metodologia se mostrou eficiente para a determinação do U e Th apresentando um baixo custo e com grande rapidez.

Abstract

This work describes a radiochemical characterization of a residue called NTC (Niobium and Tantalum Carbide) from the cassiterite separation and concentration process. The objective is to investigate a route to the total digestion of the residue, and a determination of U and Th present. The first part was an x-ray fluorescence analysis with the objective of determining the chemical composition of the residue, and from the results, select the best ore dissolution process. The choice fell on the alkaline fusion followed by a dissolution process with sulfuric acid, and the solution thus obtained, used for the quantitative determination of U and Th. Uranium and thorium were determined by spectrophotometric methods using different chromophores agents. Different Metals concentrations were added to a standardized solution of U and Th for interference studies. Determination was made by comparison through the calibration curve prepared under the absorbance measurement of the samples; uranium was read at 530 nm and thorium at 665 nm. The results obtained by spectrophotometry were compared to those obtained by Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF), showing an excellent comparison of results. Finally, the methodology showed great efficiency to determine these elements and presented a low cost allied to a fast methodology.

Sumário

1- Introdução	10
1.2 – Objetivo.....	11
1.3 – Organização	12
2- Revisão Bibliográfica	12
2.1 - Urânio	12
2.1.1 - Propriedades físicas, químicas e radiológicas.....	12
2.1.2 - Ocorrência	13
2.1.3 Aplicações	13
2.2 - Tório	14
2.2.1 - Propriedades físicas, químicas e radiológicas.....	14
2.2.2 - Ocorrência	14
2.2.3 - Aplicações	15
2.3 - Determinação da concentração de urânio e tório em diferentes matrizes	15
2.3.1 - Arsenazo III.....	18
2.3.1 - PAR(4-(2-pyridylazo)resorcinol)	20
2.4 – Fusão Alcalina.....	21
3- Método Experimental	22
3.1 - Resíduos da planta de processamento da cassiterita	22
3.2 - Fusão alcalina	27
3.3 - Lixiviação ácida.....	29
3.3.1 - Procedimento de determinação do tório	29
3.5 - Determinação do Urânio	30
3.5.1 - Procedimento de extração do urânio	31
3.5.2 - Procedimento de determinação do urânio.....	31
3.6 - Determinações complementares	32
3.6.1 - Radionuclídeos e atividade.....	32
3.6.2 - Procedimento para medição de atividade	35
3.6.3 - Procedimento para medição de outros radionuclídeos presentes na amostra	36
4- Resultados e discussão.....	36
4.1- Outros radionuclídeos	37
4.2 - Estudo de interferentes e validação do método.....	39
4.3 - Valores de U e Th encontrados no resíduo	40
4.4 Comparação com outros métodos analíticos	41
5 - Conclusão.....	42
6 - Referências Bibliográficas	43

Índice de figuras

Figura 1 – Estrutura do Arsenazo III.....	19
Figura 2 – Estrutura do PAR.....	20
Figura 3 – Fluxograma de separação e purificação da cassiterita.....	23
Figura 4 – Equipamento de Fluorescência de Raios-X Shimatsu EDX 800 HS.....	24
Figura 5 – Mistura escória + NaOH pré e pós fusão alcalina.....	27
Figura 6 – Filtrado e massa de hidróxido fusionada.....	28
Figura 7 – Escória totalmente aberta após a lixiviação ácida.....	29
Figura 8 – Curva de calibração Th x arsenazo III.....	30
Figura 9 – Curva de calibração U x TOPO/ciclohexano.....	31
Figura 10 – Espectrofotômetro UV/VIS, Modelo Cary 60, marca Agilent.....	32
Figura 11 – Série de decaimento do ²³⁸ U.....	33
Figura 12 – Série de decaimento do ²³⁵ U.....	33
Figura 13 – Série de decaimento do ²³² Th.....	34
Figura 14 – Medidor de atividade Thermo Scientific e detector HPGe GC 3020, Camberra.....	35
Figura 15 – Espectro obtido pelo espectrômetro com detector de HPGe GC3020, Camberra.....	37
Figura 16 - Níveis de dispensa para os radionuclídeos encontrados na amostra.....	39
Figura 17 - Equipamento de TXRF s2 PICOFOX do Instituto Nacional de Tecnologia.....	41

Índice de tabelas

Tabela 1- Varredura por FRX da escória NTC.....	25
Tabela 2 – Elementos encontrados na análise por FRX.....	28
Tabela 3 – Resultados da medição de atividade.....	36
Tabela 4 – Doses regulamentas pela CNEN.....	37
Tabela 5 – Resultados das análises dos radionuclídeos em Bq/g.....	38
Tabela 6 – Estudo da interferência de Zircônio na determinação de Urânio.....	40
Tabela 7 – Valores para U e Th encontrados para o resíduo NTC.....	40
Tabela 8 –Valores de U e Th convertidos para Bq/g.....	41
Tabela 9 — Comparação dos resultados encontrados no trabalho, com os resultados encontrados pelo aparelho S2 PICOFOX.....	42

1- Introdução

A cassiterita é o principal minério de extração do estanho metálico no Brasil. O processo de produção baseia-se na separação, concentração e posterior transformação do óxido de estanho em estanho metálico. Esta transformação é obtida pela redução do óxido na presença de carvão a altas temperaturas. O estanho metálico em estado líquido é separado do meio por diferença de densidade e, posteriormente, transformado em lingotes.



O Brasil possui aproximadamente 10% das reservas mundiais de estanho contido, sendo a terceira maior do mundo. É o quinto maior produtor mundial, com 16.830 toneladas (metal contido no concentrado) produzidas em 2013 (7,1% do total). As reservas brasileiras estão localizadas, em sua maior parte, na região amazônica: província mineral do Mapuera (mina do Pitinga), no Amazonas, e na província estanífera de Rondônia (minas de Bom Futuro, Santa Bárbara, Massangana e Cachoeirinha). (DNPM/AM, sumário mineral 2014)

A mina de cassiterita de Pitinga fica localizada no Município de Presidente Figueiredo no estado do Amazonas, na província mineral de Mapuera.

A composição química da mina de Pitinga é extremamente complexa, apresentando altos teores de nióbio, tântalo, ferro, manganês, estanho, zircônio, titânio, chumbo, silício, tório, urânio, ítrio na forma de fosfato, elementos de terras raras e outros elementos em baixas concentrações.

Encontram-se também presentes radionuclídeos da série do tório e do urânio, que estão em equilíbrio secular, enquanto intactos nas minas.

O urânio e o tório são metais encontrados em diversos minerais. Devido ao grande interesse que despertam, principalmente por serem matérias primas de combustíveis para usinas nucleares. A quantidade disponível para uso destes elementos pode variar de acordo com os processos de lixiviação dos depósitos naturais. No entanto, existem muitas preocupações em torno dos efeitos na saúde humana, sobretudo no que tange ao aumento das chances de desenvolvimento de doenças.

Apesar da grande importância comercial do urânio no mercado mundial, os processos de mineração e beneficiamento deste elemento têm causado enormes danos ao meio ambiente. Desde o início do século XX, as fontes de exposição ao urânio e tório têm aumentado significativamente devido às atividades humanas, o que contribui para deterioração lenta e gradual do meio ambiente, decorrente da utilização de produtos químicos e contaminação com produtos radioativos. Há, ainda, grandes quantidades de urânio que são geradas de atividades tais como fabricação de combustível nuclear, reprocessamento de combustível, pesquisa e desenvolvimento (SANTOS, 2011).

Todas as quantidades de metais liberados pelos processos citados influenciam na qualidade do meio ambiente, afetando, principalmente, águas superficiais, subterrâneas e, simultaneamente, grandes áreas de terra. A contaminação das águas subterrâneas coloca em risco a captação de água potável, visto que mais pessoas estão dependendo cada vez mais destas águas como principal fonte hídrica.

Com as situações apresentadas, tanto o consumo de água de poços contaminados quanto a contaminação ambiental humana devido à exploração dos minérios, contribuem para aumentar a probabilidade de exposição do homem ao urânio e, conseqüentemente, induzir a efeitos deletérios à saúde humana.

Desta forma, a fim de monitorar e controlar a contaminação de urânio no meio ambiente, é imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e confiáveis para a determinação de baixas concentrações deste elemento em vários tipos de amostras.

1.2 – Objetivo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma rota de abertura do resíduo NTC(carbeto de nióbio e tântalo) proveniente da planta de concentração da cassiterita brasileira, seguido da determinação do urânio e tório presentes.

1.3 – Organização

Este trabalho divide-se em capítulos, distribuídos da seguinte forma:

- No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica com a contextualização a respeito do urânio e do tório, suas propriedades, ocorrências, aplicações e métodos de determinação.
- No Capítulo 3 apresenta-se a metodologia utilizada para o desenvolvimento dos procedimentos experimentais e interpretação de dados.
- No Capítulo 4 há a exposição dos resultados obtidos através dos experimentos realizados, assim como uma avaliação acerca dos limites da dose de radiação regulamentados pelo órgão fiscalizador.
- Por fim, o Capítulo 5 expõe as conclusões obtidas ao final do trabalho, levando em consideração o sucesso do projeto, tais quais as vantagens dos métodos empregados.

2- Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica, com informações sobre a fusão alcalina e também sobre o urânio, tório e seus métodos de determinação.

2.1 - Urânio

2.1.1 - Propriedades físicas, químicas e radiológicas

O urânio natural é um elemento químico de símbolo U, número atômico 92 e pertence ao grupo dos actínídeos da tabela periódica. No estado metálico, o urânio é maleável, dúctil, ligeiramente paramagnético, muito denso e apresenta coloração prateada (ATSDR, 1999). Em contato com o ar, tende a formar em sua superfície uma fina camada de óxido, apresentando coloração escura.

Apesar de existirem vinte e dois isótopos do urânio, as formas que ocorrem naturalmente são U^{234} , U^{235} e U^{238} , as quais sofrem processos de decaimento radioativo, ou seja, se transformam em outros materiais com conseqüente emissão de partículas radioativas.

O urânio tem valências 4 e 6 e forma óxidos como dióxidos (UO_2), trióxidos (UO_3) e óxidos mistos (U_3O_8). Os sais derivados de urânio tetravalente recebem o nome de uranosos e os que contêm urânio hexavalente são geralmente sais básicos que contêm o grupo bivalente uranila, UO_2^{2+} , como o nitrato de uranila $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (KALIN et al, 2004; MISHRA e CHAKRAVORTTY, 1997). Os compostos de urânio, com exceção dos óxidos, fosfatos, sulfetos e uranatos, são solúveis em água (HABASHI, 1997).

2.1.2 - Ocorrência

Na crosta terrestre, encontram-se vestígios de urânio em quase todas as rochas sedimentares, solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas e, em ordem de magnitude, é mais abundante do que outros metais, tais como mercúrio, cádmio, ouro e prata. No entanto, geralmente ocorre em pequenas concentrações.

O minério de urânio mais comum e importante é a uranita, composta por uma mistura de UO_2 e U_3O_8 . Encontra-se presente na maioria das rochas fosfáticas em quantidades que variam entre teores desprezíveis até valores que vão além de 200ppm (KREA e KHALAF, 2000; MISHRA e CHAKRAVORTTY, 1997). Outros minerais que contêm urânio são a euxenita, a carnotita, a branerita e a cofinita.

2.1.3 Aplicações

Os compostos de urânio eram muito utilizados como corantes de cerâmica e vidros, por produzirem coloração que vão do vermelho ao amarelo. Eram, ainda, utilizados corantes e fixadores para seda e lã e como componentes de produtos químicos da indústria fotográfica. No entanto, a aplicação mais importante é a energética (AGRAWAL et al, 2000; AWWAD, 2004). Atualmente, o maior interesse comercial no urânio está baseado na sua utilização para a produção de energia nuclear e fabricação de armas nucleares. Com a descoberta da fissão nuclear e o desenvolvimento de reatores, passou a ser aplicado como combustível para reatores.

O urânio empobrecido, que é um subproduto do ciclo do combustível nuclear, pode ser reutilizado na fabricação de blindagens de radiação em equipamentos de radioterapia, terapia médica e na fabricação de recipientes para o transporte de materiais radioativos (SANTOS 2011).

2.2 - Tório

2.2.1 - Propriedades físicas, químicas e radiológicas

O tório é um elemento químico de símbolo Th, número atômico 90 e é o segundo elemento da série dos actínídeos da tabela periódica. É um metal prateado, dúctil, com baixas propriedades de resistência mecânica e química (HABASHI, 1997). Em contato com o ar, é estável, mas, se contaminado por ThO_2 , se oxida lentamente, até tornar-se cinza ou preto. E em água, tório metálico maciço é estável à temperatura ambiente, exibindo excelente resistência à corrosão.

Atualmente são conhecidos vinte e cinco isótopos de tório, todos radioativos; o mais comum deles tem massa atômica relativa de 232 (EGGBERT et al, 1981). Como o tório está menos sujeito à mobilização no ambiente, é um metal mais abundante que o urânio na crosta terrestre.

Ocorre como um cátion tetravalente e suas combinações assemelham-se ao cério e, até certo ponto, também ambos se assemelham a outros elementos de tetravalência como titânio, zircônio e háfnio (ALBERT, 1966).

2.2.2 - Ocorrência

O tório é relativamente abundante na crosta terrestre, mas ocorre somente em algumas regiões. É o trigésimo quinto elemento mais comum. Ocorre em mais de cem minerais, principalmente em granitos e pegmatitos ou em depósitos de aluviões derivados dessas rochas.

O tório não ocorre isolado na natureza e está sempre vinculado a outros elementos. Frequentemente apresenta-se associado aos elementos das terras raras e urânio (HABASHI, 1997; HIÇSONMEZ e ERAL, 1998).

Torita (ThSiO_4) e torianita (ThO_2) são minerais nos quais o tório é o maior componente. A torianita era considerada a maior fonte de tório até a descoberta da monazita. A torianita possui composição média de até 90% em ThO_2 e 33% em U_3O_8 , mas não ocorre em grandes quantidades. A monazita, fosfato de terras raras leves, contém tório e urânio em teores significativos, porém como constituintes menores. Contém de até 5% de ThO_2 e até 1% de U_3O_8 .

2.2.3 - Aplicações

A aplicação mais importante do tório é a produção de energia atômica quer como metal, óxido, liga metálica ou outro composto, e no processo de obtenção do U^{233} (CROUSE e BROWN, 1959; HABASHI, 1997; HIÇSONMEZ e ERAL, 1998). Entre os usos não nucleares do tório, cita-se a aplicação de óxido de tório na produção de filamentos incandescentes, em verificação de cerâmica e como refratário, podendo ainda ser utilizado como suporte para catalisadores e como trocador inorgânico. Como metal, também é usado nas ligas de magnésio, estando presente em teores de 2 a 3% para reforçar a resistência mecânica do material.

2.3 - Determinação da concentração de urânio e tório em diferentes matrizes

U e Th frequentemente são encontrados no mesmo minério como elementos secundários.

A determinação da concentração de urânio e tório em amostras ambientais e biológicas é extremamente importante. Há uma grande variedade de métodos analíticos disponíveis na literatura para a quantificação dos mesmos em água, solo e em vários outros tipos de amostras, sendo o melhor método escolhido com base na natureza da amostra a ser analisada.

Os métodos mais utilizados na determinação desses metais são os métodos radiométricos ou espectrométricos. O primeiro se baseia no cálculo do número de átomos do radionuclídeo de interesse em função do decaimento, usando sua meia-vida, e o segundo se baseia na medida da razão massa/carga dos átomos, fluorescência, absorção ou emissão da radiação.

Diversos métodos espectrométricos são usados para a determinação da concentração de urânio e tório, dentre os quais se destacam a espectrofotometria de absorção molecular, espectrometria de absorção atômica (AAS) com chama e atomização em tubo de grafite, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), entre outros.

Os métodos mais sensíveis para análises são fluorescência induzida por laser (LIF) e ICP-MS. Entretanto, devido aos altos custos de aquisição e operação destes instrumentos, muitos laboratórios ainda não os utilizam.

Pesquisas de novos métodos para determinação de traços de metais têm tido um grande crescimento, sobretudo nos últimos trinta anos com a introdução de novos produtos

metalúrgicos com composições muito específicas. Um controle analítico efetivo nos diferentes estágios de produção desses produtos de alta pureza, envolvem o controle da quantidade diminuta desses elementos e requerem metodologias rápidas e confiáveis no campo da análise de traços.

A química analítica do urânio e do tório tem recebido muita atenção nos últimos anos com a expansão dos programas de reatores nucleares e suas novas ligas com propriedades tecnológicas específicas. Em vista da pobre sensibilidade e complicadíssimos espectros de interferência, métodos de Absorção Atômica e Emissão Atômica (ICP) tem uma baixa preferência na química analítica quando comparados com método espectrofotométricos.

A espectrofotometria permite determinar, com boa precisão e sensibilidade, quase todos os elementos presentes em pequenas quantidades e traços em quaisquer materiais. O método é particularmente útil na determinação de não-metais. Modernos espectrofotômetros, fornecidos com capacidades de processamento de dados, permitem o tratamento de espectros de absorção em espectrofotometria derivada.

A determinação espectrofotométrica de elementos é normalmente precedida pela sua separação dos componentes principais (matriz) e dos elementos interferentes, os efeitos de interferência podem ser eliminados por outros métodos tais como mascaramento ou alteração do meio de pH. Na análise de rastreio de materiais de elevada pureza, a separação da matriz envolve a concentração simultânea dos componentes de traço. Métodos gerais de pré-concentração e separação de elementos são facilmente encontrados na literatura em várias monografias e revisões, e só depende do pesquisador escolher o que melhor se adapta às determinações dos analitos de interesse.

No presente trabalho, o tório foi determinado pelo método de determinação espectrofotométrica com arsenazo III, esta escolha foi baseada no fato do tório estar presentes em baixas concentrações no objeto de estudo. O método foi realizado em meio de ácido clorídrico e reagentes mascarantes foram utilizados para remover a interferência de alguns cátions, tais como zircônio e ferro.

Métodos espectrofotométricos são empregados extensivamente para a determinação de urânio em uma variedade de amostras geológicas, que incluem materiais de conteúdo de urânio muito baixo, como rochas basálticas e materiais ricos em urânio, como por exemplo, torbenitas, carnotita, uraninita e pitchblenda. Para a análise bem sucedida de minerais com ocorrência de urânio, pode-se usar o método espectrofotométrico, que é muito sensível, que se baseia na

medição da absorvância dos complexos de U^{IV} -arsenazo-III em meio de ácido clorídrico moderadamente concentrado. Interferências são causadas pelo tório, zircônio, titânio, elementos de terras raras, molibdênio e ferro. Portanto, é necessário separar urânio desses elementos e também de outros componentes, como os constituintes principais de minerais e rochas. Para este efeito, os métodos baseados na extração líquido-líquido têm encontrado importantes aplicações.

Métodos baseados em espectrofotometria extrativa ocupam especial posição devido à sua facilidade de aplicação, simplicidade, baixo custo de equipamentos e consumíveis e ao mesmo tempo apresentam alta sensibilidade e seletividade se manipulado em determinadas condições experimentais. Espectrofotometria combinada com extração por solventes desempenha duplo papel, como aumentar a concentração relativa do elemento de interesse e a separação do elemento da matriz de origem, que frequentemente interfere na determinação do analito de interesse na grande maioria dos métodos espectrofotométricos clássicos, e assim essa técnica é considerada extremamente versátil.

Esta espectrofotometria extrativa desempenha um importante papel na análise de traços de urânio e tório em matrizes complexas, uma vez que podem ser muito mais seletivos e sensíveis se operacionalizados em condições experimentais adequadas, de modo que se consiga determinar um analito em particular numa matriz específica.

Th^{IV} e U^{VI} podem ser extraídos de soluções ácidas inorgânicas com vários extratantes neutros. Entre eles destacam-se: dietil eter, óxido de mesitila, metil isobutil cetona, ciclohexanona, tributilfosfato (TBP) e Óxido de trioctilfosfina (TOPO).

Neste trabalho, o urânio foi extraído seletivamente com um organofosforado na presença de reagentes complexantes para íons interferentes, a fim de evitar que estes fossem para a fase orgânica. Posteriormente o urânio foi determinado, na fase orgânica, com *4-(2-pyridylazo)resorcinol* – PAR. Com esse processo, o tório também é co-extraído seletivamente e determinado com um cromóforo específico, como o thurin, embora a faixa de determinação seja superior a 20 ppm.

Óxido de trioctilfosfina (TOPO) é um composto organofosforado neutro que é melhor extratante para U e Th quando comparado ao TBP. Esse composto, quando dissolvido em ciclohexano, extrai urânio e tório, em meio de ácido nítrico de soluções contendo Zr, Fe Hf,

terras raras, Al, Sn, Ti, Nb, Ta e outros cátions interferentes. Podem ser extraídos quantitativamente de soluções 0,1 a 7 molar de ácido nítrico.

Azo-corantes à base de ácidos cromotrópicos são amplamente utilizados como reagentes para determinação de vários elementos, possibilitando a determinação de urânio e tório em grande número de amostras de diferentes matrizes. Esses são, por exemplo, *arsenazo I*, *arsenazo III*, *thorin*, *4-(2-thiazolizazo)resorcinol* (Sommer, L e Ivanov, V 1967). Os dois primeiros reagem com os íons U^{VI} , U^{IV} e Th^{IV} para produzir compostos altamente coloridos. Thorin reage com U^{IV} e Th^{IV} , *4-(2-thiazolizazo)resorcinol* reage com os íons U^{VI} e Th^{IV} . Outros reagentes usados na determinação espectrofotométrica de urânio e tório são o *clorofosfonazo I*, *clorofosfonazo III* (Nemodruketal, 1961), *1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*, *1-(2-pyridylazo)resorcinol*, alizarina S, ácido sulfosalicílico, ácido tioglicolito e ácido ascórbico (Paley et al, 1962).

Entre os principais reagentes usados estão o *arsenazo III* e o *4-(2-pyridylazo)resorcinol*.

2.3.1 - Arsenazo III

O *arsenazo III* (1,8 dihidroxinaftaleno-3,6-ácido sulfônico – 2,7 bis(azo-2)-ácidofenil arzênico) apresenta a habilidade de formar quelatos estáveis coloridos com vários elementos sendo, portanto, utilizado para determinações espectrofotométricas de urânio, tório, plutônio, neptúneo, bário, estrôncio, paládio, nióbio, bismuto e terras raras. As reações de arsenazo III com os cátions são muito sensíveis, porém apresentam baixa seletividade. Conseqüentemente, a maioria dos métodos analíticos inclui um estágio preliminar para aumentar a seletividade do elemento de interesse, como, por exemplo, usando agentes mascarantes (KADAN et al, 1981), técnicas de extração por solvente e de troca-iônica (PÉREZ et al, 1971). O arsenazo III é um pó cristalino, vermelho escuro, solúvel em água ou em solução ligeiramente ácida e insolúvel em ácidos concentrados, solução saturada de NaCl, acetona ou álcool. É estável na forma sólida e em solução, não apresentando mudança nas suas propriedades, mesmo quando armazenado por um longo período. A cor da solução aquosa de arsenazo III depende do pH do meio: na faixa de concentração de 0,01 até 0,1%, geralmente utilizada, apresenta-se uma cor rosa ou vermelha em pH 0 a 1, e uma cor violeta ou azul em pH maior que 5.

Em meio ácido diluído de pH 1 a 3, o U^{VI} reage com o arsenazo III formando um complexo metal ligante 1:1, e apresenta baixa seletividade quando comparado ao tório (BORAK et al

1970), zircônio, háfnio, ferro (III), vanádio, cromo e terras raras. Nas soluções de análise, o intervalo de pH de 1 a 3 é obtido por adição de solução tampão ou por ajuste de acidez utilizando um indicador.

Em meio ácido nítrico, clorídrico e perclórico de 5 a 7 mol.L⁻¹ e na presença de um grande excesso de arsenazo III em relação ao estequiométrico, a reação é mais sensível e seletiva. Nessas condições formam-se complexos 1:1, 1:2 e 1:3. Apresenta maior coeficiente de absorvidade molar e o número de elementos interferentes é consideravelmente reduzido (PEREZ, et al 1971). Entretanto, U^{VI} é facilmente determinado com arsenazo III quando não há interferentes, o que é praticamente impossível já que frequentemente urânio e tório ocorrem como elementos secundários em minérios de complexa composição mineralógica, especialmente rochas fosfáticas, monazita, pirocloro, xenotima e zirconita. Por esse motivo, na maioria dos métodos espectrofotométricos descritos, o urânio é determinado como U^{IV}. A literatura apresenta uma grande variedade de trabalhos de determinação colorimétrica do urânio no estado de oxidação IV, entretanto, na presença de zircônio e háfnio, a determinação do mesmo sofre muita interferência, sendo praticamente obrigatório a sua separação do meio.

O arsenazo III apresenta a seguinte estrutura:

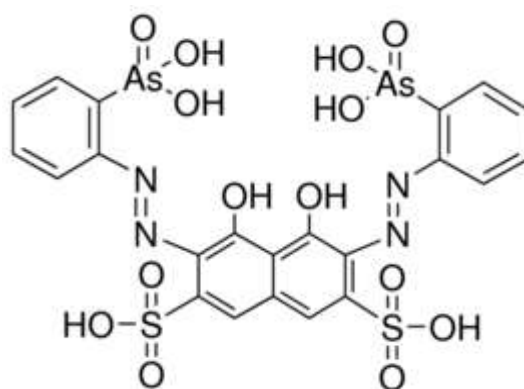


Figura 1 – Estrutura do arsenazoIII

Mesmo não sendo um reagente específico para U e Th, é possível aumentar a seletividade, dependendo das condições de análise, utilizando mascarantes ou métodos de separação. Em meio fortemente ácido, o arsenazo III forma complexos estáveis apenas com Th^{IV}, U^{IV} e Zr^{IV}.

Entretanto, em presença do íon oxalato, que complexa Zr^{IV} , e tendo oxidado previamente U^{IV} em U^{VI} , a determinação do tório se torna específica (SAVVIN, 1961; SAVVIN, 1964).

As soluções dos elementos a serem determinados devem estar livres de fortes agentes redutores e de agentes oxidantes, que destroem a estrutura do arsenazo III.

Em meio ácido, na faixa HCl 0,01 – 10 mol.L⁻¹, a reação de Th^{IV} com arsenazo III forma um complexo de coloração verde esmeralda, cuja composição depende do pH e da razão molar entre os componentes, $ThR(1:1)$ e $ThR_2(1:2)$ (SAVVIN, 1961). O máximo de sensibilidade e seletividade da reação é obtido em meio de alta acidez, no comprimento de onda 665 nm.

2.3.1 - PAR(4-(2-pyridylazo)resorcinol)

Compostos *pyridylazo* com grupos hidroxí em posição orto em relação ao respectivo grupo AZO são valiosos reagentes cromóforos e tem sido amplamente usados em complexometria e métodos de extração fotométrica para determinação de alguns íons. 4-(2-Piridilazo)resorcinol (PAR) é um dos reagentes analíticos mais populares e forma complexos coloridos com muitos íons metálicos. Uma desvantagem bem conhecida deste reagente é a sua baixa seletividade, sendo necessário, na maioria dos casos, o uso de reagentes mascarantes para íons interferentes, controle de pH ou faixa rígida de acidez. O PAR é um corante azo solúvel em água e forma quelatos solúveis com um grande número de metais. A quelação de metais é rápida e as constantes de estabilidade são altas. Ainda assim, pouquíssimos trabalhos estão disponíveis na literatura, sobretudo no que tange às determinações de U e Th.

Na figura 2 é possível observar a estrutura do 4-(2-Piridilazo)resorcinol (PAR).

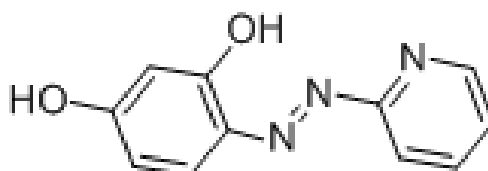


Figura 2 – Estrutura do PAR

2.4 – Fusão Alcalina

Um dos mais antigos métodos pirometarlúrgicos que se tem informação é a fusão alcalina, processo esse que compreende a reação de decomposição sob aquecimento de minérios ou concentrados (principalmente óxidos e silicatos) com um reagente alcalino ou alcalino terroso e, geralmente, é conduzida em panelas de ferro fundido ou fornos rotativos (HABASHI, 1986; ABDELKADER, DAHER E EL-KASHEF, 2007).

Os reagentes NaOH, Na₂CO₃ e CaO são os mais comumente usados como fundentes em fusão alcalina, uma vez que os minérios de metais refratários apresentam elevados pontos de fusão, por exemplo, a zirconita com ponto de fusão de 1775 °C (RIBEIRO, 1991). A presença de sílica (SiO₂) também reduz fortemente o ponto de fusão dos minérios. (KAISER, LOBERT e TELLE, 2008).

A zirconita, principal fonte comercial de zircônio, assim como o resíduo NTC, são ricos em silício, zircônio, além de conter geralmente háfnio, ítrio, titânio, entre outros, o que torna o concentrado altamente refratário, e de difícil abertura por outros processos de lixiviação (FARIAS DA SILVA, 2012).

ZELIKMAN (1966) afirmou que a fusão alcalina com NaOH pode ser conduzida em cadinhos de ferro ou de ferros-fundidos, de 500 a 650°C, embora a rápida corrosão do aço ou do ferro-fundido pela ação do álcali líquido fundido seja uma desvantagem do processo, uma que ocorre a contaminação dos produtos obtidos.

Como citado no início do tópico, tanto NaOH quanto Na₂CO₃ são usados como reagentes no processo de fusão alcalina, porém, existem pelo menos quatro motivos que favorecem o uso de hidróxido de sódio comercial (escamas) em detrimento da barrilha de Na₂CO₃ (ABDELKADER, DAHER e EL-KASHEF, 2007; EL TAWIL e FRANCIS, 2000).

- O ponto de fusão do Na₂CO₃ é 2,5 vezes maior do que o ponto de fusão do NaOH (851,1 °C e 323°C, respectivamente), ou seja, o uso de soda cáustica reduz o consumo de energia requerida para a fusão do produto alcalino no processo e com isso

consequentemente aumenta a vida útil dos equipamentos, uma vez que a reação ocorre em temperaturas mais baixas

- NaOH é barato e disponível no mercado como um subproduto da indústria química (ABDELKADER, DAHER e EL-KASHEF, 2007);
- A liberação de CO₂ no processo de fusão alcalina com Na₂CO₃ contribui para o agravamento do efeito estufa, principalmente com a fusão sendo conduzida em escalas industriais.

Portanto o NaOH se mostra o fundente alcalino mais eficiente para se realizar a fusão alcalina em minérios altamente refratários.

3- Método Experimental

Este capítulo apresenta uma breve explicação sobre o resíduo da cassiterita e as metodologias usadas neste projeto, desde a escolha da fusão alcalina, passando pela sua abertura até os métodos escolhidos para a determinação de urânio e tório, também foram apresentadas informações complementares acerca da atividade radioativa da amostra e de outros radionuclídeos encontrados no resíduo.

3.1 - Resíduos da planta de processamento da cassiterita

No presente trabalho, o objetivo principal foi a determinação de concentrações de urânio total, tório total, Ra-226 e Ra-228 presentes no resíduo NTC oriundo do processo de separação e purificação da cassiterita para obtenção de lingotes de estanho.

A composição mineralógica e química dos minerais de estanho, nióbio e tântalo das minas de cassiterita no Brasil são muito semelhantes e bastante complexas. A composição química engloba compostos com elevados teores de Nb₂O₅, Ta₂O₅, Fe₂O₃, MnO₂, SnO₂, ZrO₂, TiO₂, PbO, SiO₂, ThO₂, U₃O₈, YPO₄, e Terras-raras. Na composição mineralógica predominam pirocloro, columbita, hematita, zirconita, martita, cassiterita, torita, xenotímio, micas e outros.

A figura 3, mostra o fluxograma geral utilizado na planta de separação da cassiterita

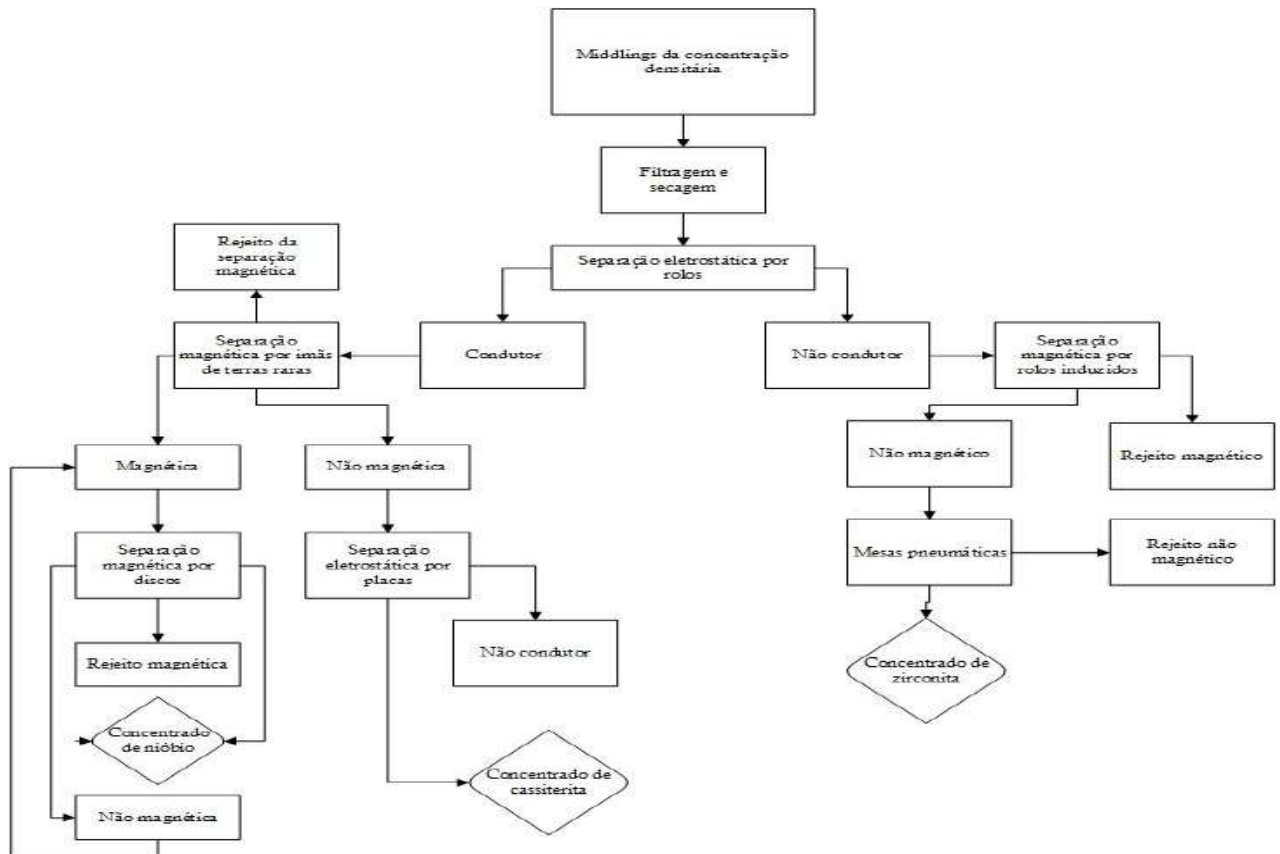


Figura 3- Fluxograma de separação e purificação da cassiterita

As quantidades de minerais úteis e as naturezas das associações existentes determinam processos também complexos de concentração. O processo atualmente empregado pela Mineradora Taboca para produção de concentrados de cassiterita e columbita/tantalita envolve etapas de cominuição, classificação e concentração por métodos densitários, magnético e eletrostático.

O fluxograma de separação apresenta vários resíduos, dependendo do minério separado em cada etapa em função da importância econômica.

Os resíduos denominados NTC (carbeto de nióbio e tântalo) e os provenientes das etapas de jigagem são os que apresentam os maiores teores de urânio e tório, por conseguinte, também apresentam a série radioativa desses elementos, sobretudo Ra-226 e Ra-228 em grandes concentrações.

Naturalmente, o U e o Th acompanham outros produtos que são tratados como resíduos e que são depositados em locais pré-estabelecidos, nos quais pode ser feito um controle radiológico conforme normas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). São formados grandes

depósitos, comumente a céu aberto, e os resíduos ficam expostos às intempéries, chuvas, ventos, sol e animais.

A CNEN é o órgão responsável pelo controle de material radioativo no Brasil. Em sua resolução 167/14 de 04/2014, NN8.01, (Norma Nuclear sobre Gerência de Rejeitos Radioativos), estabelece os critérios gerais e requisitos básicos de segurança e proteção radiológica relativos à gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação, bem como de rejeitos radioativos de meia vida muito curta.

O resíduo NTC vem sendo utilizado pelo laboratório de radioquímica do programa de engenharia nuclear da Coppe(PEN-COPPE) para ensaios de lixiviação com água e chuva sintética em laboratório, a fim de gerar dados para alimentar um modelo matemático preditivo, segundo critérios estabelecidos também pela CNEN. Ainda, segundo o órgão fiscalizador, é possível prever com qual magnitude os materiais radioativos podem contaminar o solo, naturalmente em função de outros dados termodinâmicos tais como, pH do solo, precipitação pluvial, tipos de solo, permeabilidade, etc.

A análise semi-quantitativa por FRX do resíduo NTC utilizado no presente trabalho, apresentou o resultado mostrado na tabela 1, para isso foi utilizado o equipamento de Fluorescência de Raio-X Shimatsu EDX 800 H presente na figura 4 abaixo.



Figura 4 – Equipamento de Fluorescência de Raios X Shimatsu EDX 800 HS.

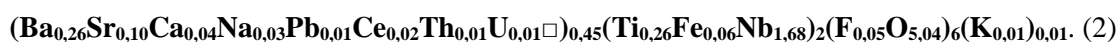
Tabela 1- Resultado obtido por Varredura por FRX do resíduo NTC

Composto	Massa (%)	Composto	Massa (%)
Na ₂ O	0,7	Y ₂ O ₃	0,2
MgO	4,6	ZrO ₂	11,0
Al ₂ O ₃	11,7	Nb ₂ O ₅	1,1
SiO ₂	33,3	Sn ₂	0,2
SO ₃	2,6	BaO	2,5
K ₂ O	0,8	La ₂ O ₃	0,1
CaO	22,5	CeO ₂	0,2
TiO ₂	2,1	Nd ₂ O ₃	0,1
Cr ₂ O ₃	<0,1	Yb ₂ O ₃	0,1
MnO	0,6	HfO ₂	0,7
Fe ₂ O ₃	0,4	Ta ₂ O ₅	0,4
ZnO	< 0,1	Cl	< 0,1
SrO	0,1	P ₂ O ₅	< 0,1
ThO ₂	2,3	Rh	< 0,1
F	0,6	*PPC	0,61
U ₃ O ₈	0,3	<i>*Perda por calcinação.</i>	

No presente trabalho foi preciso estabelecer uma rota de abertura total para o resíduo NTC proveniente do processamento de cassiterita, a fim de determinar o total de U e Th, seguido do estabelecimento e consolidação de metodologias de determinação desses elementos presentes em qualquer etapa do fluxograma, se assim for necessário.

O U e o Th presentes nos resíduos oriundos do fluxograma de separação e concentração da cassiterita ocorrem na estrutura cristalina do grupo do pirocloro, cujas presenças de nióbio, tântalo e titânio tornam o minério extremamente refratário, cuja fórmula geral é $(A_2B_2X_6Y_1)$, o sítio A (coordenação 8) pode contar os elementos Na, Ca, Sr, Pb, Ba, U e ETR (Elemento de Terras Raras), o sítio B (coordenação 6) Nb, Ta, Ti, Fe^{3+} , Mg, Al e Si. O sítio X é preenchido por O e F e o sítio Y por O, F e K. Nos sítios A e Y pode ocorrer vacância pela migração ou difusão de íons.

E apresenta a estrutura química mostrada na equação 2:



Cujo símbolo \square , denominado de vacância em mineralogia, pode representar H_2O .

Estão presentes, ainda, columbita-tantalita $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$, zircão, que ocorre como silicato de zircônio de fórmula química $ZrSiO_4$, e, em menores percentuais, martita, xenotímio, e micas.

Minerais refratários apresentam alta resistência térmica, química e mecânica e necessitam de rotas especiais de abertura para fins de análise química de forma que a dissolução de uma quantidade de amostra pré-estabelecida não deixe resíduos.

Existem muitos procedimentos de dissolução de amostras sólidas, como por exemplo a pirólise úmida, no qual a amostra é tratada por digestão ácida (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) de modo a produzir uma solução clara sem que haja perda do elemento a ser determinado. Existe também a pirólise seca, onde a amostra é aquecida em mufla e depois dissolvida em ácido apropriado.

A fusão é a rota mais comum utilizada para dissolução de minérios com ocorrência de minerais refratários. A amostra é misturada ao fundente sólido em cadinho de metal, grafite, ou outro material em função da natureza química do fundente, após a fusão o material resultante é solubilizado em ácido ou álcali apropriado. Existem dezenas de fundentes, tais como pirofosfato de potássio, metaborato de sódio, metaborato de lítio, peróxido de sódio, calcário (mistura de $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3), hidróxido de sódio.

A fusão alcalina com hidróxido de sódio foi usada no presente trabalho, baseado no trabalho de Farias da Silva (Tese de doutorado, COPPE/2012). Farias da Silva estudou o processamento de zirconita por fusão alcalina seguida de lixiviação com H_2SO_4 6 mol.L⁻¹, a zirconita utilizada

por ele, segundo a FRX, apresentava os mesmos elementos refratários presentes no resíduo NTC, inclusive U e Th.

Foram feitos estudos da razão sólido/fundente no resíduo NTC e os resultados são apresentados nesta parte experimental.

3.2 - Fusão alcalina

Para esse procedimento foi utilizado um cadinho de ferro fundido. Cadinhos de porcelana ou platina sofrem muito mais ataques químicos da fusão com hidróxido de sódio.



Figura 5- Mistura resíduo + NaOH pré e pós fusão alcalina

Em um cadinho de ferro fundido, foram adicionados e homogeneizados com o auxílio de um bastão de vidro, 5 g de resíduo e 7,5 g de hidróxido de sódio, aquecido a 550°C em mufla, por 30 minutos. Após o resfriamento, a mistura foi lavada com 150 mL de água para remoção do excesso de NaOH e outros elementos solúveis em água.

A figura 6 mostra o aspecto da massa fusionada (hidróxidos dos elementos presentes no resíduo NTC) e filtrado após lavagem.

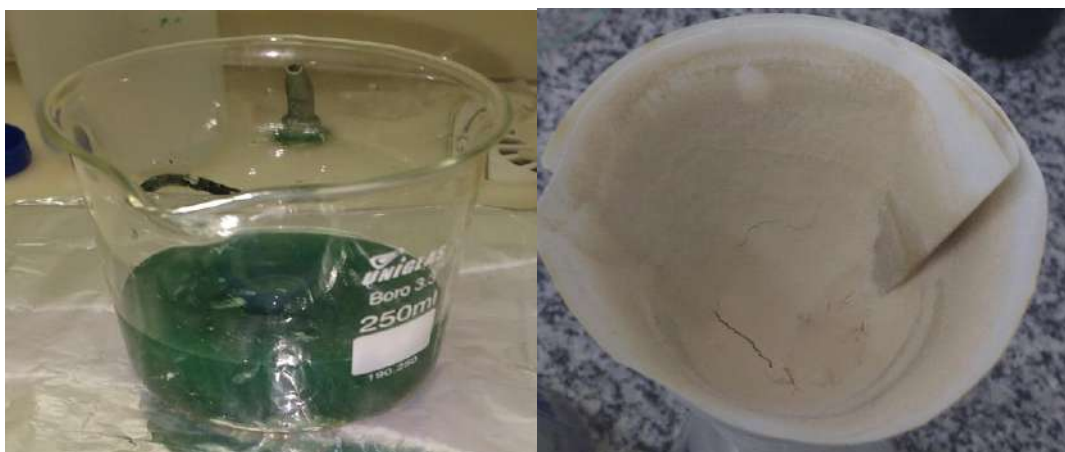


Figura 6- Filtrado e massa de hidróxido fusionada

Uma varredura por FRX foi realizada na massa insolúvel fusionada a fim de comprovar que não houve perdas de U e Th, e os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Resultado da fluorescência de raio-x FRX para o sólido insolúvel encontrado antes da lixiviação ácida.

Composto	Sólido Insolúvel Fusionada (%)	Composto	Sólido Insolúvel Fusionada (%)	Composto	Sólido Insolúvel Fusionada (%)
Na₂O	8,8	Fe₂O₃	0,47	Nd₂O₃	0,12
MgO	4,6	ZnO	ND	Yb₂O₃	0,14
Al₂O₃	9,1	SrO	<0,1	HfO₂	0,91
SiO₂	23,5	Y₂O₃	0,26	Ta₂O₅	0,13
SO₃	0,22	ZrO₂	13,6	ThO₂	2,3
K₂O	<0,1	Nb₂O₅	0,25	F⁻	0,17
CaO	17,5	SnO₂	ND	UO₂	0,3
TiO₂	2,1	BaO	<0,1	P₂O₅	< 0,1
Cr₂O₃	< 0,1	La₂O₃	0,14		
MnO	0,4	CeO₂	0,18		

3.3 - Lixiviação ácida

A massa de hidróxido obtida após a lavagem foi lixiviada com solução de H_2SO_4 6 mol.L^{-1} , sob agitação, e, após solubilização de toda massa, foi completado para 1000 mL, em balão volumétrico.



Figura 7 – Resíduo NTC totalmente aberto após a lixiviação ácida

3.4 - Determinação do tório

Este método baseia-se na formação de um complexo do tório com arsenazo III, na razão 1:1 em meio fortemente ácido. Zircônio e ferro são grandes interferentes neste método, porém são mascarados a partir da adição de ácido oxálico e ácido ascórbico.

3.4.1 - Procedimento de determinação do tório

Foram transferidos para um balão volumétrico de 25 mL; 0,1 mL da amostra NTC aberta; 0,25 mL de ácido ascórbico 5%; 10 mL de ácido oxálico 4%; 3,6 mL de HCl concentrado; 0,5 mL de ArsenazoIII 0,1%; e completou-se o volume final com água destilada.

A solução preparada acima foi lida em 665 nm, em cubetas de 1cm de caminho ótico, e as concentrações de Th foram determinadas via curva de calibração. A curva foi obtida com padrão de tório 1000 ppm, padrão ICP, fabricante INORGANIC VENTURE.

A curva de calibração obtida na faixa de 20 – 100 ppb, é mostrada na figura 8.

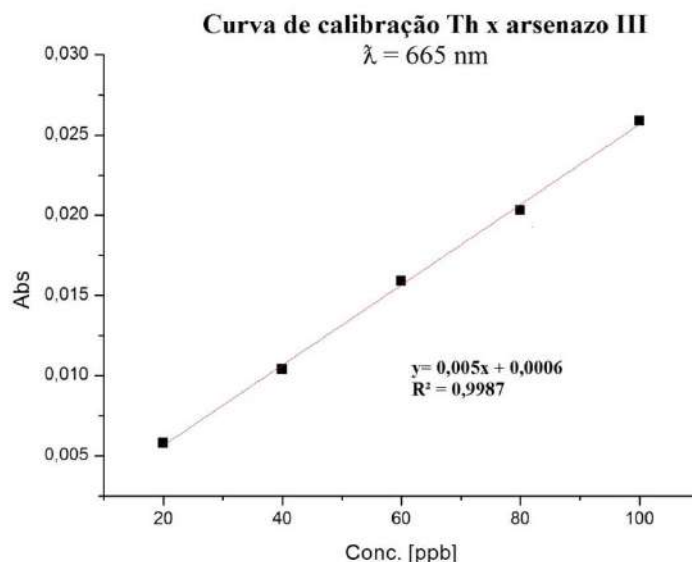


Figura 8 – Curva de calibração Th x arsenazoIII

3.5 - Determinação do Urânio

O urânio foi determinado por espectrofotometria após extração seletiva em meio de HNO_3 2 mol.L⁻¹ pelo sistema TOPO/ciclohexano(19,3 g de TOPO em 500 mL de ciclohexano) na presença de ácido ascórbico e ácido bórico, e determinado diretamente na fase orgânica com PAR(4-(2-pyridylazo)resorcinol) em 530 nm em pH 8,0, na presença de trietanolamina(149 g em 500 mL de H₂O em pH 8,0 ajustado com HCl, completar a 1L) e solução complexante CDTA(50 g de CDTA e 5 g de NaF em 500 mL de H₂O, ajustar com NaOH para pH 8,0 e completar a 1L). Ácido bórico deve ser adicionado antes da extração com óxido de trioctilfosfina (TOPO) para complexar fluoretos. O ácido ascórbico é usado para reduzir o Fe³⁺ a Fe²⁺ que, com o zircônio, é um interferente importante.

3.5.1 - Procedimento de extração do urânio

Para extração do urânio foram adicionados 2mL da solução NTC aberta, 3 mL de ácido bórico ($0,85 \text{ mol.L}^{-1}$) e ácido nítrico suficiente para obtenção de uma solução final 2 mol.L^{-1} em HNO_3 . Foram, também, adicionados 2 mL de ácido ascórbico 5%; 5 mL de TOPO/ciclohexano, e completou-se o volume final para 25mL com água destilada. Em seguida, agitou-se vigorosamente por 1 min e deixou-se separar as fases.

Este mesmo processo de extração também pode ser usado para a extração do tório.

3.5.2 - Procedimento de determinação do urânio

Com o auxílio de uma pipeta, foram transferidos 2 mL da fase orgânica (que contém o TOPO carregado com U) para um frasco volumétrico de 25 mL. Além disso, adicionou-se 2 mL de trietanolamina, 2 mL de solução complexante CDTA (Ácido ciclohexanodiamino-1,2 tetraacético) e 1 mL da solução fracamente alcalina de PAR.

A leitura da absorbância do urânio contido nas amostras foi realizada em um comprimento de onda de 530 nm, em cubetas de 1cm de caminho ótico, e as concentrações foram achadas via curva de calibração nas mesmas condições de leitura da amostra. A curva de calibração foi obtida com padrão de urânio em ácido nítrico 1000 ppm, padrão ICP, fabricante SIGMA ALDRICH.

A curva de calibração obtida na faixa de 2 – 30 ppm é mostrada na figura 9.

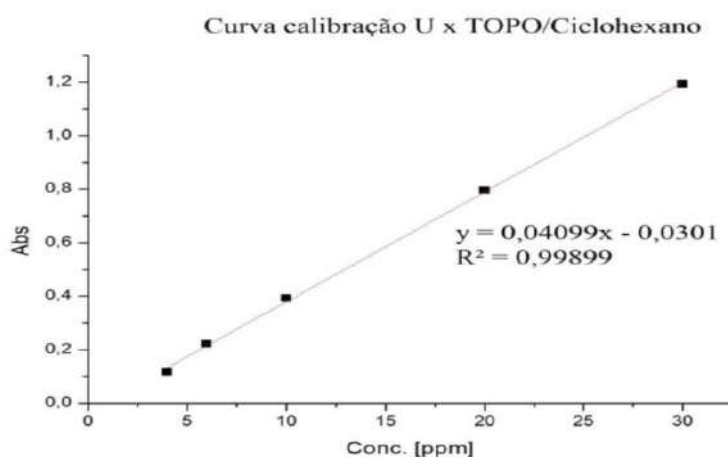


Figura 9– Curva de calibração U x TOPO/ciclohexano

O equipamento utilizado para as medidas do U e Th foi o Espectrofotômetro UV/VIS, Modelo Cary 60, marca Agilent, mostrado na figura 10.



Figura10 - O Espectrofotômetro UV/VIS, Modelo Cary 60, marca Agilent

3.6 - Determinações complementares

3.6.1 - Radionuclídeos e atividade

Uma peculiaridade da mineralogia brasileira é a associação de minerais não radioativos com as séries radioativas naturais (urânio, tório e actínio). As séries do urânio e tório sempre estão presentes em concentrações variadas na maioria das jazidas minerais e, no contexto da proteção radiológica ocupacional, exigirão atenção peculiar. Alguns exemplos notórios são: a Serra de Carajás no estado do Pará, o Complexo do barreiro em Araxá - Minas Gerais, o depósito de Pitinga no estado do Amazonas, o complexo alcalino de Poços de Caldas, etc.

A associação de minerais com as famílias radioativas naturais, dependendo das metodologias de concentração utilizadas, podem ocasionar ambientes com condições inadequadas ou prejudiciais à saúde dos trabalhadores através da inalação de poeira de minério, de concentrado de minério ou de rejeitos industriais, além da exposição à radiação gama externa. Desta forma, estes ambientes podem apresentar exposição radioativa ocupacional e, em virtude das concentrações de radionuclídeos naturais no ambiente, devem ser tomadas medidas mitigadoras.

Na natureza, existem três séries de decaimento conhecidas pelos nomes dos isótopos que as encabeçam: ^{238}U (urânio), ^{235}U (actínio) e ^{232}Th (tório), todas terminando em isótopos estáveis de Pb. As séries de decaimento são mostradas nas figuras 11,12 e 13

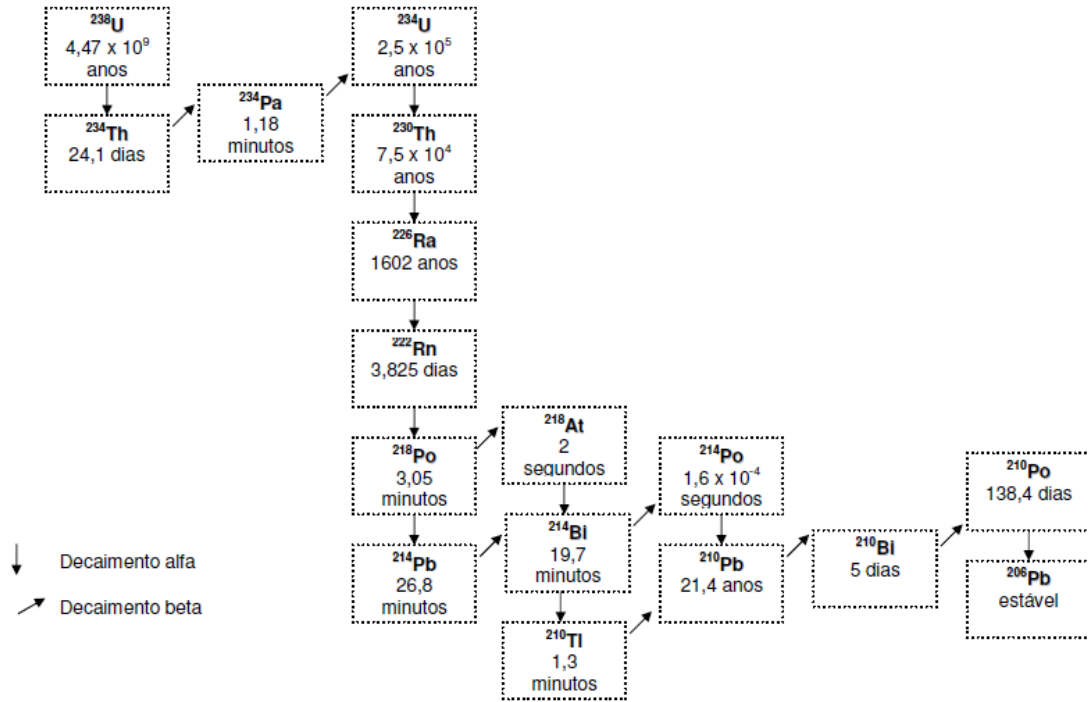


Figura 11 – Série de decaimento do ^{238}U

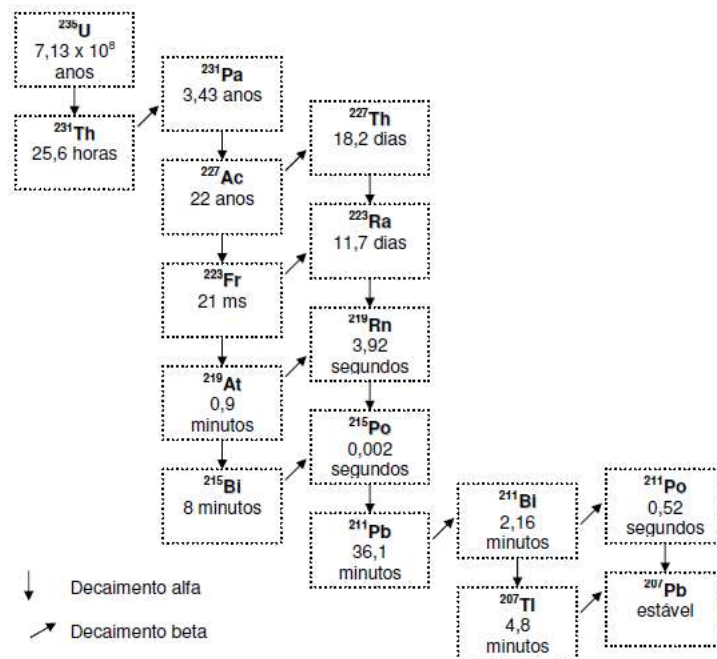


Figura 12 – Série de decaimento do ^{235}U

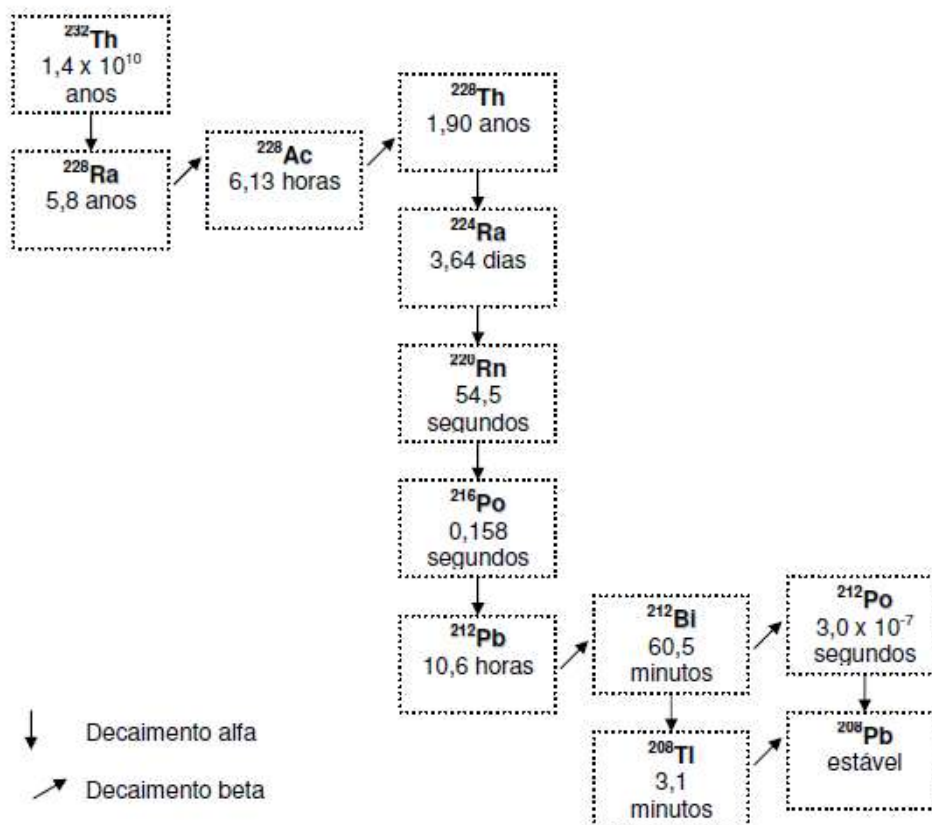


Figura 13 – Série de decaimento do ^{232}Th

Os isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th apresentam meias-vidas muito maiores do que qualquer um dos seus produtos de decaimento. Devido a isso, é possível que seja atingida a condição de equilíbrio radioativo secular, na qual as atividades de todos os membros da cadeia são iguais àquela do isótopo que encabeça a série. Entretanto, essa condição só ocorre no caso de o sistema ter permanecido fechado, ou seja, se não houver trocas químicas e físicas com o meio externo durante um longo período de tempo.

Uma forma de quebra de equilíbrio secular é a metodologia industrial utilizada na concentração de materiais de interesse. No processamento da cassiterita, por exemplo, há perda de ^{210}Pb (cadeia do urânio) durante a metalurgia, quer seja por evaporação ou por arraste do chumbo junto com o estanho.

Em ambientes superficiais, praticamente ocorre desequilíbrio radioativo secular entre todos os membros das séries, devido às diferenças de solubilidade dos radionuclídeos envolvidos, seus estados de oxidação e suas mobilidades, causadas pelo deslocamento de recuo no caso de emissão de partículas alfa.

Em face disso, se deve conhecer as atividades desses radionuclídeos e suas concentrações antes da manipulação, mesmo em pequenas quantidades. Comumente, esses resíduos se apresentam dentro de uma faixa de granulometria considerada fina, 100 a 200 mesh e formam aerossóis com grande facilidade.

Para a caracterização radioquímica do resíduo NTC, além da determinação da concentração de urânio e tório totais, foram realizadas medições de atividade utilizando um detector da Thermo scientific modelo RadEye (com sonda gama). Para a determinação do Ra-226 e Ra-228 e outros presentes, foi utilizado um espectrômetro de alta resolução acoplado a um detector de Germânio Hiperpuro (Gc 3020) da marca Camberra, instalados na figura 14.



Figura 14 – Medidor de atividade Thermo scientific e Espectrômetro acoplado com detector HPGc GC 3020, marca Camberra

3.6.2 - Procedimento para medição de atividade

Foram realizadas medições de atividade no objeto de estudo. Foi utilizado um detector com sonda gama Thermo scientific RadEye, e as medidas foram realizadas sob as seguintes condições:

1. Detector encostado na amostra sem proteção de lençol de chumbo de 3 mm de espessura.
2. Amostra descoberta com detector a 1m de distância
3. Amostra coberta com lençol de chumbo de 3 mm de espessura.

3.6.3 - Procedimento para medição de outros radionuclídeos presentes na amostra

1. Para determinação dos radionuclídeos, foi utilizado uma massa de amostra de 126,86g com densidade aproximada: 1,48g/cm³. Os parâmetros obtidos tal como massa e densidade são dados necessários para alimentar o software do espectrômetro
2. A amostra foi deixada em repouso por 30 dias para se alcançar o equilíbrio secular.
3. Após os 30 dias corridos, a amostra foi colocada dentro do espectrômetro HPGe por 1 hora para contagem dos decaimentos.
4. Após esse período, foram feitos os tratamentos de dados necessários para as medidas de atividade de Ra-226 e Ra-228.

4- Resultados e discussão

Este capítulo mostra os resultados obtidos no resíduo NTC, a atividade da amostra, os radionuclídeos encontrados, um breve estudo com um dos principais interferentes dos métodos e a concentração de U e Th, além da comparação do resultado encontrado na determinação espectrofotométrica, com o resultado encontrado através da fluorescência de raio-x com reflexão total, afim de confirmar os resultados obtidos e validar o método.

4.1- Medidas da atividade em $\mu\text{Sv/h}$ da amostra NTC estudada:

Tabela 3 – Resultados da medição de atividade.

Detector encostado na amostra sem proteção de lençol de chumbo de 3 mm de espessura	25 $\mu\text{Sv/h}$
Amostra descoberta com detector a 1m de distância	0,25 $\mu\text{Sv/h}$
Amostra coberta com lençol de chumbo de 3 mm de espessura	0,8 $\mu\text{Sv/h}$

A Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN é quem regulamenta as atividades envolvendo materiais radioativos no Brasil e, conforme disposto na Lei 7.781 de 27 de junho de 1989, a CNEN estabelece níveis que são considerados limite em questão de quantidade de dose radioativa para diversos setores. Tais valores estão estabelecidos em limites de doses anuais e são mostrados na tabela a seguir:

Tabela 4 – Doses regulamentadas pela CNEN

Grandeza	Órgão	Indivíduo Ocupacionalmente exposto	Indivíduo do público
Dose efetiva	Corpo inteiro	20 mSv	1 mSv
Dose equivalente	Cristalino	20 mSv	15 mSv
Dose equivalente	Pele	500 mSv	50 mSv
Dose equivalente	Mãos e pés	500 mSv	-

Considerando os valores de atividade do resíduo NTC sem a proteção de chumbo 25 μ Sv/h, foi necessário cuidados na manipulação como o uso de máscaras e luvas, pois, apesar de estar abaixo dos limites regulamentados pela CNEN, ainda contém uma quantidade considerável de dose.

4.1 - Outros radionuclídeos

A seguir são apresentados na figura 15 e tabela 5 os resultados das concentrações em Bq/g, obtidos após 26 dias de leitura:

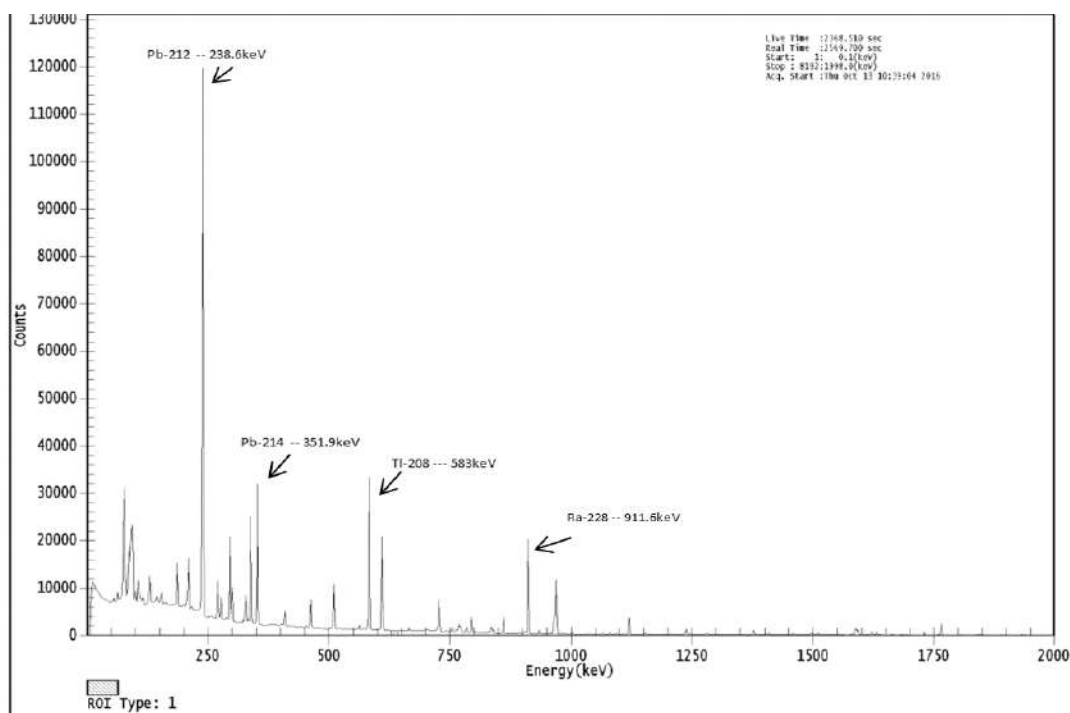


Figura 15 – Espectro obtido pelo espectrômetro com detector HPGe GC3020, Camberra.

A tabela 5 mostra as concentrações em Bq/g dos elementos que emitem energia. Foi possível determinar Ra-226, Ra-228, Th-228, U-235, Tl-208.

Tabela 5 – Resultados das análises dos radionuclídeos em Bq/g.

Elemento	Atividade (Bq/g)	Medido através de	Energia (KeV)	Família
²²⁶Ra	(28,0 ± 2,2)	²¹⁴ Bi	609,3	Urânio
²²⁸Th	(44,5 ± 2,6)	²¹² Bi	727,2	Tório
²²⁸Ra	(71 ± 3,2)	²²⁸ Ac	911,6	Tório
²¹²Pb	(23,7 ± 1,4)	²⁰⁸ Tl	583,1	Tório

O limite para a liberação de rejeitos radioativos sólidos é regulamentada pela Norma CNEN-NN 8.01 de 2014, que estabelece os valores mínimos de dispensa de rejeitos. Esta norma, em seu anexo VI, define, entre outras coisas, o limite máximo de atividade que cada radionuclídeo presente na amostra deve ter para isentar de tratamento o rejeito.

A figura 16 estabelece o valor máximo de cada radionuclídeo de acordo com a norma citada acima.

NÍVEIS DE DISPENSA PARA MATERIAIS SÓLIDOS CONTENDO RADIONUCLÍDEOS

Elemento (Número Atômico)	Radionuclídeo	Limite de Concentração de Atividade para Dispensa de Materiais (Quantidade ≤1000 kg) (kBq/kg)	Limite de Atividade para Dispensa de Materiais (Quantidade ≤1000 kg) (Bq)	Limite de Concentração de Atividade para Dispensa de Materiais Sólidos (Quantidade >1000 kg) (kBq/kg)
Rádio (88)	Ra-223	1×10^2 (a)	1×10^5 (a)	-
	Ra-224	1×10^1 (a)	1×10^5 (a)	-
	Ra-225	1×10^2	1×10^5	10
	Ra-226	1×10^1 (a)	1×10^4 (a)	1
	Ra-227	-	-	100
	Ra-228	1×10^1 (a)	1×10^5 (a)	1
	Th-226	-	-	1000
	Th-227	1×10^1	1×10^4	-
Tório (90)	Th-228	1×10^0 (a)	1×10^4 (a)	1
	Th-229	1×10^0 (a)	1×10^3 (a)	0,1
	Th-230	1×10^0	1×10^4	1
	Th-231	1×10^3	1×10^7	1
	Th-232	1×10^1	1×10^4	-
	Th-234	1×10^3 (a)	1×10^5 (a)	1
	Th (natural)	1×10^0 (a)	1×10^3 (a)	11(1+ 1 por filho)
	Chumbo (82)	Pb-201	1×10^1	1×10^6
Pb-202*		1×10^3	1×10^6	-
Pb-203		1×10^4	1×10^6	10
Pb-205		1×10^4	1×10^7	-
Pb-210		1×10^1 (a)	1×10^4 (a)	-
Pb-212		1×10^1 (a)	1×10^5 (a)	-
Urânio (92)		U(natural)	1×10^0 (a)	1×10^3 (a)

Figura 16 – Níveis de dispensa para os radionuclídeos encontrados na amostra

Fonte: (<http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm81.pdf>).

4.3 - Estudo de interferentes e validação do método

Dentre os compostos presentes na lixívia obtida após abertura do minério, aqueles que podem causar interferência devido às suas interações com o sistema extratante são o Fe, Al, Y e o Zr. Ácido ascórbico é adicionado na etapa de isolamento do U para formar um complexo de alta estabilidade com o Fe, que nesta forma complexada não é extraído pelo TOPO/ciclohexano. Análises por fluorescência de raios-x demonstraram que o Al, Zr, Y e outros elementos que estão presentes na ordem de nanogramas não são co-extraídos. Porém, o zircônio quando se encontra em uma concentração até cinco vezes maior que a de urânio, pode ter uma fração co-extraída. O estudo da interferência do Zr na determinação do U e o Th foi realizado por adição de concentrações conhecidas destes elementos dentro de uma faixa de concentrações que foi escolhida em função da variação destes elementos no próprio minério. Quatro soluções foram preparadas, mantendo a concentração de urânio e de tório em 10 mg.L^{-1} e variando a

concentração de zircônio. Após o preparo das soluções, foram realizados os mesmos métodos de determinação para o urânio e para o tório, que estão descritos no presente estudo.

A tabela a seguir mostra as concentrações de Zr no presente estudo e os resultados obtidos para o U.

Tabela 6 – Estudo da interferência de Zircônio na determinação de Urânio

Zr (ppm)	U (ppm)	Th(ppm)
0	9,8	9,7
10	9,8	9,9
20	9,7	9,7
40	9,9	9,8

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o zircônio não apresentou interferência para as determinações.

4.4 - Valores de U e Th encontrados no resíduo

Os valores para as concentrações de urânio e tório totais encontrados são mostrados a seguir.

Tabela 7 – Valores para U e Th encontrados para o resíduo NTC

Elemento	Medida 1 (mg.L ⁻¹)	Medida 2 (mg.L ⁻¹)	Medida 3 (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)
Th	13827	13720	13732	13759
U	3310	3286	3308	3301

A norma CNEN NN 8.01 de 2014 define os limites para concentração de radionuclídeos presentes na amostra, em valores de kBq/kg. Nem sempre é possível determinar as concentrações totais de U e Th por medidas diretas de suas atividades, sendo necessário o uso de metodologias cujos resultados são obtidos em ppm, ppb, mg.L⁻¹. Entretanto, é possível obter uma conversão de unidade segundo as equações 3 e 4.

$$1 \text{ kBq } ^{238}\text{U}/\text{kg} = 81\text{ppm U (3)}$$
$$1 \text{ kBq } ^{232}\text{Th}/\text{kg} = 246\text{ppm Th (4)}$$

Tabela 8 – Valores de U e Th convertidos para Bq/g

Elemento	Atividade (kBq/kg)
U	40,75
Th	55,91

Como visto acima, os valores de atividade de urânio e tório estão muito acima do limite estabelecido para os mesmos, que são de 11 kBq/kg (Tório) e 14kBq/kg (Urânio), sendo necessário um tratamento desse rejeito e não somente a sua dispensa. Este tratamento deverá ser realizado pela empresa responsável pela produção do mesmo.

4.5 Comparação com outros métodos analíticos

A concentração de U e Th totais encontrados, foram comparados com os resultados obtidos no equipamento de fluorescência de raios X com reflexão total modelo S2 PICOFOX da marca Bruker, do Instituto Nacional de Tecnologia, mostrado na figura 17:



Figura 17 – Equipamento de TXRF s2 PICOFOX do Instituto Nacional de Tecnologia

A comparação dos resultados se encontra na tabela abaixo:

Tabela 9 – Comparação dos resultados encontrados no trabalho, com os resultados encontrados pelo aparelho S2 PICOFOX.

Elemento	Resultados obtidos no PICOFOX (ppm)	Resultados espectrofométricos (mg.L ⁻¹)
Urânio	3289	3301
Tório	13720	13759

Os resultados obtidos na determinação espectrofométrica estão muito próximos aos valores obtidos no PICOFOX, ambas são determinações analíticas quantitativas a níveis de traços, os resultados obtidos pelas duas técnicas, estão de acordo com os valores percentuais encontrados por fluorescência de raio-x, uma análise semi-quantitativa. Confirmando assim a aplicabilidade do método.

5 - Conclusão

O objetivo do projeto foi inteiramente atingido. Foi desenvolvida uma rota de abertura robusta que pode ser aplicada a qualquer etapa do processo de concentração da cassiterita, incluindo o próprio minério concentrado.

A fusão alcalina com NaOH do resíduo NTC seguida de lixiviação com ácido sulfúrico solubilizou toda a amostra, conforme demonstrado nas varreduras por fluorescência de raios X de todas as fases até obtenção da solução final para determinação da concentração do U e Th.

A metodologia analítica para determinação da concentração de urânio total foi baseada na extração seletiva do urânio com TOPO/ciclohexano e o urânio foi determinado diretamente na fase orgânica como U^{VI}, usando PAR como reagente cromóforo. Vale lembrar que em quase todos os métodos espectrofotométricos para determinação de U apresentados na literatura, o mesmo é reduzido a U^{IV}, o que seria bastante trabalhoso do ponto de vista prático, pois necessitaria de etapas de separação de elementos interferentes.

A metodologia para determinação do tório foi baseada na formação de complexo estável do tório com ARSENAZO III em meio de HNO₃. Esta metodologia é clássica na literatura e o método foi adaptado para a lixívia obtida, com alteração da quantidade dos reagentes de mascaramento e adição de outros pertinentes a singularidade da amostra, principalmente para

o zircônio e o ferro, e foi possível obter leituras da ordem de ppb. Embora o Th seja extraído seletivamente junto com o U com TOPO/ciclohexano e determinado com auxílio de THORIN, o que facilitaria sobremaneira a determinação, descartamos essa rota, porque o limite de quantificação é muito alto, maior que 10 ppm. Levando-se em consideração a massa utilizada para lixiviação, não seria aconselhável a aplicação da extração fotométrica.

O Ra-226, Ra-228, Pb-212 e Th-228 foram determinados diretamente do resíduo, tal e qual nos foi enviada, a leitura foi feita após 30 dias com a amostra fechada, em ambiente de baixo BG, a fim de restabelecer o equilíbrio secular. A metodologia é clássica em laboratórios de radioquímica.

Não cabe aqui discutir os valores encontrados para U e Th, sob a ótica dos efeitos a biota e ao bioma. A título de comparação, e até para justificar a importância da caracterização radioquímica do resíduo NTC, foram informados no escopo desse trabalho os valores máximos sob normas legais vigentes para descarte de rejeitos, resíduos ou escórias contendo material radioativo. Essa discussão cabe, quando da pesquisa de uma rota para separação desses elementos desses meios.

6 - Referências Bibliográficas

- ABDELKADER, A.M.; DAHER,A.; EL-KASHEF,E. Novel decomposition method for zircon. **Journal of Alloys and Compounds** **460(2008)**, Maadi, Cairo, Egypt, 13 June 2007. Pg 577-580.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological profile for uranium**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 1999.
- AGRAWAL, Y. K; SHRIVASTAV, P.; MENON, S. K. **Solvent extraction, separation of uranium (VI) with crown ether**.
- ALBERT, R. E. **Thorium – its industrial hygiene aspects**. New York, NY: Academic, 1966.
- ATENCIO, D.; ANDRADE, M.B.; CHRISTY, A.G.; GIERÉ, R; KARTASHOV, P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. **The Canadian Mineralogist**, v.48, p.673-698, 2010.

- AWWAD, N. S. **Equilibrium and kinetic studies of the extraction and stripping of uranium (VI) from nitric acid medium into triphenylphosphine oxide using a single drop column technique**, Chemical Engineering and Processing, p 2-7. 2004.
- BIONDI, J.C.- **Processos metalogénicos e os depósitos minerais brasileiros, oficina de textos, 2003, cap 6, pág. 377-423**
- BORÁK J., SLOVÁK Z., FISHER J., **Verwendung maBIG dissoziierter Komplexe bei spektralphotometrischen Bestimmungen – II. Reaktionen von Arsenazo III mit Uranyl and Thorium (IV)**, Talanta, vol. 17, p 215 – 229, 1970.
- CROUSE, D.J.; BROWN, K.B. **Recovery of thorium, uranium, and rare earths from monazite sulfate liquors by the amine extraction (Amex) process**, Technology Raw Materials, p. 4- 29, 1959.
- EGGBERT, W.S.; PFENNING, G.; MUNZEL, H.; NEBENIUS, H.K. **Nuklidkarte Kernforschungszentrum**, Karlsruhe, 1981.
- GINÉ – ROSIAS, M.F. **Espectromia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP – AES)**. Série didática. USP, Piracicaba, 1998.
- GUPTA, K. K.; KULKARNI; P. G.; THOMAS, G.; VARADARAJAN, N.; SINGH, R. K.; NAIR, M. K. T. **Spectrophotometric determination of uranium using ascorbic acid as a chromogenic reagent**. Talanta. V. 40. P. 507 - 510, 1993.
- HABASHI, F. **Handbook of Extractive Metallurgy**. Wiley – VHC, p. 1649 – 1684, 1997.
- HABASHI, F. T. Principles of insulation, Chapter 11 (Insulation). **Pilkington Insulation Ltd**, 2008. 11/131 – 11/146
- HIÇSONMEZ, U.; ERAL, M. **Investigation of thorium (IV) separation from cerium (IV) on a sílica gel column coated with tri-octylphosphine oxide**, Journal of Alloys and Compounds, 271 – 273, p. 620-624, 1998.
- <http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm81.pdf> acessado em 12/05/2017
- KADAM B.V., MAITI B., SATHE R.M., **Selective spectrophotometric method for the determination of uranium (VI)**, Analyst, vol. 106, p. 724 – 726, 1981.
- KAISER,A.; LOBERT,M.; TELLE,R. Thermal stability of zircon(ZrSiO₄). **Journal of the European Ceramic Society** 28(2008), Mauertrasse5, 52064-Aachen, Germany, 23 April 2008. Pg 2199-2211
- KALIN, W.; WHEELER, W.N.; MEINRATH, G. **The removal of uranium from mining waste water using alga/microbial biomass**, Journal of Environmental Radioactivity, p. 1 – 27, 2004.

- KAMATA, E.; NAKASHIMA, R.; FURUKAWA, M. **Determination of trace amounts of thorium and uranium in coal ash by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction with 2- thenoyltrifluoroacetone and back – extraction with dilute nitric acid.** *J. Anal. At. Spectrom.* V. 2, p. 321-324, 1987.
- KREA, M.; KHALAF, H. **Liquid – liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA – TOPO mixture,** *Hydrometallurgy*, 58, p. 215 – 225, 2000.
- Pollock, E. N., *The spectrophotometric Determination of Uranium*, *Analytica Chimica Acta*, v.88, p. 399- 401, 1977.
- SAVVIN S.B - **Analytical applications of arsenazo III—II: Determination of thorium, uranium, protactinium, neptunium, hafnium and scandium,** *Talanta*, Vol 11, Issue 1, Pages 1-6 , 1964.
- SAVVIN S.B - **Analytical use of arsenazo III: Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements,** *Talanta*, Vol 8, Issue 9, Pages 673-685 , 1961.
- SUBRAMANIAN, M.A.; ARAVAMUDAN, G.; SUBBA RAO, G.V. Oxides pyrochlores – a review. **Progress in Solid State Chemistry**, v.15, p.55-143, 1983.
- Suresh, A.;Patre, Dinesh K.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. Vasudeva, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, p. 341, Jan 2002.
- ZELIKMAN, A. N; KREIN, O. E.; SAMSONOV, G.V. **Metallurgy of Rare Metals.** Second Edition. Ed Jerusalem: Israel Program fro Scientific Translations, 1966