

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Luana Santos de Oliveira



DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO NOS
ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS
ORIUNDOS DO PROCESSAMENTO DA
CASSITERITA

RIO DE JANEIRO

2025

Luana Santos de Oliveira

**DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO NOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE
RESÍDUOS ORIUNDOS DO PROCESSAMENTO DA CASSITERITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador(es): Juacyara Carbonelli Campos
Su Jian
Rosilda Lima

Rio de Janeiro
2025

Gerar a página da ficha catalográfica em <http://fichacatalografica.sibi.ufrj.br/> e substituir esta página por ela, no documento final.

Se o documento vier a ser impresso, esta página deverá ser impressa no verso da anterior (folha de rosto).

Luana Santos de Oliveira

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO NOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE
RESÍDUOS ORIUNDOS DO PROCESSAMENTO DA CASSITERITA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico
Industrial.

Aprovado em ____ de _____. de _____. .

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc, UFRJ

Su Jian, D.Sc, UFRJ

Rosilda Lima, D.Sc, UFRJ

Chaline Detoni, D.Sc, UFRJ

Eneida Regina Guimarães Dourado Ribeiro, D.Sc, CNEN

Rio de Janeiro
2025

*A Deus, fonte de sabedoria e força, e à Virgem Maria, Mãe amorosa e intercessora, que me
guiaram e sustentaram ao longo desta jornada.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo, Paulo, e ao meu filho, Lucas, por todo amor incondicional, sacrifício, paciência e incentivo durante esses anos em que precisei estar ausente para me dedicar aos estudos e à minha formação. Cada conquista minha é, também, de vocês.

Aos meus pais, Antônio e Aldair, por todo amor, apoio e pelos valores que me ensinaram ao longo da vida. Foram vocês que, com esforço e dedicação, me mostraram a importância do conhecimento, da resiliência e do trabalho duro.

À minha família, Camila, Thaís, Celso, Marcos, Maria Clara e Caio, pelo carinho e suporte em toda essa trajetória.

À minha orientadora, Juacyara Campos, pela orientação ao longo deste trabalho.

Aos meus coorientadores, Su Jian, pelo incentivo contínuo durante todo o meu percurso acadêmico, e Rosilda Lima, por sua paciência e dedicação em sanar minhas dúvidas ao longo de minha jornada de pesquisa. Agradeço não apenas pelo suporte acadêmico, mas também pelo exemplo de profissionalismo e compromisso com o ensino, que inspiram a mim e a tantos outros alunos.

À Dra. Elizabeth Pontedeiro, por sua valiosa dedicação e generosidade ao disponibilizar seu tempo para me auxiliar nos ajustes finais da minha escrita acadêmica.

Aos professores que contribuíram de maneira única para minha formação acadêmica e pessoal, transmitindo conhecimento e me fazendo acreditar no poder do conhecimento.

À Gabriela de Assis, que esteve ao meu lado nessa jornada universitária, sempre me apoiando e incentivando. Aos amigos Leonardo Bicalho, Karine Terra e Uriel Fernandes (in memoriam), que também tiveram um papel essencial para que eu chegassem até aqui. E a todos os amigos que, ao longo dessa trajetória, compartilharam comigo angústias, vitórias e aprendizados.

À equipe do laboratório LASME, por me acolherem, ajudarem e incentivarem nos momentos difíceis, vibrando comigo em cada conquista.

Agradeço, de coração, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o meu processo de formação e crescimento acadêmico.

A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.

Albert Einstein

RESUMO

OLIVEIRA, Luana Santos de. **Determinação de Urânio e Tório nos Ensaios de Lixiviação de Resíduos Oriundos do Processamento da Cassiterita.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

Este estudo investiga a lixiviação e solubilização dos radionuclídeos urânio (U) e tório (Th) presentes nas escórias geradas no processamento da cassiterita, com o objetivo de avaliar a mobilidade desses elementos no ambiente. A análise foi conduzida utilizando os ensaios normatizados pela NBR 10.005 e NBR 10.006, além de um experimento de lixiviação por Múltiplas Extrações. Os resultados para os ensaios de lixiviação por múltiplas extrações demonstraram que, mesmo após sucessivas etapas de lixiviação, a liberação de urânio e tório foi mínima, reforçando que a mobilidade dos radionuclídeos em meio aquoso é limitada. A maioria dos radionuclídeos permaneceu retida na matriz sólida, demonstrando que a disposição dos resíduos contendo urânio e tório deve considerar as condições físico-químicas do meio, uma vez que fatores como pH, presença de agentes complexantes e tempo de exposição podem influenciar a mobilidade desses elementos. Além disso, a comparação entre os métodos mostrou que o ensaio NBR 10.005 superestima o potencial de lixiviação em relação ao método de Múltiplas Extrações, o que sugere que ele não reflete as condições reais de campo. Conclui-se que, apesar da presença de urânio e tório nos resíduos, sua mobilidade em ambientes aquosos é limitada, dependendo de fatores como solubilidade, sorção e disponibilidade no material sólido. Sugere-se, ainda, a realização de experimentos em condições reais de campo por períodos prolongados e a aplicação de modelos matemáticos para prever a contaminação do solo e a exposição à radiação ionizante.

Palavras-chave: cassiterita; estanho; escória; urânio; tório; lixiviação; contaminação ambiental.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Luana Santos de. **Determination of Uranium and Thorium in Leaching Assays of Residues from Cassiterite Processing.** Rio de Janeiro, 2025. Undergraduate Thesis (Bachelor's Degree in Industrial Chemistry) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

This study investigates the leaching and solubilization of the radionuclides uranium (U) and thorium (Th) present in slags generated in cassiterite processing, with the objective of evaluating the mobility of these elements in the environment. The analysis was conducted using the tests standardized by NBR 10.005 and NBR 10.006, in addition to a Multiple Extraction Leaching experiment. The results of the multiple extraction leaching tests demonstrated that, even after successive leaching steps, the release of uranium and thorium was minimal, reinforcing that the mobility of radionuclides in aqueous environments is limited. Most of the radionuclides remained retained in the solid matrix, demonstrating that the disposal of waste containing uranium and thorium should consider the physical-chemical conditions of the environment, since factors such as pH, presence of complexing agents and exposure time can influence the mobility of these elements. Furthermore, the comparison between the methods showed that the NBR 10.005 test overestimates the leaching potential in relation to the Multiple Extraction method, which suggests that the former does not reflect real field conditions. It is concluded that, despite the presence of uranium and thorium in waste, their mobility in aqueous environments is limited, depending on factors such as solubility, sorption and availability in the solid material. It is also suggested that experiments be carried out under real field conditions for prolonged periods and that mathematical models be applied to predict soil contamination and exposure to ionizing radiation.

Keywords: cassiterite; tin; slag; uranium; thorium; leaching; environmental contamination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Série de decaimento do Th-232.....	23
Figura 2 - Série de decaimento do U-238.....	26
Figura 3 - Localização dos pontos amostrados nos resíduos de cassiterita.....	38
Figura 4 - Etapa de quarteamento e homogeneinização das amostras.....	39
Figura 5 - Agitador microprocessado modelo Q250MT, da marca Quimis.....	41
Figura 6 - Evolução da lixiviação do U para o Experimento de Múltiplas Extrações	49
Figura 7 - Evolução da lixiviação do Th para o Experimento de Múltiplas Extrações.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Doses regulamentas pela CNEN	17
Tabela 2 - Níveis de dispensa para os radionuclídeos encontrados em rejeitos líquidos	34
Tabela 3 - Níveis de dispensa para os radionuclídeos encontrados em rejeitos líquidos	34
Tabela 4 - Localização dos pontos de amostragem de escória na pilha	38
Tabela 5 - Resultado obtido da varredura por WDXRF do resíduo de minério	47
Tabela 6 - Resultados obtidos das amostras geradas pela NBR 10.005 e pela NBR10.006 ...	48
Tabela 7 - Concentração de urânio e tório por ICP-MS	48
Tabela 8 - Níveis de atividade permitido para dispensa do material com rejeito líquido	51
Tabela 9 - Níveis de atividade permitido para dispensa do material com rejeito sólido.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE - Atividade específica
AES - espectrometria de emissão atômica
ANM - Agência Nacional De Mineração
ASTM - American Society for Testing and Materials
BWR - Boiling Water Reactor
CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear
Conc. – concentração
CRCPD - Conference of Radiation Control Program Directors
DOE - Department of Energy
EPA - Environmental Protection Agency
IAEA - International Atomic Energy Agency
ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
ICRP - International Commission on Radiological Protection
IRD - Instituto de Radioproteção e Dosimetria
ISO - International Organization for Standardization
Kd - Coeficiente de partição
Ma – Milhões de anos
Nat – Natural
NBR - Norma Brasileira Regulamentadora
NCRP - National Council on Radiation Protection and Measurements
NORM - Naturally Occurring Radioactive Material
NRC - Nuclear Regulatory Commission
PA – Padrão primário
pH – Potencial hidrogeniônico
ppb - Partes por bilhão
PPC - Perda por calcinação
ppm - Partes por milhão
ppt - Partes por trilhão

PWR - Pressurized Water Reactor

RP - Radiation Protection

SENCIR – Semana Nacional de Engenharia Nuclear e da Energia das Radiações

TCC - Trabalho de Conclusão de Curso

TENORM - Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

USGS - United States Geological Survey

Uv-Vís – ultravioleta-visível

Vol. - Volume

WDXRF - Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO GERAL.....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 A CASSITERITA.....	20
2.2 TÓRIO	22
2.1.1. Propriedades Físicas, Químicas e Radiológicas.....	22
2.1.2. Aplicações.....	24
2.3 URÂNIO.....	24
2.2.1. Propriedades Físicas, Químicas e Radiológicas.....	25
2.2.2. Aplicações.....	26
2.4 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	27
2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO.....	30
2.4.1. ICP-MS	31
2.4.2. WDXRF	31
2.6 GESTÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS RADIOATIVOS.....	32
2.7 LIXIVIAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO: PESQUISAS E IMPACTOS AMBIENTAIS ..	35
3 METODOLOGIA.....	37
3.1 AMOSTRAGEM.....	37
3.2 ANÁLISE POR WDXRF E ICP-MS DA AMOSTRA SÓLIDA	39
3.3 ENSAIO DE MÚLTIPLAS EXTRAÇÕES	40
3.4 ENSAIO SEGUNDO A NBR 10.005 – EXTRATO LIXIVIADO	41
3.4.1. Equipamentos e Reagentes	42
3.4.2. Metodologia Experimental.....	43
3.5 ENSAIO SEGUNDO A NBR 10.006 – EXTRATO SOLUBILIZADO	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E TEOR DE URÂNIO E TÓRIO PUROS NA ESCÓRIA ..	46
4.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO - MÉTODOS ABNT	47
4.3 LIXIVIAÇÃO POR MÚLTIPLAS EXTRAÇÕES.....	48
4.4 NÍVEIS DE DISPENSA DE REJEITOS LÍQUIDOS NO MEIO AMBIENTE	51
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	53
6 REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o mineral de maior relevância para a extração de estanho é a cassiterita. De acordo com a Agência Nacional de Mineração (ANM, 2018), em 2017, o país detinha aproximadamente 9% das reservas mundiais de estanho contido na cassiterita, ocupando a quarta posição no ranking global. As principais reservas brasileiras estão concentradas na região amazônica, destacando-se a província mineral do Mapuera, no Amazonas (Mina do Pitinga), e a Província Estanífera de Rondônia (Bom Futuro, Santa Bárbara, Massangana e Cachoeirinha) (ANM, 2018).

Pontedeiro (2006) descreve que os depósitos localizados no Amazonas, na porção norte do Cráton Amazônico, estão associados a duas intrusões graníticas do Proterozóico Médio (~1.700 Ma). O primeiro depósito apresenta uma mineralização do tipo greisen, composta por quartzo, mica litinífera, topázio, cassiterita e columbita-tantalita. Já no segundo depósito, o minério contém cassiterita, zirconita, columbita-tantalita, pirocloro e xenotima. A maior parte do urânio e tório presentes no minério encontra-se incorporada à estrutura cristalina desses minerais, com exceção da cassiterita (Pontedeiro, 2006).

Segundo Su *et al.* (2024), o beneficiamento da cassiterita ocorre por meio de processos físicos, como concentração gravitacional, eletrostática e eletromagnética. Na separação magnética, três produtos distintos são obtidos: a cassiterita (não magnética), a columbita-tantalita (fracamente magnética) e um rejeito¹ altamente magnético. No entanto, conforme os autores, devido à eficiência limitada da separação, a cassiterita final pode conter impurezas associadas às séries de U (urânio) e Th (tório), alojadas na estrutura cristalina da columbita e tantalita.

Bastos (2017) explica que, durante a purificação do estanho extraído da cassiterita contendo columbita-tantalita, gera-se uma escória de composição química complexa, com elevados teores de alumínio, silício, ferro, zircônio, elementos de terras raras e outros em menores concentrações. Essa escória também contém radionuclídeos naturais, como tório-232 (Th-232), urânio-238 (U-238) e suas séries de decaimento que, conforme o autor, permanecem em equilíbrio secular enquanto presentes na jazida, podendo manter essa estabilidade até as etapas de beneficiamento (Bastos, 2017).

¹ A escória gerada no processamento de minério contém urânio, tório, além de altas concentrações de silício e zircônio, o que pode conferir um potencial valor comercial. Dessa forma, sua classificação depende do destino final: se houver possibilidade de reaproveitamento, é considerada resíduo; caso não haja viabilidade de uso, torna-se rejeito.

Após a remoção de elementos de interesse estratégico, a escória resultante do processo de purificação do estanho é geralmente depositada a céu aberto, ficando exposta a intempéries, como vento e chuva. O monitoramento rigoroso desses rejeitos, especialmente no que se refere à presença de radionuclídeos, é essencial para minimizar impactos ambientais e proteger o bioma, a biota e a saúde humana.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é o órgão responsável pela fiscalização de atividades envolvendo materiais radioativos no Brasil, incluindo a destinação temporária ou definitiva de resíduos contendo radioatividade natural. Conforme aponta Moura (2016), o programa de proteção radiológica segue as diretrizes estabelecidas pelas normas da CNEN, com destaque para as normas CNEN-NN 3.01, que estabelece os requisitos básicos de proteção radiológica, a CNEN-NN 4.01, que define os requisitos de segurança e proteção radiológica para instalações minero-industriais, e a CNEN-NN 8.01, que estabelece a diretrizes para gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação (Moura, 2016).

Consoante a Garcia (2009), os materiais radioativos de ocorrência natural são conhecidos como *Naturally Occurring Radioactive Material* (NORM). Em materiais naturais, como rochas e minerais, as concentrações de NORM costumam ser baixas e não representam riscos significativos de exposição à radiação. No entanto, o autor explica que algumas atividades industriais podem elevar a concentração de radionuclídeos a níveis preocupantes.

Nas últimas décadas, tem-se dado uma atenção crescente às práticas que podem elevar a concentração natural desses materiais em amostras processadas, conhecidas como *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material* (TENORM). Entre as atividades que podem gerar TENORM, Garcia (2009) destaca o beneficiamento de minérios, a extração e refino de metais, a produção e uso de fertilizantes fosfatados, a queima de combustíveis fósseis e o acúmulo de incrustações na extração de petróleo. Nesse contexto, o autor observa que se enquadram as instalações minero-industriais que utilizam matérias-primas contendo traços de radionuclídeos naturais (Garcia, 2009).

O imenso volume de rejeitos NORM/TENORM produzido anualmente pelas indústrias de mineração, processamento e extração no mundo, vem merecendo a atenção de agências ambientais nacionais e internacionais, bem como de órgãos regulatórios. O manuseio e deposição inadequado de TENORM pode provocar situações que resultem em eventos de contaminação e exposições desnecessárias.

Em conformidade com a EPA (1999) e a RP 122 (2001), a regulamentação de NORM/TENORM é um problema único dentre todos os materiais radioativos, uma vez que os radionuclídeos de interesse ocorrem naturalmente em todo o meio ambiente. Por conseguinte,

as diretrizes para esses materiais devem corresponder a níveis de ocorrência natural de radionuclídeos no meio ambiente para os quais seja possível distinguir os radioelementos resultantes de atividades humanas daqueles que já existem no *background* natural. Ademais, a determinação de níveis práticos para identificar e controlar esse material deve obrigatoriamente levar em consideração a variabilidade dos níveis de radiação naturais em diferentes locais, bem como seus valores médios.

Do ponto de vista dosimétrico, as séries radioativas naturais do U-238 e do Th-232 são as que mais contribuem para a taxa de dose equivalente proveniente de fontes naturais, com participação média da ordem de 1,33 mSv/ano (56% da dose total) e 0,33 mSv/ano (14% da dose total), respectivamente, totalizando ambas, cerca de 70% da dose total (Pontedeiro, 2006).

A Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, por meio da Norma CNEN NN-3.01 – Diretrizes Básicas de Radioproteção, estabelece os limites de dose para Radiações Ionizantes permitidos para diversos setores, garantindo a segurança radiológica e a proteção da saúde humana e do meio ambiente. Tais valores estão estabelecidos em limites de doses anuais e são mostrados na Tabela 1 (CNEN, 2014):

Tabela 1 - Doses regulamentadas pela CNEN

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

*mSv. unidade de dose equivalente de radiação segundo o SI.

Fonte: CNEN (2014).

De acordo com Bastos (2017), visando os impactos radiológicos ambientais que a concentração desse material pode gerar, mineradoras que processam material NORM devem seguir critérios e normas de segurança e proteção radiológica estabelecidos pela CNEN, além de boas práticas internacionais. Segundo critérios estabelecidos por esse órgão fiscalizador, ensaios de simulação são realizados com frequência a fim de obter dados para alimentação de um código preditivo das concentrações desses elementos que podem percolar as camadas de solo a longo prazo.

Neste contexto, é primordial que se saiba como um material TENORM pode impactar o meio ambiente após sua deposição. Uma vez que se utiliza diferentes processos para extrair o mineral de interesse de uma rocha, o resíduo final tem que ser avaliado caso a caso, dependendo do tipo de minério e o método final de extração (processo pirometalúrgico, processo químico aquoso etc.). Assim, não basta analisar somente os teores de contaminantes no resíduo final e sua forma de deposição, mas também como os contaminantes são lixiviados do resíduo ao longo do tempo.

Uma vez que os contaminantes do resíduo de cassiterita a ser estudado pertencem às séries do U-238 e Th-232, onde os “pais e filhos”² possuem meia vida muito longa (série de decaimento desses elementos, apresentados com maior detalhe nas seções 2.1.1 e 2.2.1), é mandatório se proceder a um estudo de seu comportamento a longo prazo. Uma vez que a prática mais comum na deposição desses resíduos é a céu aberto, deve-se avaliar a lixiviação desse material submetido às intempéries.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi determinar o teor de lixiviação dos radionuclídeos urânio e tório em escória obtida do processamento da cassiterita, avaliando sua mobilidade por meio de ensaios específicos de lixiviação.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos para a presente proposta de pesquisa, são colocados os seguintes:

- Aplicar diferentes metodologias, incluindo normas técnicas da ABNT e ensaios de múltiplas extrações, para simular condições ambientais de lixiviação.
- Analisar a concentração de urânio e tório nas amostras sólidas e líquidas obtidas utilizando técnicas analíticas como WDXRF e ICP-MS, respectivamente.

² Os pais são núcleos instáveis, como o U-238 e o Th-232, que sofrem decaimento radioativo, gerando filhos, que são os produtos imediatos desse processo. Esses filhos podem ser estáveis ou continuar decaindo até atingir um isótopo estável, encerrando a série de decaimento do elemento. Essa relação pode ser melhor compreendida por meio das séries de decaimento do urânio e do tório apresentadas nas seções “2.1 Tório” e “2.2 Urânio”, ilustradas nas Figuras 1 e 2.

- Avaliar a mobilidade dos radionuclídeos urânio e tório nos resíduos de cassiterita por meio de ensaios de lixiviação.
- Comparar os resultados obtidos com limites regulatórios estabelecidos por órgãos competentes, como a CNEN.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

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

- Após a introdução, o Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, com a contextualização a respeito do urânio e do tório, suas propriedades, ocorrências e aplicações, os ensaios de lixiviação abordados no trabalho, as técnicas analíticas utilizadas e as principais pesquisas envolvendo a temática deste trabalho.
- No Capítulo 3, são apresentadas as metodologias adotadas para a amostragem, o desenvolvimento dos três ensaios de lixiviação e os métodos analíticos empregados na determinação das concentrações de urânio e tório naturais.
- No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados, incluindo uma avaliação do teor dos radionuclídeos analisados nas amostras líquidas em comparação com a concentração desses elementos na escória, determinada a partir da abertura total do resíduo. Além disso, é analisada a mobilidade dos radionuclídeos urânio e tório nos resíduos de cassiterita por meio de ensaios de lixiviação, possibilitando a compreensão do comportamento desses elementos em condições ambientais simuladas. Por fim, os resultados são comparados com os limites regulatórios estabelecidos por órgãos competentes, como a CNEN, a fim de verificar a conformidade dos resíduos analisados com as normas vigentes.
- O Capítulo 5 expõe as conclusões obtidas ao final do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.
- Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as referências utilizadas para revisão deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A crescente preocupação com os impactos ambientais pelos rejeitos gerados por instalações mÍnero-industriais e nucleares, impulsionou o desenvolvimento de pesquisas voltadas à compreensão da mobilidade dos radionuclídeos, especialmente urânio e tório, no meio ambiente. A lixiviação desses elementos representa um fator crítico na avaliação da contaminação ambiental, uma vez que pode resultar na migração de substâncias radioativas para águas subterrâneas e solos, ampliando os riscos de exposição humana e ecossistêmica.

Historicamente, o estudo da mobilidade de radionuclídeos tem evoluído de abordagens empíricas, como os ensaios laboratoriais padrão de lixiviação que não representam condições reais de mobilidade dos contaminantes no ambiente, para metodologias sofisticadas de modelagem computacional, como o uso de software e modelagem de risco radiológico ambiental, permitindo previsões mais precisas sobre o comportamento desses contaminantes em diferentes cenários ambientais. Paralelamente, avanços nos métodos analíticos possibilitaram maior precisão na quantificação de urânio e tório em diferentes matrizes ambientais, contribuindo para a definição de regulamentações e diretrizes para o gerenciamento seguro desses rejeitos.

Neste contexto, este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os principais aspectos envolvidos na lixiviação de urânio e tório, incluindo suas propriedades físico-químicas e radiológicas, os ensaios laboratoriais utilizados para avaliação de sua mobilidade e os métodos analíticos aplicados na quantificação desses elementos. Além disso, o capítulo apresenta o desenvolvimento histórico e metodológico dos estudos sobre a lixiviação de urânio e tório e a gestão de resíduos radioativos para a proteção ambiental.

2.1 A CASSITERITA

Descoberto há cerca de 5000 anos, na Idade dos Metais, o estanho (Sn) foi essencial para a produção do bronze, usado em utensílios, armas e ferramentas. Com o tempo, seu uso se expandiu devido às suas propriedades, como maleabilidade, não tóxico, resistência à corrosão e baixa temperatura de fusão, apesar de sua baixa ductilidade. Hoje, é amplamente empregado na indústria siderúrgica, de solda e química, em ligas metálicas, fusíveis, resistências elétricas, galvanoplastia e na fabricação de fungicidas e preservantes de madeira, têxteis e papel.

A cassiterita é o principal mineral de minério de extração de estanho, sendo amplamente explorada em diversas regiões do mundo, incluindo o Brasil. Seu nome deriva do grego

kassiteros, que significa “estanho”. Segundo Pontedeiro (2006), esse mineral é encontrado em formações aluvionares, rochas primárias e intemperizadas, sendo frequentemente associado a outros minerais, como quartzo, feldspato, columbita e tantalita.

Conforme descrito por Nogueira (2016), a cassiterita pertence ao grupo dos óxidos do rutilo, e assim como os minerais desse grupo, apresenta típica geminação em cotovelo. A geminação em cotovelo é um tipo de geminação cristalográfica observada em minerais, na qual dois cristais “gêmeos” se unem formando um ângulo semelhante a um cotovelo. Esse tipo de geminação ocorre devido a uma inter penetração ou reorientação simétrica de cristais durante seu crescimento ou após tensões mecânicas.

Ainda segundo Nogueira (2016), entre as características principais desse mineral destacam-se sua elevada densidade relativa (6,8 - 7,1 g/cm³), hábito bipiramidal e prismático, coloração geralmente marrom, preta ou castanha e dureza entre 6 e 7 na Escala de Mohs. Além disso, é geralmente translúcida e possui elevada resistência química e física, tornando-se um mineral de grande valor econômico e industrial.

Sob essa perspectiva, este trabalho aborda a escória resultante do processamento da cassiterita, extraída na região de Pitinga, no município de Presidente Figueiredo, localizada ao norte do estado do Amazonas. De acordo com Garcia (2009), nessa área predominam rochas do Grupo São Roque, divididas em três formações: Pirapora, Estrada dos Romeiros e Boturuna, havendo exposição de rochas graníticas e de sedimentos aluvionares de idade quaternária. Sob a ação de agentes naturais como vento e chuva, as rochas graníticas sofreram modificações ao longo do tempo, resultando em um solo siltoso variando até um material argilo-siltoso.

Segundo Garcia (2009), e conforme descrito no documento Cassiterita (2021), a cassiterita pode conter vestígios de urânio e tório devido ao seu processo de beneficiamento, no qual esses elementos se associam a minerais acessórios presentes nos depósitos onde é encontrada, tais como o pirocloro $[(Na_3Ca)_2(Nb,Ta)-(O_3F)_7]$. Esses depósitos, especialmente em granitos e pegmatitos ou em depósitos de aluviões derivados dessas rochas, são naturalmente enriquecidos em elementos das séries do urânio e do tório. De acordo com informações da literatura, durante o processo de concentração da cassiterita, esses minerais podem ser incorporados aos rejeitos e, em menor proporção, à própria cassiterita, resultando na presença de radionuclídeos nos materiais extraídos e processados. Por isso, o beneficiamento da cassiterita pode gerar resíduos com potencial radiológico, exigindo cuidados específicos no seu manejo para evitar impactos ambientais e riscos à saúde humana.

Nesse contexto, a cassiterita desempenha um papel fundamental na mineração e metalurgia do estanho, sendo um recurso essencial para diversas indústrias. Seu beneficiamento

e aplicações tecnológicas tornam esse mineral de grande importância econômica e estratégica. Contudo, os impactos ambientais resultantes do seu processamento, como a geração de rejeitos contendo radionuclídeos naturais, especialmente urânio e tório, impulsionaram o desenvolvimento de pesquisas voltadas à compreensão da mobilidade desses elementos no meio ambiente e à busca por soluções para mitigar seus efeitos.

2.2 TÓRIO

Conforme relatado por Gonçalves (2017), o tório (Th) foi descoberto em 1829 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius, após análise de um mineral norueguês que continha óxido de um elemento ainda não identificado, esse óxido era a torita (ThSiO_4). Berzelius nomeou o elemento em homenagem ao deus nórdico Thor. A radioatividade do tório foi então descoberta em 1898 por Curie e por Schmidt.

Bastos (2017) explica que o tório é um metal relativamente abundante, encontrado na crosta terrestre em maiores concentrações do que o urânio. No entanto, ele ocorre em pequenas quantidades. Ainda segundo o autor, o tório nunca é encontrado de forma isolada na natureza, estando sempre vinculado a outros elementos. Seus principais recursos no mundo estão presentes em minerais como a monazita, torita e torianita. De acordo com a USGS (2023), o Brasil possui a segunda maior reserva mundial de tório, com 630 mil toneladas.

A seguir são apresentadas algumas propriedades físicas, químicas e radiológicas do tório, bem como suas aplicações.

2.1.1. Propriedades Físicas, Químicas e Radiológicas

De acordo com Habashi (1997), o tório natural é um elemento químico de símbolo Th e número atômico 90, na tabela periódica é o segundo elemento da série dos actinídeos. Com 4 elétrons de valência, é considerado um metal de transição tetravalente. É um metal prateado e dúctil, com baixas propriedades de resistência mecânica e química. Ainda segundo o autor, em temperatura ambiente, o tório metálico demonstra-se com alta resistência a corrosão, pois em contato com a água mantém-se estável. Bastos (2017) completa que, quando exposto ao ar, o tório permanece estável, mas, ao ser contaminado por óxido de tório (ThO_2), oxida-se lentamente, mudando de cor para cinza ou preto.

Segundo Gonçalves (2017), na natureza, o tório ocorre na forma de óxidos (torianita), silicatos (torita) e fosfatos, frequentemente associado a elementos de terras raras. Existem 32 isótopos conhecidos desse elemento, porém, devido à sua meia-vida e abundância, o Th-232 é o principal isótopo encontrado na natureza, representando quase a totalidade do tório natural. Ainda segundo o autor, esse isótopo possui uma meia-vida extremamente longa, de aproximadamente 14,05 bilhões de anos, o que permite que ainda seja encontrado hoje, com cerca de 80% de seu estoque remanescente desde a formação da Terra. Outros isótopos de tório aparecem apenas em vestígios como produtos de decaimento do urânio e do próprio tório, incluindo o Th-230 (meia-vida de 75.400 anos), o Th-229 (7.880 anos) e o Th-228 (1,91 anos). Os demais isótopos radioativos possuem meias-vidas inferiores a 30 dias, sendo que a maioria decai em menos de 10 minutos. A série de decaimento do tório é apresentada na Figura 1.

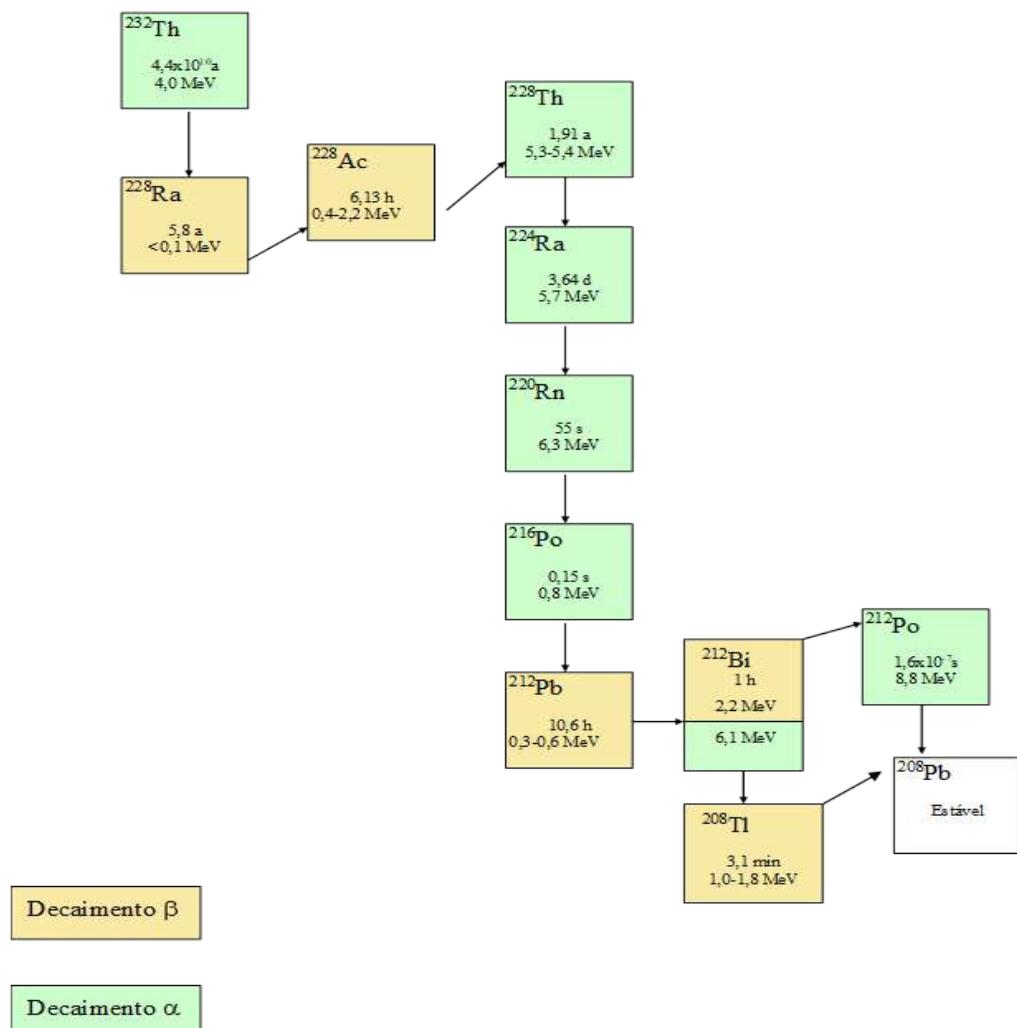


Figura 1- Série de decaimento do Th-232.

Fonte: PONTEDEIRO, 2006.

2.1.2. Aplicações

Conforme descrito por Freitas (2008), nos anos 70, o tório ocupou um lugar importante na matriz energética mundial como combustível nuclear em reatores regeneradores (breeders). Isso se deve à sua capacidade de conversão em urânio-233, por captura neutrônica e desintegração beta. Freitas (2008) e Freitas (2022) destacam que o tório é o único elemento capaz de realizar *breeding* na faixa térmica.

De acordo com LIMA (2024), o processo de *breeding* consiste na conversão de um isótopo fértil em um isótopo físsil dentro de um reator nuclear, permitindo a geração sustentada de energia. No caso do tório, esse fenômeno ocorre quando o Th-232, que é fértil, captura um nêutron e se transforma em U-233, um isótopo físsil capaz de manter uma reação em cadeia dentro de um reator nuclear.

Segundo informações da literatura, o tório também pode ser aplicado para fabricação de luminárias, ligas metálicas, catalisador químico, emissor de elétrons na produção de filamentos incandescentes, como suporte para catalisadores, como trocador inorgânico e como ampliador do índice de refração em vidros. Ele também foi utilizado como agente de radiocontraste para alguns exames clínicos, mas caiu em desuso quando foi associado a muitas incidências de câncer em pacientes que utilizaram o medicamento.

2.3 URÂNIO

Conforme descrito por Santos (2011), o urânio (U) é um elemento químico de grande relevância no cenário energético e estratégico mundial, pois possui um papel importante na diversificação das matrizes energéticas e na transição para uma economia mais limpa e sustentável. Descoberto por M.H. Klaproth em 1789, em Berlim, e isolado por E.M. Peligot em 1841, em Paris, por redução do tetracloreto de urânio anidro (UCl_4) com potássio, seu nome faz referência ao planeta Urano.

No Brasil o urânio é considerado um recurso estratégico, onde sua mineração é controlada pela União, através da CNEN. De acordo com a ANM (2010), a legislação brasileira estabelece o monopólio estatal sobre a pesquisa, lavra e comercialização do urânio.

Segundo Bastos (2017), na crosta terrestre, encontram-se vestígios de urânio em quase todas as rochas, solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas. O minério de urânio mais comum e importante é a uraninita, composta por U_3O_8 (octóxido de triurânio). No entanto, geralmente, ele ocorre em baixas concentrações. Segundo a ANM (2010), o Brasil é detentor

da sétima maior reserva mundial de urânio, com 309 mil toneladas de U_3O_8 . Contudo, suas reservas economicamente viáveis dependem da concentração de urânio nos minérios e das tecnologias disponíveis para sua extração e processamento.

A seguir são apresentadas algumas propriedades físicas, químicas e radiológicas do urânio, bem como suas aplicações.

2.2.1. Propriedades Físicas, Químicas e Radiológicas

Pertencente ao grupo dos actinídeos na tabela periódica, o urânio natural é um elemento químico de símbolo U e número atômico 92. É um metal radioativo prateado, maleável e dúctil, menos duro que o aço, que oxida facilmente em contato com o ar (Bizerra, 2020).

Segundo Dias Junior (2017), os estados de oxidação do urânio variam entre +3 e +6, sendo os compostos hexavalentes e tetravalente os de maior importância, formando dióxidos (UO_2), trióxidos (UO_3) e óxidos mistos de urânio (U_3O_8). Na natureza, o UO_2 é encontrado em minerais de uraninita e pechblenda, e industrialmente é produzido no ciclo do combustível pela redução do UO_3 . Outrossim, o octóxido de triurânio (U_3O_8) é a forma de urânio mais estável e difundida na natureza. Ele pode ser encontrado naturalmente no mineral pechblenda, mas também é formado por oxidação de muitos compostos de urânio, como sais de urânio, urânio metálico e UO_3 , em altas temperaturas.

Conforme a ANM (2010), o urânio é considerado mais abundante que o mercúrio, o antimônio, a prata e o cádmio e tão abundante quanto o molibdênio e o arsênio.

Por sua vez, Santos (2011) destaca que, no meio ambiente, o urânio ocorre naturalmente como três isótopos radioativos: 238-U, 235-U e 234-U, com percentual de abundância atômica de 99,283%, 0,711% e 0,005%, respectivamente. No entanto, outros isótopos podem ser sintetizados pelo homem em laboratório, reatores de pesquisa e aceleradores de partículas.

Nadaleti (2016) relata que, dentre os radionuclídeos descendentes do U-238 destaca-se o Ra-226, que possui uma meia-vida de 1600 anos e que por emissão alfa forma o radônio-222, um gás nobre radioativo que pode representar um risco significativo à saúde. Embora o radônio em si não cause danos diretos à saúde, pois é um gás nobre e não fica retido no sistema respiratório, o problema está em seus filhos radioativos (produtos de seu decaimento), como polônio-218 e polônio-214, que são radionuclídeos alfa-emissores. Ainda segundo o autor, esses filhos do radônio têm facilidade de se ligar a aerossóis (partículas em suspensão no ar) e, quando inalados, podem ser depositados no aparelho respiratório. Após a inalação dessas

partículas, elas podem sofrer decaimento radioativo e liberar radiação alfa, que é altamente ionizante e pode danificar o DNA das células. A Figura 2 detalha a série de decaimento do ^{238}U .

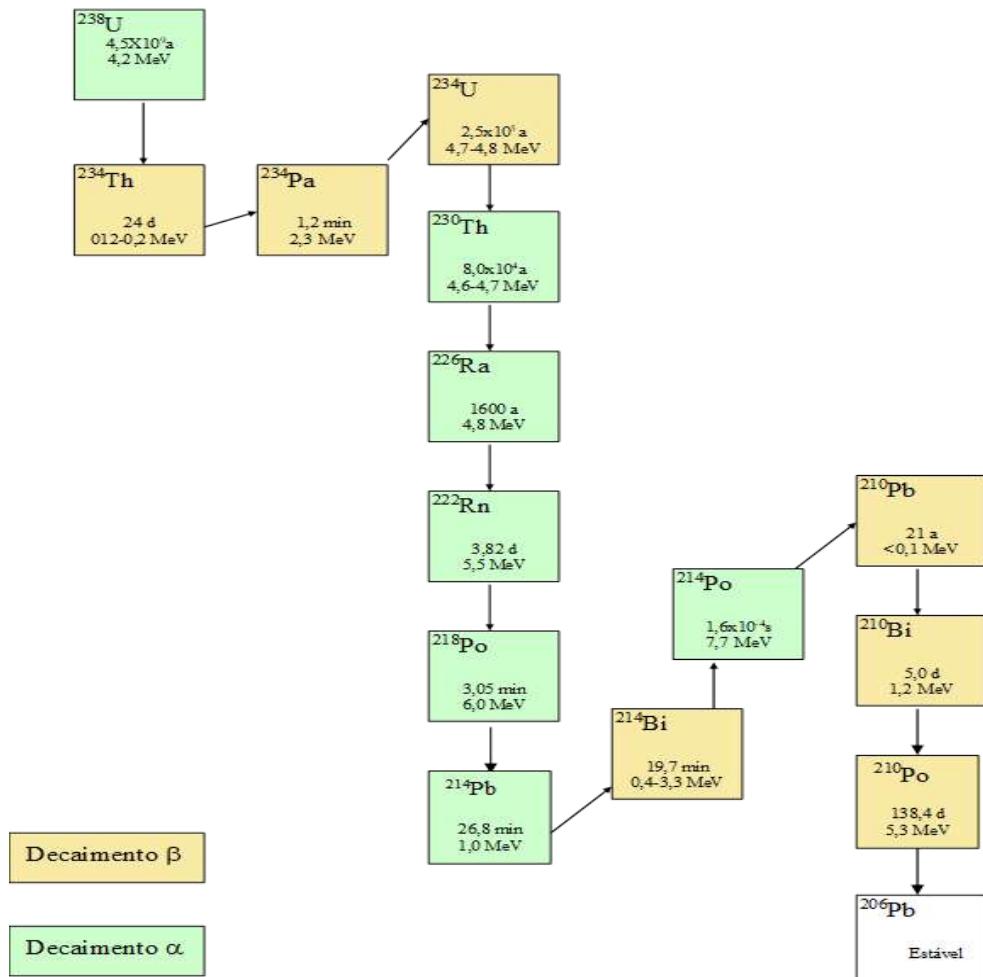


Figura 2- Série de decaimento do U-238.

Fonte: PONTEDEIRO, 2006.

2.2.2. Aplicações

Por muitos anos, o urânio foi utilizado como corante de esmaltes cerâmicos, no tingimento de fotografias e como fixadores para seda e lã, até que suas propriedades radioativas foram descobertas em 1866 pelo francês Henri Becquerel.

Tavares (2019) destaca que, outra aplicação importante para o urânio na medicina nuclear. Reatores nucleares que utilizam urânio como combustível produzem diversos radioisótopos amplamente utilizados na medicina, tanto para diagnósticos quanto para terapias. Entre eles, destacam-se: o césio-137 e cobalto-60, utilizado em terapias contra câncer; o iodo-131, empregado no tratamento de hipertireoidismo; o ítrio-90, usado no tratamento de câncer

de fígado; o estrôncio-90, utilizado na radioterapia de cânceres ósseos; e o molibdênio-99, que se transforma em tecnécio-99m, amplamente usado em diagnósticos médicos.

Contudo, a principal aplicação do urânio na atualidade está relacionada ao ciclo do combustível nuclear. Conforme aponta Santos, após a descoberta da fissão nuclear e o desenvolvimento de reatores, o urânio passou a ser utilizado na geração de energia nuclear e na fabricação de armas nucleares.

Segundo a ANM (2010), no ciclo do combustível nuclear, o urânio enriquecido é transformado em combustível para reatores nucleares. Tudo começa com o processo de mineração e beneficiamento para produção do concentrado de U_3O_8 , chamado de *yellow cake*, seguido pela conversão deste concentrado em gás (UF_6) e seu posterior enriquecimento. Por fim, o gás enriquecido é reconvertido em pó de dióxido de urânio (UO_2) para fabricação das pastilhas. Essas pastilhas são colocadas dentro de varetas metálicas para formar o combustível nuclear, utilizado para gerar energia através da fissão em reatores nucleares tipo.

De acordo com McKinley (2018), os reatores nucleares BWR (*Boiling Water Reactor*) e PWR (*Pressurized Water Reactor*) são dois dos tipos mais comuns de reatores nucleares usados para geração de energia. Ambos utilizam o calor gerado pela fissão nuclear para transformar água em vapor, mas o processo em cada tipo de reator difere em como a água é tratada e utilizada. O PWR mantém a água sob alta pressão em dois circuitos separados, evitando a ebulição, enquanto o BWR permite que a água ferva diretamente no reator, gerando vapor em um único circuito.

Outrossim, o urânio empobrecido, subproduto do ciclo do combustível nuclear, pode ser reaproveitado na produção de blindagens de radiação em equipamentos de radioterapia e na fabricação de recipientes para transporte de materiais radioativos.

2.4 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Segundo Bastos (2017) e Pontedeiro (2006), as cadeias de decaimento do urânio-238 e do tório-232 têm o potencial de atingir equilíbrio radioativo secular, mas isso ocorre apenas em sistemas fechados. No entanto, esse equilíbrio é frequentemente interrompido por processos industriais e fatores ambientais, alterando a dissolução e mobilidade dos radionuclídeos. Para avaliar o impacto ambiental e o comportamento geoquímico desses radionuclídeos, são realizados ensaios laboratoriais que simulam condições ambientais.

De acordo com Cauduro (2003), uma forma de avaliar a possível liberação dos elementos radioativos presentes em uma escória é realizar um conjunto de ensaios de lixiviação que defina

e quantifique os mecanismos de liberação de solutos sob uma gama de condições ambientais. Através desta abordagem, um conjunto de ensaios podem ser usados para avaliar o comportamento do material quanto a possível reutilização, reciclagem e cenários de disposição, facilitando a análise do ciclo de vida do material.

De acordo com Su *et al.* (2024), em termos de ensaios de laboratório para se avaliar resíduos a serem dispostos, diversas entidades desenvolveram métodos que usam diferentes premissas, e com diferentes objetivos. Ainda de acordo com o autor, em termos de ensaios de lixiviação do material, pode-se dividir em três categorias: 1) regulatórios - são aqueles aprovados e publicados pela agência regulatória com o propósito de gerar informação específica para submissão e aprovação em um contexto legal; 2) métodos padrão - são aqueles adotados por organizações de normas (ASTM, ISO, ABNT), e são projetados para um conjunto específico de condições e muitas vezes de materiais; e 3) métodos de pesquisa - desenvolvidos com um propósito específico. Em termos do Brasil não há, até o momento, a determinação regulatória na área nuclear para o uso de um particular ensaio de laboratório para orientar a deposição dessas escórias, nem quais requisitos regulatórios devam ser atendidos, exceto a limitação de dose efetiva para público em geral.

Conforme aponta Cauduro (2003), os experimentos de lixiviação sequencial ajudam a descrever os processos de sorção e dissolução dos radionuclídeos do resíduo sólido. O experimento de batelada consiste na adição de uma quantidade de escória em água e em agitar constantemente a mistura para se determinar a concentração de elementos de interesse que venham a ser solubilizados quando misturados com água e com pH controlado. Em determinados intervalos de tempo são coletadas alíquotas do líquido sobrenadante para posterior análise, e este volume é reposto por uma nova quantidade de água deionizada.

Com relação a mecanismos físico-químicos na liberação dos contaminantes, Tiwari (2015) afirma que três processos são importantes: dissolução do mineral (controle de solubilidade), processos de adsorção/dessorção (controle de sorção), e disponibilidade (ou conteúdo total) no material sólido. Segundo Pontedeiro (2016), um exemplo de controle de solubilidade é a dissolução de um óxido metálico contido no produto. Algumas espécies químicas apresentam afinidade para adsorção em superfícies reativas, e cátions de metais pesados, por exemplo, não são controlados pelo fenômeno de dissolução, mas sim frequentemente controlados por adsorção na superfície das partículas sólidas do solo, que podem estar carregadas negativamente ou positivamente em solos tropicais.

De acordo com Cauduro (2003), o fator tempo é relevante na liberação dos metais pesados e elementos radioativos em um resíduo, onde se pode ter uma dissolução lenta dos

minerais, e nestes casos tem-se que estimar as possíveis consequências dessa liberação ao longo de todo o tempo desejado.

Segundo informações de ABNT (2004b), o ensaio de solubilização regulamentado pela NBR 10.006 é utilizado para gerar uma solução a partir do rejeito, com o objetivo de classificar esses resíduos conforme a ABNT NBR 10004:2024, distinguindo-os entre as classes 1 (perigosos) e 2 (não perigosos). A Parte 1 da norma estabelece os requisitos para essa classificação, enquanto a Parte 2 descreve o Sistema Geral de Classificação de Resíduos (SGCR), fornecendo diretrizes e procedimentos para a aplicação prática da classificação. Por sua vez, de acordo com ABNT (2004a), o ensaio de lixiviação descrito na NBR 10.005 é essencial para avaliar o potencial de lixiviação de elementos presentes em materiais sólidos em um ambiente ácido, sendo particularmente útil na simulação de contaminação de águas subterrâneas decorrente de aterros sanitários. Contudo, Su *et al.* (2024) afirmam que os resultados segundo essas duas normas podem não ser adequados ou suficientes para a análise de alguns materiais. Em alguns casos, o ensaio pode ser muito conservativo, em razão de permitir a remoção dos contaminantes que se encontram na área superficial do material, superestimando as concentrações liberadas; por outro lado não fornece o comportamento da lixiviação a longo prazo. Isto é particularmente importante nos casos em que há grande retenção, seja por adsorção ou outros mecanismos, dos solutos nas camadas de solo subjacentes à disposição dos resíduos.

Em conformidade com o descrito por EPA (2012), o procedimento de múltiplas extrações foi projetado para simular a lixiviação em um ambiente real que um material sólido pode vir a sofrer, quando submetido a repetidos episódios de precipitação em um sistema de deposição, conforme preconizado no guia elaborado pela Agência Ambiental Americana. Tiwari (2015) complementa que o método de múltiplas extrações se destina a simular tempos da ordem de um século de ciclo atmosférico anual e a exposição prolongada a um meio lixiviente. Esse ensaio é projetado para medir propriedades de lixiviação intrínsecas, melhor compreender os mecanismos de liberação e fornecer uma “tradução” mais precisa (por exemplo, utilizando modelagem de liberação), entre os ensaios de laboratório e o que deve acontecer em campo para os constituintes de interesse.

De acordo com o verificado na literatura, cada classe de ensaio de lixiviação é projetada para verificar algum aspecto específico da lixiviação, e eles são usados, em última análise, para avaliar o comportamento da lixiviação do resíduo/rejeito para propósitos regulatórios (comparação com limites de concentração previamente definidos) ou predizer o comportamento da lixiviação a longo prazo (no caso de avaliação de segurança). Os resultados dos ensaios de

lixiviação são usados como termo fonte nos modelos de transporte e avaliação de impacto humano e ecológico.

Conforme Su *et al.* (2024), entende-se como termo fonte a concentração de contaminantes na entrada do domínio de simulação de transporte. Matematicamente, é a condição de contorno na entrada. Os ensaios de lixiviação são utilizados para estimar a quantidade de contaminantes que podem ser liberados de um material sólido (como rejeitos industriais ou resíduos minerais) para o meio ambiente, especialmente para a água. Esses resultados são fundamentais para modelos de transporte e avaliação de impacto ambiental porque fornecem a chamada "concentração termo fonte", ou seja, a quantidade inicial de contaminantes disponíveis para dispersão em solos, águas subterrâneas e superficiais.

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO

Há uma grande variedade de métodos analíticos disponíveis na literatura para a quantificação de urânio e tório em água, solo e em vários outros tipos de amostras. Segundo Santos (2011), os métodos mais utilizados são os radiométricos, baseados no cálculo do número de átomos do radionuclídeo de interesse em função do decaimento (usando sua meia-vida), e os espectrométricos, baseados na medida da razão massa/carga dos átomos, fluorescência, absorção ou emissão da radiação. Ainda segundo o autor, para a escolha do método mais adequado de análise, deve-se levar em conta a natureza da amostra e a presença de interferentes. Muitas técnicas necessitam de quantidade razoável de amostra, possuem interferentes e não são rápidas e de fácil análise.

Segundo Bastos (2017), métodos colorimétricos, como a técnica de espectrofotometria por Uv-Vís utilizando arsenazo III e PAR (4- (2-pyridylazo) resorcinol) como cromóforos, são bastante utilizados para determinação de urânio e tório nas amostras líquidas. No entanto, é importante considerar a concentração dos radionuclídeos nas amostras, devido ao limite de sensibilidade da técnica.

Por isso, nos últimos anos, houve um avanço significativo na busca por novos métodos para a determinação de traços de metais, impulsionado principalmente pelo desenvolvimento de produtos metalúrgicos com composições cada vez mais especializadas. Esse progresso tem levado ao aprimoramento de técnicas analíticas mais rápidas, sensíveis e de alta precisão.

Neste contexto, as técnicas por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e a Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda para análise elementar (WDXRF) têm ganhado destaque.

Segundo Nogueira (2023), o ICP-MS é uma técnica altamente sensível e precisa para a determinação de urânio e tório, permitindo análises rápidas e detecção de isótopos com baixo limite de detecção, sendo ideal para quantificação e análise isotópica de uma ampla gama de elementos.

Por sua vez, segundo Scapin (2004), a WDXRF é uma técnica multielementar, não destrutiva e de fácil preparação, usada para identificar e quantificar elementos desde o berílio até o urânio. Além disso, oferece alta precisão e excelente resolução espectral, sendo amplamente empregada na análise de materiais sólidos.

A seguir é apresentado uma breve revisão sobre os conceitos de cada equipamento utilizado para as análises deste trabalho.

2.4.1. ICP-MS

Muitas técnicas têm sido utilizadas na determinação de urânio e tório em amostras ambientais. Contudo, a composição química presente na escória e a presença de alguns elementos interferentes dificultam a quantificação individual desses radionuclídeos.

Por isso, a técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) tem sido amplamente utilizada. Conforme descrito por Nogueira (2023), essa é uma técnica que permite determinações com alta precisão, rápidas (devido à possibilidade de análise multi-elementar em uma única medição), possibilita análise de isótopos estáveis e de nanopartículas inorgânicas, necessita de baixos volumes de amostras e com baixo limite de detecção (na unidade de ppt – parte por trilhão ou ng/L). Ainda segundo o autor, o equipamento é capaz de detectar elementos do lítio ao urânio da tabela periódica. O ICP-MS utiliza um plasma de energia alta (até 1,5 kW) como fonte de ionização, como argônio, e um espectro de massa de alta ou baixa resolução como detector (setores magnético e elétrico, ou quadrupolo). Essa é atualmente uma das técnicas analíticas mais poderosas para a determinação da concentração total dos isótopos de um elemento ou a sua composição isotópica.

2.4.2. WDXRF

De acordo com Scapin (2004), a Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda para análise elementar (WDXRF) é uma técnica analítica

quali-quantitativa, multielementar, capaz de detectar elementos da tabela periódica partindo do berílio ao urânio, rápida, não destrutiva e de fácil preparação (não necessita do uso de curvas de calibração individuais). Além disso, necessita de baixa quantidade de amostra e tem limites de detecção comparáveis às técnicas de absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes (ICP/AES).

Segundo a *International Atomic Energy Agency* (2022), o método de análise é baseado nas medidas das intensidades do raio x característico emitidos por elementos que constituem a amostra. A radiação emitida é separada por cristais difratores, segundo a lei de Bragg, e detectada por sistemas apropriados, como detectores proporcionais (para baixas energias) e cintiladores (para altas energias). Essa é uma técnica simples, que oferece alta precisão e excelente resolução espectral (Scapin, 2004).

2.6 GESTÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS RADIOATIVOS

A regulamentação de materiais radioativos de ocorrência natural (NORM) e seus resíduos tecnologicamente aprimorados (TENORM) varia entre diferentes países, seguindo diretrizes internacionais estabelecidas por órgãos como a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e a Comunidade Europeia. Atualmente, rejeitos radioativos, como os estudados por Pierre e Marie Curie e aqueles gerados pela indústria mineral, não podem ser descartados sem controle, pois ultrapassam os níveis de isenção recomendados.

De acordo com a publicação número 37 da ICRP (1977), na China, todos os materiais naturalmente radioativos são classificados como radioativos e enquadrados em uma norma nacional de 1988, baseada no ICRP (1977) e nas Normas Básicas de Segurança da IAEA. Já na Holanda e na Alemanha, materiais com até 100 Bq/g são isentos de controle, e substâncias naturais podem chegar a 500 Bq/g, desde que permaneçam em sua matriz original. A Noruega, por sua vez, adota um limite mais restritivo de 10 Bq/g para radionuclídeos como Ra-226, Ra-228 e Pb-210, especialmente no setor de petróleo e gás.

Nos Estados Unidos, não há um sistema regulatório unificado para NORM/TENORM, e a regulamentação é complexa, com diversas agências responsáveis por diferentes aspectos. Segundo Smith *et al.* (2003), o *Nuclear Regulatory Commission* (NRC), por exemplo, não possui autoridade regulatória na área de TENORM, enquanto o *Department of Energy* (DOE) supervisiona resíduos provenientes de suas atividades, e a *Environmental Protection Agency* (EPA), uma organização com responsabilidades complexas, desenvolve normas e orientações nacionais para exposição ao público. Além disso, entidades como NCRP (*National Council on*

Radiation Protection and Measurements) e CRCPD (*Conference of Radiation Control Program Directors*), organização consultiva sem qualquer autoridade, fornecem recomendações e sugestões de regulamentos técnicos que podem ser adotados pelos estados americanos para materiais NORM/TENORM.

De forma geral, uma prática comum em vários países é considerar que resíduos contendo radionuclídeos de longa meia-vida, como urânio (U) e tório (Th), devem ser gerenciados com a premissa de que permanecerão radiologicamente ativos por séculos, afirma Pontedeiro (2016). Isso reforça a necessidade de políticas claras e padronizadas para a gestão de NORM/TENORM, visando minimizar os riscos para a saúde pública e o meio ambiente.

No Brasil, para materiais radioativos NORM/TERNOM, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) estabelece diretrizes para disposição desses materiais no meio ambiente. As principais normas aplicáveis incluem: a CNEN-NN 3.01, que estabelece os requisitos básicos de proteção radiológica e a CNEN-NN 4.01, que define os requisitos de segurança e proteção radiológica para instalações mínero-industriais.

Segundo normas da CNEN (2014a), no Brasil, para deposição de rejeitos contendo elementos radioativos, como o urânio e o tório, é necessária uma avaliação de segurança que inclui: (a) simulação de eventos e transporte de contaminantes no ar, solo e água subterrânea; (b) avaliação quantitativa da exposição humana (Pontedeiro, 2006).

Para prever o comportamento dos radionuclídeos em diferentes cenários de contaminação, utilizam-se softwares de modelagem computacional, que simulam o transporte de contaminantes no meio ambiente. Entre essas ferramentas, destaca-se o RESRAD, Hydrus e o AERMOD amplamente empregados na análise de segurança radiológica ambiental e atmosférica. Segundo Pontedeiro (2016), o software ambiental permite avaliar processos como lixiviação e sorção, fornecendo estimativas sobre a migração de radionuclídeos no solo, e sua possível chegada aos lençóis freáticos. Por sua vez, de acordo com Su *et al.* (2024), o software atmosférico permite avaliar a dispersão atmosférica de contaminante particulados no ar, esse modelo de dispersão de contaminantes incorpora a dispersão do ar com considerando fatores como topografia, meteorologia e emissões de fontes. Essas simulações são essenciais para a tomada de decisões sobre o gerenciamento seguro de rejeitos radioativos, auxiliando na proteção da saúde pública e do meio ambiente.

Ademais, outra norma importante para o gerenciamento de material radioativo, é a norma CNEN NN 8.01 de 2014. No anexo II desse documento, a norma define os limites para concentração de radionuclídeos presentes na amostra que podem ser dispensados como rejeito líquido no meio ambiente, em valores de Bq/L. Esta norma define, entre outras coisas, o limite

máximo de atividade que cada radionuclídeo presente na amostra deve ter para isentar o tratamento do rejeito.

A Tabela 2 apresenta o valor máximo de cada radionuclídeo de acordo com a norma citada acima.

Tabela 2 - Níveis de dispensa para os radionuclídeos encontrados em rejeitos líquidos

RADIONUCLÍDEO / NÍVEL DE DISPENSA	CNEN NN 8.01 - NÍVEL DE DISPENSA DE REJEITOS LÍQUIDOS (Bq/L)
Urânio-238	5,60
Tório-232	0,56

Fonte: CNEN, 2014

Por sua vez, em seu anexo VI, a norma define os níveis de atividade máximos permitidos para a dispensa de materiais sólidos contendo radionuclídeos, em valores de kBq/kg. A Tabela 3 apresenta o valor máximo permitido de cada radionuclídeo para dispensa, de acordo com a norma citada acima.

Tabela 3 - Níveis de dispensa para os radionuclídeos encontrados em rejeitos líquidos

ELEMENTO (Nº ATÔMICO)	RADIONUCLÍDEO	Limite de Concentração de Atividade para Dispensa de Materiais (Quantidade ≤1000 kg) (kBq/kg)
Tório (90)	Th (natural)	1,00E+00
Urânio (92)	U (natural)	1,00E+00

Fonte: CNEN, 2014

Diante das diretrizes regulatórias adotadas globalmente para a gestão de materiais NORM/TENORM, observa-se a necessidade de políticas padronizadas que assegurem a proteção ambiental e a segurança radiológica. No Brasil, o gerenciamento desses rejeitos segue diretrizes estabelecidas pela CNEN, que exigem avaliações de segurança detalhadas, incluindo modelagens computacionais para prever o comportamento dos radionuclídeos no meio ambiente. Ferramentas como o software RESRAD e o Hydrus desempenham um papel

fundamental nesse processo, permitindo simular a migração de contaminantes e subsidiar decisões sobre a disposição segura desses materiais. Considerando a longa meia-vida de radionuclídeos como urânio e tório, torna-se essencial adotar medidas rigorosas de controle e monitoramento, garantindo a conformidade com as normas nacionais e internacionais e minimizando os riscos à saúde pública e ao ecossistema.

2.7 LIXIVIAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO: PESQUISAS E IMPACTOS AMBIENTAIS

Segundo Santos (2011) e Freitas (2008), urânio e tório desempenham um papel fundamental na matriz energética mundial, sendo utilizados como combustíveis nucleares em reatores de fissão para a geração de energia. O urânio é amplamente empregado em reatores convencionais, enquanto o tório apresenta grande potencial para reatores de quarta geração, oferecendo uma alternativa mais segura e sustentável. No entanto, apesar de sua relevância comercial no mercado global, a mineração e o beneficiamento desses radionuclídeos geram impactos ambientais significativos, resultando em grandes volumes de rejeitos e desafios na sua deposição e gestão no meio ambiente.

A crescente preocupação ambiental levou à criação de regulamentações mais rigorosas para disposição de resíduos sólidos contendo radionuclídeos. No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (2014a, 2014b, 2014c) estabeleceu diretrizes por meio da Norma CNEN NN 3.01, que define limites de exposição e segurança para materiais radioativos, a CNEN NN 4.01, que define os requisitos de segurança e proteção radiológica para instalações mínero-industriais, e a CNEN-NN 8.01, que estabelece a diretrizes para gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação. A ABNT (2004a, 2004b) também desenvolveu normativas para avaliar a lixiviação e solubilização de resíduos sólidos, com destaque para as normas NBR 10.005 e NBR 10.006, que padronizam procedimentos laboratoriais para extração de contaminantes e classificação de resíduos.

O teste de lixiviação preconizado na NBR 10.005 é muito importante em termos de estimativa do potencial real de lixiviação dos elementos de um material sólido e é extremamente útil quando se deseja simular a contaminação advinda de aterros sanitários, que pode atingir águas subterrâneas. Contudo, pode não ser adequado ou suficiente para a análise de alguns materiais.

Com isso, avanços tecnológicos permitiram o desenvolvimento de diferentes ensaios laboratoriais para avaliar a lixiviação de radionuclídeos. Segundo a literatura, métodos padronizados foram estabelecidos, dentre eles inclui-se: o *Multiple Extraction Procedure*

(MEP) da EPA (2012); o *Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Acidic Extraction Fluid* (ASTM D-5284); o *Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water* (ASTM D-4793); baseados em testes desenvolvidos na comunidade europeia na década de 80. A escolha do método depende do objetivo do estudo e das características de mobilidades dos contaminantes.

Paralelamente, pesquisas experimentais começaram a explorar métodos de lixiviação para avaliar a percolação de radionuclídeos em diferentes matrizes ambientais. Trabalhos como o de Cauduro (2003) contribuíram para a compreensão dos mecanismos de liberação de radionuclídeos sob diferentes condições de pH e umidade, enquanto softwares de modelagem ambiental, como o Hydrus, passaram a ser utilizados na década de 2000 para prever o comportamento de radionuclídeos em diferentes cenários de contaminação. Estudos mostraram que a simulação computacional auxilia na gestão segura de rejeitos radioativos ao prever processos como sorção, difusão e transporte de contaminantes.

Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para abordar a destinação ou depósito adequado de resíduos contendo materiais radioativos de ocorrência natural (NORM/TENORM). Trabalhos como os de Su *et al.* (2024), têm se concentrado na caracterização da migração de radionuclídeos em escórias industriais e na avaliação de impacto radiológico.

A pesquisa sobre lixiviação e mobilidade de radionuclídeos percorreu um longo caminho desde os primeiros estudos sobre radioatividade e exposição até a implementação de modelos sofisticados de análise ambiental. Atualmente, a integração de ensaios experimentais padronizados, modelagem computacional avançada e regulamentações rigorosas permite um controle mais eficiente sobre a disposição de resíduos radioativos, garantindo maior segurança ambiental e ocupacional.

3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a abordagem metodológica adotada para a avaliação da mobilidade dos radionuclídeos urânio e tório em resíduos de cassiterita. Inicialmente, descreve-se o processo de amostragem, realizado conforme a norma ABNT NBR 10.007.

A caracterização do resíduo foi realizada por meio de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), permitindo a determinação precisa dos teores de urânio e tório. Essa última, a amostra foi exposta ao processo de abertura total da amostra para posterior análise.

Para investigar a mobilidade dos radionuclídeos, foram conduzidos três ensaios de lixiviação: (i) Lixiviação por Múltiplas Extrações, simulando a liberação gradual dos elementos em condições ambientais controladas; (ii) Ensaio conforme a NBR 10.005, que avalia a potencial liberação de contaminantes a partir do resíduo sólido em contato com soluções extratoras padronizadas; e (iii) Ensaio conforme a NBR 10.006, que determina a solubilidade dos elementos no meio aquoso.

Os ensaios foram realizados sob condições controladas de pH, temperatura e agitação, garantindo a reprodutibilidade dos experimentos. As amostras líquidas resultantes foram analisadas por ICP-MS para quantificar as concentrações de urânio e tório, fornecendo subsídios para a avaliação da mobilidade desses elementos e posterior comparação com limites regulatórios estabelecidos por órgãos competentes.

3.1 AMOSTRAGEM

Seguindo a norma ABNT 10.007 (ABNT, 2004c), que trata da amostragem de resíduos sólidos, foram coletadas amostras deformadas do resíduo do minério na instalação em diferentes pontos e profundidades, em um total de 8 kg. Essas amostras compostas foram coletadas na pilha de resíduos advindos do processamento atual de cassiterita no empreendimento, em 6 locais e com profundidade de até 30 cm, conforme Figura 3, nos pontos definidos na Tabela 3.



Figura 3 - Localização dos pontos amostrados nos resíduos de cassiterita.

Fonte: Su *et al*, 2024

A Tabela 4 fornece as coordenadas dos pontos de amostragem escolhidos.

Tabela 4 - Localização dos pontos de amostragem de escória na pilha

Local	Latitude	Longitude
Ponto 01	-23.407952°	-46.971049°
Ponto 02	-23.407919°	-46.970820°
Ponto 03	-23.407732°	-46.970767°
Ponto 04	-23.407574°	-46.970860°
Ponto 05	-23.407667°	-46.970960°
Ponto 06	-23.407482°	-46.971021°

Fonte: SU *et al*, 2024.

Após a coleta, as diferentes amostras foram homogeneizadas seguindo as técnicas de amostragem de homogeneização e quarteamento, de acordo com o apresentado na Figura 4.

A homogeneização da amostra tem por objetivo obter uma distribuição mais uniforme dos constituintes, permitindo assim o quarteamento em frações de menor massa. Os métodos

de homogeneização mais utilizados são as pilhas, na forma de tronco de cone ou longitudinais. Por sua vez, o quarteamento em pilhas cônicas é um dos métodos mais tradicionais para o fracionamento de amostras. Este método consiste em homogeneizar o material cuidadosamente e formar uma pilha cônica. Após a formação do cone, seu topo é nivelado para facilitar a divisão do material em quatro partes iguais, utilizando dois planos verticais que se cruzam no eixo central da pilha.

As duas técnicas foram baseadas nos métodos de quarteamento de amostras sólidas aplicados pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM, 2001).



(a), (b) e (c) Representação de Pilha Cônica para quarteamento; (d) Pilha Longitudinal da Escória para homogeneização.

Figura 4 - Etapa de quarteamento e homogeneização das amostras.

Fonte: SU *et al*, 2024

3.2 ANÁLISE POR WDXRF E ICP-MS DA AMOSTRA SÓLIDA

Para determinar a composição química da escória, foi realizada uma análise semiquantitativa do resíduo por WDXRF (*Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*) utilizando um equipamento Panalytical, modelo Axios Max.

Além disso, a amostra sólida passou por um processo de abertura total por fusão e lixiviação ácida, sendo posteriormente analisada por ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) com um equipamento Agilent 7700x, permitindo a quantificação precisa dos teores de urânio e tório puros.

A metodologia empregada para a abertura total foi desenvolvida e aplicada pela equipe do CETEM, contudo, não se teve acesso a essa metodologia.

Nas amostras líquidas dos ensaios de lixiviação e solubilização foi utilizada a técnica analítica por ICP-MS, utilizando câmara de colisão de hélio e rênio como padrão interno. As curvas de calibração foram preparadas pelo CETEM em ácido nítrico 3%. O equipamento utilizado para as medidas foi o ICP-MS 7700x, da marca Agilent.

Todo o preparo e a análise das amostras, tanto por WDXRF quanto por ICP-MS, foram conduzidos pela equipe do CETEM.

3.3 ENSAIO DE MÚLTIPLAS EXTRAÇÕES

A amostra sólida analisada apresentava umidade e, para evitar qualquer interferência nos resultados, tornou-se necessária a remoção de seu teor de umidade por meio do método da estufa. Para isso, a amostra foi submetida a uma temperatura de até 42°C, utilizando uma estufa com circulação forçada de ar e exaustão ou estufa a vácuo. Além disso, foi verificado se o tamanho das partículas na amostra sólida atendia o exigido pelas normas NBR10.005 e NBR 10.006, garantindo que apresentassem uma granulometria de até a 9,5 mm.

No processo de Lixiviação por Múltiplas Extrações, uma alíquota de 150 g do resíduo seco foi transferida para o frasco de lixiviação do agitador mecânico e um volume de 600 mL de água deionizada foi adicionada. A mistura foi colocada em agitação e o pH foi ajustado para 5,5.

A matriz sólida foi submetida a extrações sucessivas em tempos predefinidos de 3 h, 7 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 168 h e 192 h. Em cada intervalo, foram retirados 300 mL do lixiviado, com reposição ao sistema de água deionizada na mesma quantidade do líquido retirado. O pH foi ajustado após cada reposição do meio extrativo. Durante todo o processo, o meio permaneceu em agitação. O equipamento utilizado foi o agitador microprocessado modelo Q250MT, da marca Quimis, apresentado na Figura 5.



Figura 5 - Agitador microprocessado modelo Q250MT, da marca Quimis

Durante o processo, alguns fatores físicos foram observados e controlados para garantir a reproduzibilidade e a representatividade dos experimentos. A granulometria da amostra sólida estava abaixo de 9,5 mm, conforme exigido pelas normas brasileiras aplicadas neste trabalho, as normas NBR 10.005 e NBR 10.006. A agitação foi mantida constante, em 100 rpm, e a temperatura controlada para permanecer em torno de 23°C, considerando a condição de campo. A proporção líquido/sólido foi escolhida de modo que permita simular as condições mais adversas de exposição dos resíduos ao processo de lixiviação.

A água utilizada nos experimentos foi a deionizada, evitando a presença de íon que pudessem interferir nos experimentos de lixiviação e solubilização. O pH foi ajustado para 5,5, valor correspondente ao da chuva na área de deposição do rejeito. As escolhas citadas visaram evitar o efeito tampão e preservar a acidez característica dos solos brasileiros, bem como da precipitação levemente ácida. Caso fosse seguido diretamente um dos métodos da EPA e da ASTM, como o *Multiple Extraction Procedure (MEP-1320)* e o *Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water (ASTM D-4793)*, o efeito tampão poderia ocorrer, elevando o pH do experimento além do desejado e comprometendo a representatividade das condições ambientais reais.

3.4 ENSAIO SEGUNDO A NBR 10.005 – EXTRATO LIXIVIADO

O procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, segundo a ABNT NBR 10.005/2004, foi dividida em duas etapas. Na primeira, foi realizada uma análise de pH para determinação do meio extratante. Em seguida, no procedimento de lixiviação, a amostra foi lixiviada com o meio extratante sob agitação durante (18 ± 2) h, à temperatura de

até 25°C, filtrada e armazenada para posterior análise. Abaixo são apresentados os equipamentos e reagentes utilizados, a metodologia para determinação do meio extratante e do processo de lixiviação (ABNT, 2004a).

3.4.1. Equipamentos e Reagentes

- ❖ Escória.
- ❖ Peneiras com abertura até 9,5 mm.
- ❖ Cadinho de porcelana para secar amostra.
- ❖ Estufa.
- ❖ dessecador
- ❖ Frasco para armazenar extrato Lixiviado de polietileno 2 L.
- ❖ Espátula.
- ❖ Bastão de Vidro.
- ❖ Barra magnética (peixinho).
- ❖ Agitador magnético.
- ❖ Agitador rotativo com frasco de polietileno de 2 L.
- ❖ Medidor de pH
- ❖ Aparelho de Filtração a vácuo.
- ❖ Balança analítica de alta precisão
- ❖ Balão Volumétrico de 1 L
- ❖ Papel de filtro.
- ❖ Vidro de relógio de 12 cm de diâmetro
- ❖ Fita de politetrafluoretileno (PTFE)
- ❖ Água deionizada (ultrapura isenta de orgânicos)
- ❖ Ácido clorídrico (HCl) PA, 1,0 N.
- ❖ Ácido Nítrico (HNO₃) PA, 1,0 N.
- ❖ Hidróxido de sódio (NaOH) PA, 1,0 N.
- ❖ Ácido acético glacial (HOAc) PA.
- ❖ Soluções de extração:
 - 1) solução de extração número 1: adicionar 5,7 mL de ácido acético glacial a água deionizada e isenta de orgânicos, água ultrapura isenta de orgânicos, e adicionar 64,3 mL de NaOH 1,0 N. Completar o volume a 1 L. O pH desta solução deve ser 4,93 ± 0,05;

2) solução de extração número 2: adicionar 5,7 mL de ácido acético glacial a água deionizada, água ultrapura isenta de orgânicos, e completar para o volume de 1 L. O pH desta solução deve ser $2,88 \pm 0,05$.

Importante ressaltar que, caso a solução não seja utilizada imediatamente, o pH deve ser verificado antes do uso.

3.4.2. Metodologia Experimental

3.4.2.1. Determinações preliminares em amostras sólidas

Assim como na metodologia por múltiplas extrações, a amostra passou pelo método da estufa para redução do teor de umidade. Ademais, foi verificado o tamanho granulométrico da partícula sólida, assegurando que a granulometria não ultrapassasse 9,5 mm.

3.4.2.2. Determinação da solução de extração

Após submeter a amostra à etapa descrita na seção 3.4.2.1, adicionou-se uma alíquota de 5,0 g do material e 96,5 mL de água deionizada em um béquer, sendo o recipiente coberto com um vidro de relógio. A solução foi então agitada vigorosamente por 5 minutos utilizando um agitador magnético.

O pH da solução foi medido. Caso o valor obtido fosse $\leq 5,0$, a solução de extração utilizada seria a nº 1.

Se o pH fosse $> 5,0$, deveria ser adicionado 3,5 mL de HCl 1 N. Com o béquer coberto com um vidro de relógio, a mistura foi colocada em agitação e aquecida a 50°C por 10 minutos.

Após o resfriamento, o pH da solução foi novamente medido. Caso o valor obtido fosse $\leq 5,0$, a solução de extração utilizada seria a nº 1; se o pH permanecesse $> 5,0$, deveria ser utilizado a solução de extração nº 2.

3.4.2.3. Procedimentos de lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100% - Lixiviação de não voláteis

Após a execução dos procedimentos descritos no item 3.4.2.1, uma alíquota de $(100 \pm 0,1)$ g da amostra foi pesada e transferida para o frasco de lixiviação do agitador rotativo. Em

seguida, utilizou-se uma quantidade de solução de extração, nº 1 ou nº 2, conforme estabelecido no item 3.4.2.2, correspondente a 20 vezes a massa da amostra utilizada.

O material foi colocado sob agitação por um período de (18 ± 2) horas, à temperatura de até 25°C , com uma rotação de (30 ± 2) rpm no agitador rotativo.

Ressalta-se que dependendo da amostra, pode ocorrer aumento de pressão interna. Neste caso, deve-se abrir o frasco após períodos de 15 minutos, 30 minutos e 1 hora de agitação.

Após a finalização do período de 18 horas, a amostra foi filtrada utilizando um sistema de filtração a vácuo. Quando necessário, o filtro foi substituído para facilitar o processo de filtração.

O filtrado obtido foi denominado extrato lixiviado. Seu pH foi determinado e a amostra foi armazenada em frasco de polietileno para posterior análise.

3.5 ENSAIO SEGUNDO A NBR 10.006 – EXTRATO SOLUBILIZADO

O procedimento para obtenção do extrato solubilizado seguiu as diretrizes da ABNT NBR 10.006/2004. Para isso, primeiro foi determinado o teor de umidade do resíduo sólido. Em seguida, foi adicionado a amostra do resíduo seco o meio extratante, neste caso água deionizada. A mistura foi agitada por 5 minutos e deixada em repouso por 7 dias. Por fim, a amostra foi filtrada e seu pH analisado, para posterior análise dos elementos em questão. Abaixo são apresentados os equipamentos e reagentes a serem utilizados, e a metodologia experimental do processo de extração (ABNT, 2004a).

3.5.1. Equipamentos e Reagentes

- ❖ Escória.
- ❖ Peneiras com abertura até 9,5 mm.
- ❖ Cadiño de porcelana para secar amostra.
- ❖ Estufa.
- ❖ Dessecador.
- ❖ Frasco para armazenar extrato Lixiviado de polietileno 2L.
- ❖ Espátula.
- ❖ Agitador magnético.
- ❖ Barra magnética (peixinho).

- ❖ Medidor de pH.
- ❖ Aparelho de Filtração a vácuo.
- ❖ Balança analítica de alta precisão.
- ❖ Frasco de polietileno de 1L.
- ❖ Papel de filtro.
- ❖ Béquer.
- ❖ Filme PVC.
- ❖ Água deionizada e isenta de orgânicos.
- ❖ Aparelho de filtração a vácuo.
- ❖ Funil de Buchner com Placa Porosa Sinterizada.
- ❖ Membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade.

3.5.2. Metodologia Experimental

Inicialmente, em conformidade com as metodologias anteriormente aplicadas, foi necessário remover o teor de umidade da amostra e verificar a distribuição granulométrica das partículas para até 9,5 mm.

Em seguida, uma amostra de 250 g do resíduo e 1 L de água deionizada, isenta de compostos orgânicos, foram transferidos para o frasco do agitador rotativo. A mistura foi agitada em baixa velocidade por 5 minutos.

Após o tempo de agitação, o frasco foi vedado e mantido em repouso por um período de 7 dias, sob temperatura de até 25°C.

Então, a solução foi filtrada utilizando um aparelho de filtração equipado com uma membrana filtrante de 0,45 µm de porosidade. O filtrado obtido foi definido como o extrato solubilizado.

O pH foi determinado e a amostra foi armazenada em um frasco de polietileno para posterior análise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de concentração do U natural (U_{nat}) e do Th natural (Th_{nat}) foram obtidas em termos de massa, devido ao processo de análise/medição adotado (ICP-MS). No entanto, para a caracterização de materiais radioativos e o cumprimento das diretrizes estabelecidas pelo órgão fiscalizador, a CNEN, a concentração deve ser expressa em Becquerel (Bq), unidade do Sistema Internacional que representa o número de desintegrações por segundo (1 Bq = 1 desintegração/s). Para converter a concentração de massa para Bq, é necessário utilizar a atividade específica (AE) do material, expressa em Bq por grama (Bq/g).

De acordo com Lauria (2014), o urânio natural consiste, basicamente, da mistura dos radioisótopos: U-238, U-234 e U-235. No entanto, em termos de massa de urânio natural o que predomina é a massa do U-238. Desta forma, pode-se estimar a atividade específica do urânio natural a partir da concentração de atividade de U-238, dado que 1 mg de urânio natural está relacionado com uma atividade de 12,44 Bq de U-238.

Ainda segundo Lauria (2014), para o Th_{nat} , como na natureza praticamente todo tório encontrado está na forma do Th-232, para o cálculo de sua atividade específica da assume-se que 1 mg de tório natural está relacionado com uma atividade de 4,08 Bq de U-238.

De modo geral, este capítulo mostra os resultados obtidos para a análise da composição química da escória e do processo de abertura total da escória para determinação da concentração de urânio e tório de forma pura no sólido. Além disso, é apresentada a concentração dos radionuclídeos urânio e tório nas amostras dos ensaios para as normas abordadas e para o processo de Múltiplas Extrações.

Nele também é apresentado uma avaliação dos limites de atividade específica encontrados nas amostras dos processos de lixiviação e solubilização e o valor estabelecido pela CNEN.

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E TEOR DE URÂNIO E TÓRIO PUROS NA ESCÓRIA

A partir da varredura por WDXRF do resíduo de minério, foi possível determinar os elementos presentes na amostra, como apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultado obtido da varredura por WDXRF do resíduo de minério

Composto	Massa (%)	Composto	Massa (%)	Composto	Massa (%)
Na ₂ O	2,00	Fe ₂ O ₃	5,00	Yb ₂ O ₃	0,22
MgO	3,40	CuO	<0,10	HfO ₂	1,60
Al ₂ O ₃	7,00	ZnO	0,67	Ta ₂ O ₅	0,64
SiO ₂	32,30	SrO	<0,10	WO ₃	0,11
P ₂ O ₅	0,29	Y ₂ O ₃	0,48	PbO	0,11
SO ₃	0,28	ZrO ₂	14,30	ThO ₂	2,00
K ₂ O	0,87	Nb ₂ O ₅	4,00	U ₃ O ₈	0,22
CaO	17,90	SnO ₂	2,20	PPC	1,70
TiO ₂	1,50	CeO ₂	0,31		
MnO	0,65	Nd ₂ O ₃	0,20		

PPC. Perda por calcinação a 1000°C

A análise por WDXRF forneceu o teor de urânio e tório na escória em óxido. Por isso, a amostra passou por uma abertura total e foi analisada pela técnica de ICP-MS, onde foram medidas concentrações de urânio e tório naturais no resíduo de a $6,0 \times 10^5$ ppb e $1,49 \times 10^7$ ppb, respectivamente.

4.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO - MÉTODOS ABNT

Nos ensaios preliminares seguindo a norma NBR 10.005, foi verificado que o meio extratante para a amostra em questão era a solução de extração nº 1.

Uma vez que os resultados foram obtidos em termos de concentrações e não de atividade específica, foi realizado a conversão desses valores. Para isso, utilizou-se as equações 1 e 2 propostas por Lauria (2014), que permitem converter a concentração mássica para atividade específica, conforme apresentado a seguir.:

Atividade para o urânio:

$$1 \text{ mg de } U = 12,44 \text{ Bq de } U - 238 \quad (1)$$

Atividade para o tório:

$$1 \text{ mg de } Th = 4,08 \text{ Bq de } Th - 232 \quad (2)$$

Os resultados para a análise por ICP-MS das amostras geradas utilizando as normas da NBR 10.005 (extrato lixiviado) e da NBR 10.006 (extrato solubilizado) são apresentados na Tabela 6, com suas respectivas atividades específicas.

Tabela 6 - Resultados obtidos das amostras geradas pela NBR 10.005 e pela NBR10.006

Amostras / Analitos	Th (ppm = mg/L)	Th (Bq/L)	U (ppm = mg/L)	U (Bq/L)
NBR 10.005	9,57E-02	3,90E-01	9,76E-02	1,21E+00
NBR 10.006	1,10E-03	4,49E-03	7,80E-04	9,70E-03

A literatura sobre a disposição de NORM/TENORM é limitada, pois esses aterros geralmente são administrados por empresas privadas, e os estudos disponíveis costumam ter acesso restrito aos proprietários. Ademais, cada rejeito possui características específicas do tipo de mineral processado e do ambiente onde eles são armazenados. Por isso, não é possível a comparação com valores da literatura. Contudo, considerando o teor inicial de urânio ($6,0 \times 10^5$ ppb) e tório ($1,49 \times 10^7$ ppb) na escória, determinados após a abertura total da amostra, pode-se inferir que os valores obtidos seguindo as normas utilizadas estão abaixo do valor inicial, sendo considerado que lixiviabilidade/solubilidade dos analitos durante os processos é baixa.

4.3 LIXIVIAÇÃO POR MÚLTIPLAS EXTRAÇÕES

O mesmo procedimento de conversão utilizado para os resultados dos ensaios da seção 4.2 foi aplicado para os resultados do experimento de extração sequencial, a fim de permitir fazer uma avaliação simplificada do limite de dispensa de rejeito dos radionuclídeos analisados.

Os resultados para a análise por ICP-MS das amostras do processo de Lixiviação por Múltiplas Extrações são apresentados na Tabela 7, com suas respectivas atividades específicas.

Tabela 7 - Concentração de urânio e tório por ICP-MS

Amostras / Analitos	U (ppm = mg/L)	U (Bq/L)	Th (ppm = mg/L)	Th (Bq/L)
Branco	< 1,00E-05	< 1,24E-04	< 2,00E-05	< 8,16E-05
T1 = 3 h (1º dia)	3,70E-04	4,60E-03	4,30E-05	1,75E-04
T2 = 7 h (1º dia)	5,20E-04	6,47E-03	8,50E-04	3,47E-03
T3 = 24 h (2º dia)	1,00E-03	1,24E-02	6,30E-04	2,57E-03
T4 = 48 h (3º dia)	1,90E-04	2,36E-03	2,30E-03	9,38E-03
T5 = 72 h (4º dia)	1,70E-04	2,11E-03	2,30E-03	9,38E-03
T6 = 96 h (5º dia)	1,90E-04	2,36E-03	1,30E-03	5,30E-03
T7 = 168 h (6º dia)	1,90E-04	2,36E-03	2,00E-03	8,16E-03
T8 = 192 h (7º dia)	3,90E-04	4,85E-03	3,90E-03	1,59E-02
Total Extraído	3,03E-03	3,77E-02	1,33E-02	5,44E-02

Após a análise das amostras obtidas nos ensaios das NBR e na metodologia de Múltiplas Extrações, considerando o teor inicial de urânio ($6,0 \times 10^5$ ppb) e tório ($1,49 \times 10^7$ ppb) na escória, determinados após a abertura total da amostra, e os resultados obtidos nas amostras líquidas, com valores de $3,03 \times 10^{-3}$ mg/L de urânio e $1,33 \times 10^{-2}$ mg/L de tório, pode inferir que a lixiviabilidade/solubilidade dos analitos durante o processo de extração é baixa.

A partir dos resultados obtidos para as amostras do ensaio de Múltiplas Extrações, apresentados na Tabela 7, foi traçado um gráfico com a evolução da taxa de lixiviação/solubilização de urânio e tório ao longo do tempo, apresentados nas Figuras 6 e 7.

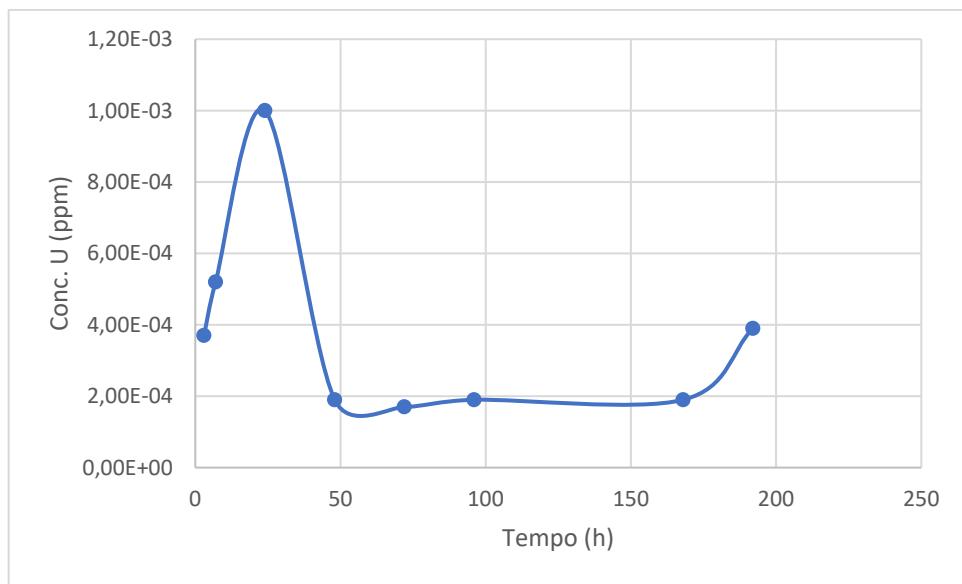


Figura 6 - Evolução da lixiviação do U para o Experimento de Múltiplas Extrações

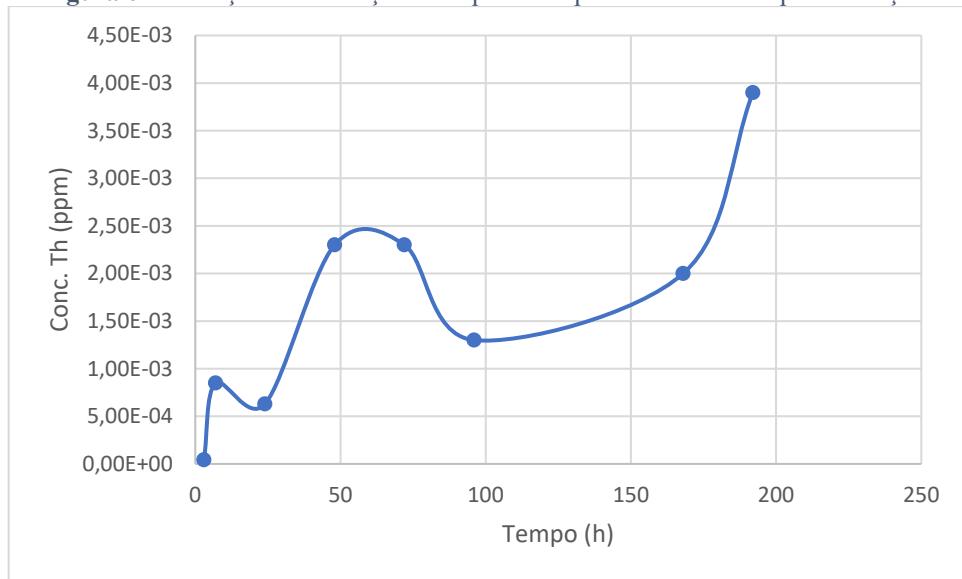


Figura 7 - Evolução da lixiviação do Th para o Experimento de Múltiplas Extrações

De acordo com a evolução da concentração obtida dos gráficos ao longo do tempo, pode-se inferir que os valores de concentração máximos medidos para as amostras do processo de Múltiplas Extrações ficam muito abaixo do valor obtido pela NBR 10.005. A curva do urânio apresenta um primeiro pico, no tempo de 24 h (provavelmente a lixiviação é controlada pela concentração adsorvida na superfície da escória), caindo o valor e se mantendo na maior parte do tempo em valores menores, quase constantes. O segundo pico ($t = 192$ h) pode ser interpretado que a lixiviação está sendo controlada pelo fenômeno de difusão. No caso do tório tem-se o primeiro pico por volta de 48 h, com decaimento nos tempos subsequentes, e aumento em $t = 192$ h, observando-se os fenômenos de concentração periférica removível e depois difusão como controladores da lixiviação. Em ambos os casos, a última fase, onde a lixiviação é controlada pela dissolução da matriz, não chegou a ser atingida e necessitaria experimentos com períodos muito superiores aos usados, que é somente realizado para verificar a taxa de lixiviação/solubilização para disposição final de rejeitos.

De acordo com Su et al. (2024) o ensaio realizado segundo a NBR 10.005 superestima a liberação de radionuclídeos para o meio-ambiente, por lixiviar principalmente a contaminação adsorvida na superfície do material, servindo como um indicativo, mas não refletindo as condições de campo. Essa norma, ao utilizar um pH mais baixo do que o da chuva, promove uma extração mais agressiva dos contaminantes superficiais, enquanto na natureza, a lixiviação ocorre ao longo do tempo, conforme a água da chuva infiltra e dissolve gradualmente os contaminantes. Do ponto de vista do órgão regulatório, esse resultado é considerado favorável, pois adota uma abordagem mais conservativa.

Quanto a trabalhos relacionados com a disposição de NORM/TENORM, a literatura é escassa, uma vez que usualmente esses aterros são operados por empresas privadas, e os estudos são de acesso restrito aos proprietários. No caso do resíduo estudado, sabe-se que os radionuclídeos se encontram incorporados na matriz da rocha-mãe, e que durante o processo de extração dos metais de interesse atingem-se temperaturas elevadas, o que permite a formação de partes vítreas na escória. Isso explica o fato de se ter contaminantes adsorvidos na superfície do material, na rede cristalina, bem como na fase vítreia. No caso da escória depositada a céu aberto, empilhada, a água da chuva infiltra na camada de escória retira inicialmente o contaminante que se encontra na superfície dos grãos de escória. E lentamente vai lixiviando o material e retirando os contaminantes que se encontram incorporados aos grãos de escória (taxa de lixiviação/solubilização).

4.4 NÍVEIS DE DISPENSA DE REJEITOS LÍQUIDOS NO MEIO AMBIENTE

A norma CNEN NN 8.01 de 2014, em seus anexos II e VI, define os limites para concentração de radionuclídeos presentes na amostra que podem ser dispensados como rejeito líquido e sólido no meio ambiente. Esta norma define, entre outras coisas, o limite máximo de atividade que cada radionuclídeo presente na amostra deve ter para isentar o tratamento do rejeito.

A Tabela 8 compara os valores máximos de atividade de cada radionuclídeo permitidos pela norma com aqueles obtidos nos ensaios, para a dispensa do material como rejeito líquido.

Tabela 8 - Níveis de atividade permitido para dispensa do material com rejeito líquido

Radionuclídeo / Nível de Dispensa	CNEN NN 8.01 - Nível De Dispensa De Rejeitos Líquidos (Bq/L)	Total Múltiplas Extrações (Bq/L)	Total NBR (Bq/L)
Urânio-238	5,6	3,77E-02	1,21E+00
Tório-232	0,56	5,44E-02	3,90E-01

Por outro lado, a Tabela 9 compara os valores máximos de atividade de cada radionuclídeo para a dispensa do material como rejeito sólido.

Nota-se que os resultados são expressos em kBq/kg de amostra, exigindo a conversão dos valores iniciais. Para isso, foi considerado as concentrações de urânio ($6,0 \times 10^5$ ppb) e tório ($1,49 \times 10^7$ ppb), aplicando as equações propostas por Lauria (2014), apresentadas na sessão 4.2.

Tabela 9 - Níveis de atividade permitido para dispensa do material com rejeito sólido

Radionuclídeo	CNEN NN 8.01 - Limite de Concentração de Atividade para Dispensa de Materiais (Quantidade ≤ 1000 kg) (kBq/kg)	Total na Escória (kBq/kg)
Urânio-238	1,00E+01	7,46E+00
Tório-232	1,00E+01	6,08E+01

De acordo com a norma CNEN NN 8.01 de 2014 e os resultados apresentados na Tabela 8, observa-se que os valores de atividade específica registrados no rejeito líquido estão significativamente abaixo dos limites estabelecidos.

Em contrapartida, conforme a Tabela 9, os valores de atividade de urânio na escória estão abaixo dos limites permitidos para dispensa. No entanto, os valores de tório excedem esses limites, tornando necessário um tratamento adequado desse rejeito antes de seu descarte.

É importante destacar que, para efluentes de instalações nucleares e mÍnero-industriais, a avaliação dos parâmetros estabelecidos nessa norma não é suficiente para determinar a dispensa desse material no meio ambiente. Os resíduos gerados por essas indústrias estão sujeitos às restrições de doses em normas específicas da CNEN, após avaliação detalhada.

Conforme estabelecido pelas normas CNEN-NN 4.01 e CNEN-NN 3.01, a deposição de rejeitos radioativos por instalações nucleares e mÍnero-industriais exige uma análise de segurança detalhada. Essa análise abrange (a) a modelagem de cenários e a simulação do deslocamento de contaminantes pelo ar, solo e águas subterrâneas, com o auxílio de softwares como o Hydrus; e (b) a estimativa quantitativa da exposição humana, por meio do cálculo da dose equivalente de radiação ionizante ao longo do tempo, assegurando a conformidade com os limites regulamentares.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos neste estudo indicam um baixo teor de lixiviação/solubilização dos radionuclídeos urânio (U) e tório (Th) presentes na amostra de escória (resíduo oriundo do processamento da cassiterita), de acordo com os ensaios de lixiviação/solubilização seguindo as normas NBR 10.005 e NBR 10.006 e o experimento de lixiviação por Múltiplas Extrações.

Além disso, os resultados obtidos demonstraram que as concentrações de U e Th nos extratos de lixiviação e solubilização são significativamente inferiores às encontradas no resíduo bruto, sendo urânio e tório naturais próximos a $6,0 \times 10^5$ ppb e $1,49 \times 10^7$ ppb, respectivamente. A conversão dos valores de concentração para atividade específica possibilitou a comparação direta com os limites estabelecidos pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), reforçando a importância da caracterização radioquímica detalhada dos resíduos avaliados.

No experimento de Múltiplas Extrações, a análise da evolução da lixiviação ao longo do tempo indicou que a liberação inicial desses radionuclídeos está relacionada à remoção de contaminantes adsorvidos na superfície do material, enquanto a lixiviação em tempos mais longos parece ser governada por fenômenos de difusão. A dissolução da matriz sólida, etapa que poderia representar uma liberação mais significativa, não foi atingida dentro dos períodos experimentais avaliados.

Além disso, os resultados da NBR 10.005 mostraram uma superestimação do potencial de lixiviação dos radionuclídeos, quando comparados ao método de Lixiviação por Múltiplas Extrações, corroborando com estudos que indicam que este ensaio regula a extração da fração mais facilmente mobilizável, sem representar fielmente as condições reais de campo.

Dessa forma, conclui-se que, apesar da presença de U e Th na composição dos resíduos estudados, sua mobilidade em meio aquoso é limitada, dependendo dos mecanismos físico-químicos na liberação dos contaminantes: dissolução do mineral (controle de solubilidade), processos de adsorção/dessorção (controle de sorção), e disponibilidade (ou conteúdo total) no material sólido. No entanto, a deposição desses materiais deve ser acompanhada por estudos de longo prazo, especialmente em ambientes sujeitos a intempéries, para garantir que sua disposição ocorra de maneira segura e ambientalmente sustentável.

Como proposta para trabalhos futuros, sugere-se a realização de experimentos em condições de campo, monitorando a lixiviação dos radionuclídeos em cenários ambientais reais e ao longo de períodos prolongados. Além disso, os dados de concentrações de U e Th podem ser aplicados para determinar o coeficiente de partição, definido a relação entre concentrações

adsorvidas em solução, a fim de determinar a concentração desses contaminantes em solos. Por fim, esses resultados também poderão ser utilizados para alimentar um modelo matemático que possa prever com qual magnitude esses materiais poderão contaminar o solo a longo prazo, bem como estimar a dose de exposição à radiação ionizante, conforme critérios estabelecidos pela CNEN.

6 REFERÊNCIAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Estanho**. Brasília, 2018. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2018-/estanho/view>. Acesso em: 3 ago. 2024.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Urânio**, Brasília, p. 70 - 92, 2010. Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3971. Acesso em: 6 set. 2024.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10.005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, p. 1-6, 2004a.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10.006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004b.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10.007**: Amostragem de resíduos sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004c.
6. BASTOS, Bruno Seixas. **Determinação de urânio e tório nos resíduos NTC (Carbeto de Nióbio e Tântalo) do processo de concentração da cassiterita brasileira**. Trabalho de Conclusão de curso (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
7. BIZERRA, A. F. *et al.* Concepção de discentes do ensino médio sobre a extração de urânio em Caetité-BA. ***Brazilian Journal of Animal and Environmental Research***, [S. l.], v. 2, n. 6, p. 1957–1967, 2020. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BJAER/article/view/6034>. Acesso em: 30 ago. 2024.
8. BRANNON, James M.; MYERS, Tommy E.; Tardy, Barbara A. **AD-A278 643: Leachate Testing and Evaluation for Freshwater Sediments**. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. Long-Term Effects of Dredging Operations

- Program. Mississippi, 1994. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/sti/tr/pdf/ADA278643.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2025.
9. CAUDURO, Fernanda. **Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos**. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.
10. **CASSITERITA**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 20 out. 2021. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/minmicro/Cassiterita.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2025.
11. CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (CETEM). AMOSTRAGEM. **Mineralis, Repositório Institucional do CETEM**. Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br:8080/bitstream/cetem/1018/1/Cap%201%20Amostragem.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2025.
12. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Norma CNEN NN 3.01**: Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica. Ministério da ciência tecnologia e inovação (MCTI), 2014a. Disponível em: <https://www.gov.br/cnen/pt-br/acesso-rapido/normas/grupo-3/NormaCNENNN3.01.pdf>. Acesso em: 15 set. 2014
13. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Norma CNEN NN 4.01**: Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero Industriais. Ministério da ciência tecnologia e inovação (MCTI), 2014b.
14. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Norma CNEN NN 8.01**: Gerência de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação. Ministério da ciência tecnologia e inovação (MCTI), 2014c.
15. ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY (EPA). **Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd, Values. Vol I, The Kd Methods of Measurement and Application of Chemical Reaction Codes**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 1999.
16. ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY (EPA). **Guide for Industrial Waste Management, Industrial Waste Focus Group and the Industrial Waste Steering Committee**, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 2012.

17. FREITAS, Antônio. **Recuperação de Tório e Terras Raras Via Peróxido do Resíduo Originado na unidade de Purificação de Tório.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo (IPEN), São Paulo, 2008.
18. FREITAS, Gianluca. **O uso de tório em elementos combustíveis de reatores nucleares de potência.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.
19. GARCIA, Marcia Aparecida Antico. **Caracterização Radioquímica e Impacto Radiológico Ambiental no Processamento de Cassiterita para Produção de Estanho e Chumbo Metálicos.** Dissertação de Mestrado—Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
20. GONÇALVES, Isadora Conceição. **Tório e Suas Aplicações Nucleares.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências em Engenharia Nuclear) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.
21. HABASHI, Fathi. *Handbook of Extractive Metallurgy*. 4 Volumes, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997.
22. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **EDXRF and WDXRF: a comparison of performance.** Viena, Áustria, 2022. Disponível em: https://nucleus.iaea.org/sites/nuclear-instrumentation/PDF_XRF%20training/XRF_03_Comparison%20of%20EDXRF%20and%20WDXRF%20performance.pdf. Acesso em: 07 fev. 2025
23. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP). Recommendations of the ICRP. Annals of the ICRP, Vol.1, N°.26, Pergamon Press, Oxford, 1977.
24. DIAS JUNIOR, Jorge Frian. **Recuperação de Acetato de Uranila de Resíduos de Laboratório.** 2017. Trabalho de Conclusão de curso (Bacharelado em Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, 2017.
25. LAURIA, D. C.; VEIGA, L. H. S.; FRANKLIN, M. R. **Radioatividade em água potável: ocorrência, regulamentação e aspectos de proteção radiológica.** 1. ed. Rio de

- Janeiro: IRD, 2014. Disponível em: <https://www.gov.br/ird/pt-br/central-de-conteudo/publicacoes/RadioatividadeemAguaPotavel.pdf>. Acesso em: 04 fev. 2025
26. LIMA, Welen Nunes de; MESQUITA, Amir Zacarias. **Proposta do Uso do Tório Como Combustível em Reatores Nucleares de Pesquisa Triga**. In: Semana nacional de engenharia nuclear e da energia e ciências das radiações. Belo Horizonte (MG) UFMG, 2024. Disponível em: <https://sencir.nuclear.ufmg.br/wp-content/uploads/2024/11/967645.pdf>. Acesso em: 04/02/2025.
27. MCKINLEY, J. K. *et al.* **Comparison of Boiling Water Reactor and Pressurized Water Reactor Experience with Cracking of Austenitic Stainless Steel**. Pensilvânia, EUA, 2018. Disponível em: <https://www.nrc.gov/docs/ML1814/ML18142A237.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2025.
28. MOURA, V. V. de. *et al.* **Proteção Radiológica em Mineradoras Norm**. Terceira Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações - SENCIR. Belo Horizonte, 2016. p. 294-300.
29. NADALETI, W. C. *et al.* **Cinética e equilíbrio secular das principais séries radioativas e suas implicações ambientais**. Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade, v. 2, n. 2, p. 1–1. Pelotas (RS), 2016.
30. NOGUEIRA, Argenson. **ICP-MS: Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado**. 1. ed. Ceará: Quitá, 2023.
31. NOGUEIRA, Eduardo Hanses. **Caracterização Mineralógica da Cassiterita da Província Estanífera De Rondônia**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bracharel em Geologia) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Câmpus de Rio Claro, 2016.
32. PONTEDEIRO, Elizabeth May Braga Dulley. **Avaliação de Modelos De Impacto Ambiental para Deposição de Resíduos Sólidos Contendo Radionuclídeos Naturais em Instalações Mínero-Industriais**. 2006. Tese de doutorado (Doutorado em Ciências em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio De Janeiro, [S. l.], 2006.

33. RP 122. *Practical Use of the Concepts of Clearance and Exemption - Part II, Application of the Concepts of Exemption and Clearance to Natural Radiation Sources.* Report Radiation Protection 122, European Commission, Luxembourg, 2001.
34. SANTOS, Juracir. Silva. **Estratégias Analíticas para Determinação de Urânio em Amostras de Águas e Efluentes Industriais.** Tese de Pós-Graduação (Doutor em Química) - Universidade Federal da Bahia, [S. l.], 2011.
35. SCAPIN, Valdirene de Oliveira. **Aplicação da fluorescência de Raio-X (WDXRF): Determinação da Espessura e Composição Química de Filmes Finos.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
36. SMITH, K. P. *et al.* **Assessment of the Disposal of Radioactive Petroleum Industry Waste in Nonhazardous Landfills Using Risk-Based Modeling.** *Environmental Science & Technology*, Argonne National Laboratory, EUA, 2003. Vol 37. 2060-2066. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/es0261729?ref=article_openPDF. Acesso em: 06 fev. 2025.
37. SU, J. *et al.* **Relatório PEN-24370:** Caracterização, Migração de Radionuclídeos e Poluentes de Interesse, Análise de Impacto Radiológico/Ambiental da Deposição Temporária da Pilha 4 de Escória em Pirapora de Bom Jesus/SP da Mineração Taboca. Rio de Janeiro, 2024.
38. TAVARES, OILON. A. P. 80 anos da fissão nuclear: a mais abundante fonte de energia disponível para a humanidade. **Ciência e Sociedade**, [S. l.], p. 19 - 34, 18 abr. 2019.
39. TIWARI, M. K. *et al.* Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 8, n. 4, p. 523–537, 2015.
40. UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Thorium.** EUA. 2023. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-thorium.pdf>. Acesso em: 06 set. 2024.