

ESTUDO DE TRANSPORTE DE URÂNIO EM ARGILA LATERÍTICA COMPACTADA

M. Eugenia G. Boscov*, Walter Pedreira Filho**, Jorge E. de S. Sarkis** e Cláudio Rodrigues**

* Escola Politécnica da USP
Caixa Postal 8174
05508-900, São Paulo, Brasil

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre o comportamento de uma argila laterítica compactada em relação ao transporte de urânio em solução. O objetivo é fornecer subsídios técnicos e científicos para projetos ambientalmente seguros de áreas de disposição de resíduos sólidos, líquidos e semi-sólidos de instalações de processamento de urânio. Corpos-de-prova da argila laterítica compactados estaticamente no ponto ótimo da Energia Normal foram submetidos a ensaios de difusão com soluções de urânio em meio nítrico e em meio sulfúrico a diversas concentrações, com o objetivo de determinar o comportamento à difusão e à adsorção do urânio no solo pesquisado. Os resultados, obtidos pelo espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma (HR ICP-MS), indicam uma significativa retenção de urânio pelo solo, a ser comprovada pelo prosseguimento da pesquisa; ademais, verificou-se que em meio sulfúrico a difusão de urânio é mais lenta do que em meio nítrico, porém associada a menor adsorção.

Palavras-chave: urânio, HR ICP-MS, difusão, argila laterítica, depósito de rejeitos.

I. INTRODUÇÃO

Água potável será provavelmente um dos recursos naturais mais preciosos nos próximos anos, devido à demanda crescente e à progressiva deterioração do meio ambiente. Em muitos países, os lençóis subterrâneos são a fonte primária de água potável. Os aquíferos subterrâneos estão sujeitos a contaminação por fertilizantes, pesticidas, depósitos de resíduos industriais ou domésticos, rejeitos de mineração e por sedimentos marinhos ou fluviais.

Camadas de argila compactada têm sido utilizadas como revestimento impermeabilizante de locais de disposição de resíduos industriais ou domésticos e rejeitos de mineração, com a finalidade de proteger o lençol freático da poluição decorrente da percolação de chorume pelo subsolo. No Brasil, as argilas lateríticas são os materiais mais indicados para a construção de camadas impermeabilizantes, devido à sua disponibilidade no território nacional, às suas propriedades geotécnicas adequadas para a aplicação em barragens de terra e à experiência acumulada pelo meio geotécnico nacional na sua utilização em construção de barragens e aterros. É, portanto,

impermeabilizante de aterros de resíduos. No entanto, pouco se conhece ainda sobre o comportamento das argilas lateríticas em relação ao transporte de poluentes, traduzido em parte pelos parâmetros de advecção, dispersão, difusão e adsorção.

Este trabalho apresenta um estudo sobre o comportamento de uma argila laterítica compactada em relação ao transporte de urânio em solução em meio nítrico e em meio sulfúrico. O objetivo é fornecer subsídios técnicos e científicos para projetos ambientalmente seguros de áreas de disposição de resíduos sólidos, líquidos e semi-sólidos de instalações de processamento de urânio.

II. CONTAMINAÇÃO DO SUBSOLO POR DISPOSIÇÃO SUPERFICIAL DE RESÍDUOS

O transporte de solutos na água do subsolo é estudado como transporte de massa em meios porosos, onde a massa de algum soluto (poluente) movimenta-se com o solvente (água) nos interstícios de um meio poroso (solo).

Os principais mecanismos envolvidos no transporte

dispersão mecânica, a difusão molecular, as reações químicas entre o soluto e os sólidos, e reações químicas do próprio soluto na solução.

Advecção é o processo pelo qual o soluto é carregado pela água em movimento, mantendo-se constante a concentração da solução.

Dispersão mecânica é a mistura mecânica que ocorre durante a advecção, causada inteiramente pelo movimento do fluido, devido à variação de velocidade em magnitude e direção no espaço dos vazios.

Difusão molecular é o processo pelo qual constituintes iônicos ou moleculares se movem devido a sua energia térmica-cinética na direção do gradiente de concentração e em sentido oposto ao mesmo. A difusão molecular causa um fluxo adicional de partículas de soluto no nível microscópico das regiões de maior para as de menor concentração. A difusão ocorre na ausência de qualquer movimento hidráulico da solução, e cessa apenas quando os gradientes de concentração deixam de existir.

Dispersão hidrodinâmica é o espalhamento no nível macroscópico resultante tanto da dispersão mecânica como da difusão molecular.

Importantes fenômenos no transporte de poluentes em solo são as *reações químicas* do próprio soluto ou do soluto com o solo. Mudanças de concentração podem ocorrer inteiramente na fase líquida, ou devido à transferência do soluto para ou a partir de outras fases, como a matriz sólida ou a fase gasosa da zona insaturada. As reações químicas mais estudadas nos problemas geotécnicos relativos a disposição de resíduos são as de adsorção e desadsorção de íons e moléculas na superfície das partículas de solo. No caso de contaminantes radioativos, é imprescindível considerar também o decaimento radioativo.

Adsorção é um processo físico-químico no qual uma substância é acumulada numa interface entre fases. A adsorção ocorre porque há forças que atraem o adsorvato da solução para a superfície do adsorvente; essas forças de atração podem ser físicas ou químicas. A adsorção física é devida principalmente a forças eletrostáticas: atração e repulsão eletrostática segundo a Lei de Coulomb, interações dipolo-dipolo, interações de dispersão (ou forças de London-van der Waals) e pontes de hidrogênio. A adsorção química é uma ligação química real, geralmente covalente, entre uma molécula e átomos superficiais, na qual a molécula pode perder sua identidade quando os átomos são rearranjados, formando novos compostos [1].

As superfícies dos argilo-minerais são carregadas eletricamente, com carga negativa, devido à substituição isomórfica no esqueleto mineral. Em função da carga negativa forma-se em torno da superfície dessas partículas uma camada difusa de cátions e moléculas de água. A retenção de íons e moléculas nos solos ocorre não somente devido à adsorção, como também à precipitação e ao efeito de filtro resultante da diminuição do tamanho dos poros por produtos de precipitação e por partículas coloidais.

Neste trabalho, os ensaios são realizados sem movimento da água, ou seja, não ocorrem os fenômenos de

advecção e dispersão mecânica, e a dispersão hidrodinâmica resulta unicamente da difusão molecular. A equação de transporte unidimensional de poluentes dissolvidos na água intersticial de um solo saturado, homogêneo e isotrópico, sem fluxo d'água, considerando as reações químicas de adsorção e de decaimento radioativo, é expressa por:

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = n D_d^* \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \rho K_d \frac{\partial c}{\partial t} - \lambda c \quad (1)$$

z	profundidade
n	porosidade do solo em z
c	concentração do contaminante em z no tempo t
D _d [*]	coeficiente de difusão em z
ρ	densidade seca do solo em z
K _d	coeficiente de distribuição (adsorção) em z
λ	constante de desintegração do elemento radioativo

A parcela $[D_d^* \partial^2 c / \partial z^2]$ expressa o fluxo por difusão molecular. A parcelas $[\rho K_d \partial c / \partial t]$ e $[\lambda c]$ referem-se, respectivamente, à adsorção linear e ao decaimento radioativo.

Foi utilizado o isótopo radioativo natural ²³⁸U, precursor de família radioativa.

III. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

III.1. Caracterização Geotécnica da Argila Laterítica

O solo estudado é uma argila laterítica da região de Lagoa Real no Estado da Bahia. Na Tabela 1 encontram-se dados granulométricos, os limites de consistência, o peso específico dos grãos e as características de compactação na Energia Normal.

TABELA 1. Caracterização Geotécnica do Solo Estudado

Argila	φ ≤ 0,002mm	(%)	25
Silte	0,002mm ≤ φ ≤ 0,075mm	(%)	32
Areia fina	0,075mm ≤ φ ≤ 0,42mm	(%)	33
Areia média	0,42mm ≤ φ ≤ 2mm	(%)	8
Areia grossa	2mm ≤ φ ≤ 4,8mm	(%)	2
Limite de liquidez	LL	(%)	34
Limite de plasticidade	LP	(%)	9
Classificação USCS			ML
Peso específico dos grãos	δ	(kN/m ³)	26,9
Peso específico seco máximo	γ _{smax}	(kN/m ³)	17,7
Teor de umidade ótimo	h _{ot}	(%)	16,0

III.2. Ensaio de Difusão

Este ensaio de difusão foi apresentado por Barone et al. [2] e adaptado por Boscov [3]. A aparelhagem consiste basicamente de uma célula estanque de acrílico, com orifício

na tampa superior para coleta de amostra. Um esquema ilustrativo está representado na Fig. 1.

O corpo-de-prova é compactado estaticamente dentro do cilindro e saturado por capilaridade. A parte superior do cilindro é preenchida com a solução de ensaio, de modo a formar uma camada sobre o solo. Montada a célula, fecha-se o orifício da tampa superior com uma rolha de borracha, a qual só é removida para coleta de amostras de fluido do reservatório. O ensaio deve ser realizado a temperatura controlada.

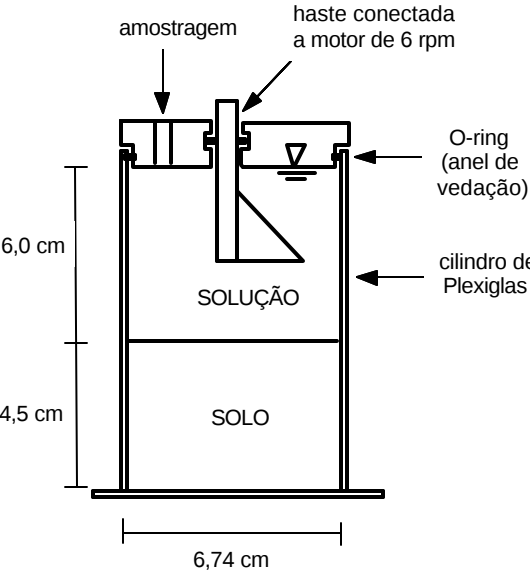


Figura 1. Ensaio de Difusão

Durante o período de ensaio, coletam-se amostras de solução a intervalos regulares de tempo para monitoramento da concentração da solução. Ao final do ensaio, a amostra de solo é seccionada em discos de igual espessura para determinação da distribuição vertical das concentrações por meio de análise química da solução intersticial. O fluido intersticial é extraído de cada fatia por meio da aplicação de uma pressão de 25 MPa; supõe-se que sob essa pressão não haja remoção de água da camada dupla.

Para o cálculo do coeficiente de difusão, são utilizadas as curvas de concentração do fluido no reservatório em função do tempo, e concentração do fluido intersticial do solo em função da profundidade de solo. Na Figura 2 estão representadas as curvas de concentração do fluido no reservatório e do fluido intersticial do solo em função da profundidade no instante inicial e em um instante t qualquer do ensaio antes do equilíbrio de concentrações.

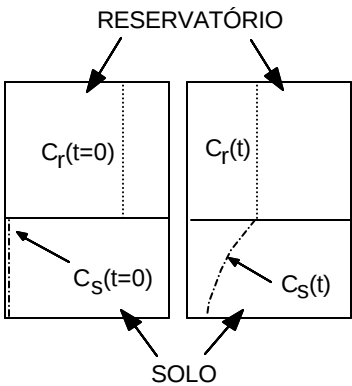


Figura 2. Perfis de Concentrações no Ensaio de Difusão

III.3. Quantificação das Concentrações de Urânio por HR ICP-MS

A determinação analítica da concentração de urânio nas amostras foi realizada no espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma (HR ICP-MS) [4], cujos parâmetros operacionais estão listados na Tabela 2.

Para a quantificação das concentrações em cada corpo-de-prova foi feita uma curva de calibração de 1 a 10 ng/mL, utilizando índio (¹¹⁵In) como padrão interno [5].

TABELA 2. Condições Operacionais do HR ICP-MS

Potência do plasma	1300 W
Gás de refrigeração (fluxo)	15 L/min
Gás auxiliar (fluxo)	0,90 L/min
Gás carregador (fluxo)	1,10 L/min
Nebulizador	Meinhard
Câmara de expansão	Scott type
Cone de amostragem	Pt 1,0 mm de diâmetro
Cone skimmer	Pt 0,75 mm de diâmetro
Resolução	300
Pontos por pico	20
Varredura	E - scan

III.4. Procedimento Experimental

Corpos-de-prova da argila laterítica compactados estaticamente no ponto ótimo da Energia Normal foram submetidos a ensaios de difusão de urânio ²³⁸U.

Para verificar experimentalmente se o coeficiente de difusão de um elemento em um dado solo independe da concentração da solução, foram realizados quatro ensaios de difusão com corpos-de-prova semelhantes e soluções de diferentes concentrações (1,5 ppm, 15 ppm, 150 ppm e 1500 ppm), além de um ensaio “branco”.

Foram ensaiadas soluções de urânio em meio nítrico e em meio sulfúrico, uma vez que também o meio pode influenciar o fenômeno da difusão do elemento no solo.

Os ensaios foram realizados por 21 dias, com coleta de amostras a cada 48 horas. As amostras, com volume de

100 ou 200 μL , eram diluídas antes da leitura no espectrômetro até concentrações da ordem de ppb (ng/L).

IV. RESULTADOS

Foram ensaiados quatro corpos-de-prova em meio nítrico, CP1 a CP4, nas concentrações de 1,5 ppm, 15 ppm, 150 ppm e 1500 ppm respectivamente, além de um corpo-de-prova “branco”, CP5; e quatro corpos-de-prova em meio

sulfúrico, CP6 a CP9, nas concentrações de 1,5 ppm, 15 ppm, 150 ppm e 1500 ppm respectivamente, além de um corpo-de-prova “branco”, CP10. As características de moldagem dos corpos-de-prova constam da Tabela 3.

Após a moldagem, os corpos-de-prova foram submetidos a saturação por capilaridade por três dias; todos os corpos-de-prova atingiram um grau de saturação de no mínimo 93% antes da colocação da solução no reservatório.

TABELA 3. Dados de Moldagem dos Corpos-de-Prova

Corpo-de-prova	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
Altura H (cm)	4,47	4,48	4,42	4,43	4,47	4,42	4,42	4,43	4,38	4,47
Teor de umidade h (%)	16,1	16,1	16,1	16,1	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9
Peso específico aparente γ (kN/m^3)	20,67	20,64	20,93	20,90	20,70	20,91	20,91	20,92	21,13	20,74
Peso específico aparente seco γ_s (kN/m^3)	17,81	17,78	18,03	18,01	17,86	18,05	18,06	18,05	18,23	17,90
Porosidade n	0,34	0,34	0,33	0,33	0,34	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33
Grau de saturação s (%)	85	84	88	88	84	87	87	87	90	85
Concentração inicial da solução c_0 (mg/L)	15	1,5	150	1500	-	1,5	15	150	1500	-

As Figuras 3 a 7 apresentam as curvas de concentração de urânio no reservatório em função do tempo e de concentração de urânio na água intersticial do solo em função da profundidade do corpo-de-prova.

O cilindro do ensaio com solução de 1,5 ppm em meio sulfúrico apresentou vazamento e foi novamente preenchido com a solução inicial às 330 horas de ensaio.

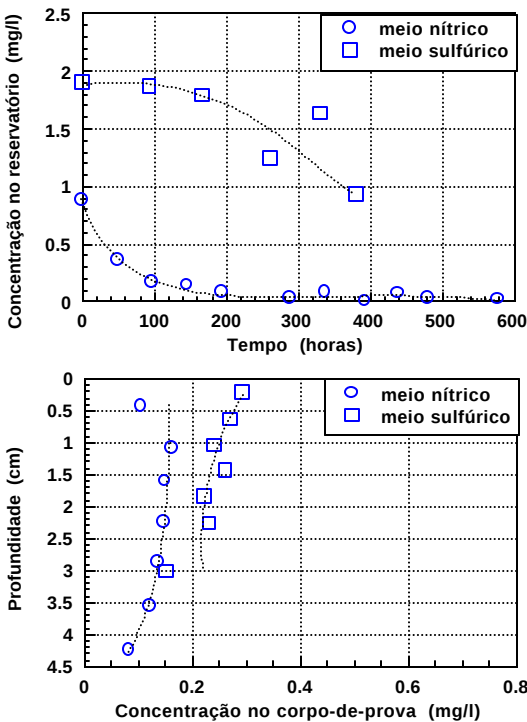


Figura 3. Ensaio de Difusão - Solução de 1,5 ppm de ^{238}U

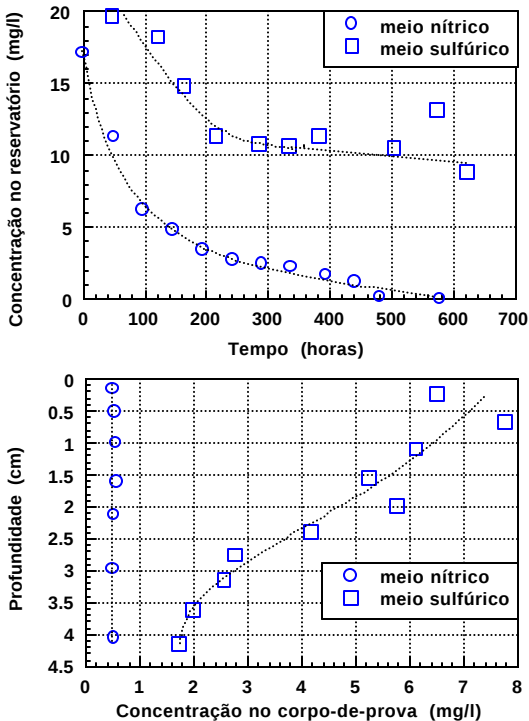


Figura 4. Ensaio de Difusão - Solução de 15 ppm de ^{238}U

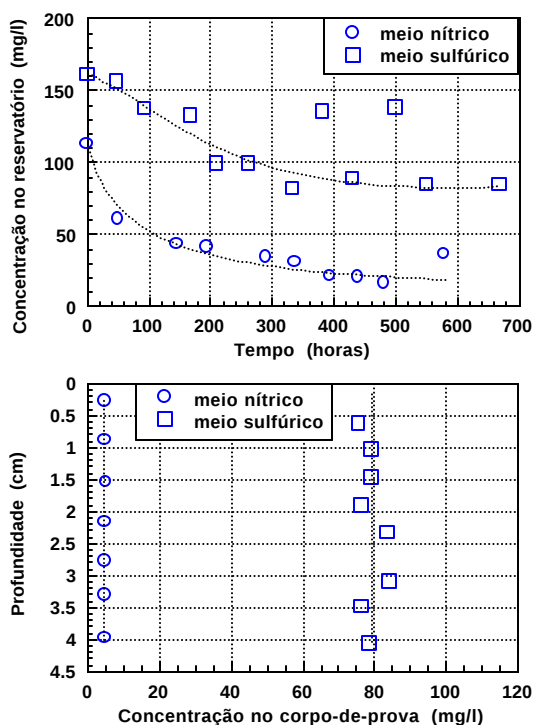


Figura 5. Ensaio de Difusão - Solução de 150 ppm de ^{238}U

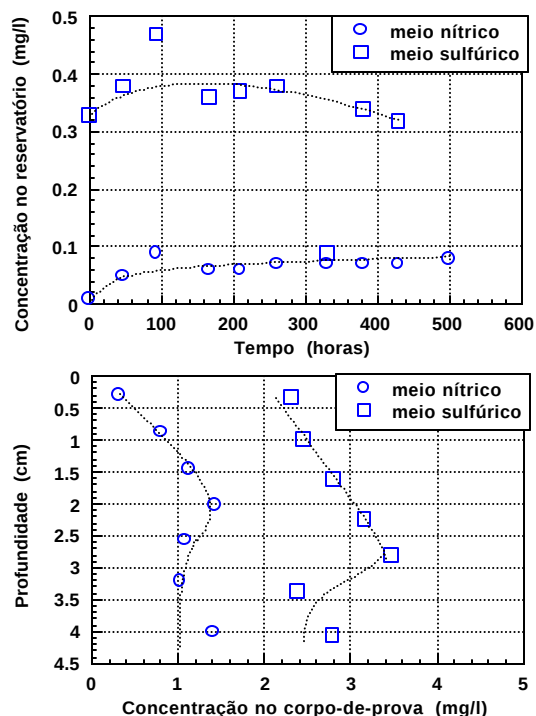


Figura 7. Ensaio de Difusão - Corpos-de-Prova “Branco”

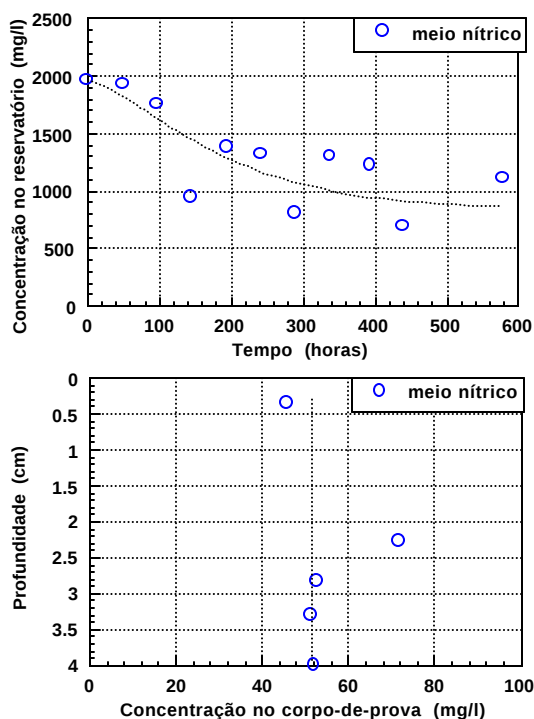


Figura 6. Ensaio de Difusão- Solução de 1500 ppm de ^{238}U

Observou-se no ensaio com a solução de 1500 ppm em meio sulfúrico um comportamento peculiar: a solução reagiu com o solo, formando um gel. A frente de reação

aprofundava-se 1 cm a cada 2 dias, e ao final do ensaio, todo o corpo-de-prova estava desfeito (desestruturado).

Os ensaios de difusão possibilitaram uma primeira visão geral do comportamento do solo à difusão e à adsorção de urânio.

Dada a grande sensibilidade da técnica analítica, foram coletadas amostras de pequeno volume, 100 μl ou 200 μl . O volume total de amostras coletadas em um ensaio nunca ultrapassou 0,6% do volume inicial de solução, e a massa correspondente de urânio nunca foi maior do que 0,5% da massa de urânio inicial no reservatório. A amostragem para monitoramento da concentração no reservatório, portanto, não tem impacto significativo sobre as condições de contorno adotadas para o ensaio. Por outro lado, a realização de diluições muito elevadas aumenta a dispersão dos resultados, prejudicando a análise quantitativa, embora as tendências de comportamento estejam nítidas. No prosseguimento da pesquisa estudar-se-á a utilização de concentrações iniciais mais baixas e volumes de amostragem maiores.

No tempo de ensaio adotado, 21 dias, desenvolveu-se um perfil de concentração constante em função da profundidade do corpo-de-prova para as soluções de 15 ppm, 150 ppm e 1500 ppm em meio nítrico. No prosseguimento da pesquisa, adotar-se-á tempo de ensaio menor, para estimar o coeficiente de difusão com o programa POLLUTE por meio de um perfil transiente de concentrações no corpo-de-prova.

As concentrações no reservatório e na água intersticial do corpo-de-prova não haviam ainda equalizado ao final do ensaio. O balanço de massas indica que a massa

no final do ensaio representa apenas entre 1 e 3% da massa de urânio que saiu do reservatório, descontada a massa de urânio retirada na amostragem. Uma possível explicação para essa diferença de massa de 97 a 99% entre o que foi retirado do reservatório e o que foi detectado na água intersticial do solo é a de que o urânio pode estar retido na parte sólida do solo, nas camadas mais superficiais do corpo-de-prova.

Para os ensaios realizados em meio sulfúrico, só foi atingido um perfil uniforme de concentrações no corpo-de-prova para 150 ppm, uma vez que a difusão é mais lenta do que em meio nítrico, como mostram as curvas de concentração no reservatório em função do tempo. O ensaio com solução de 1500 ppm foi descartado devido à reação entre a solução e o solo. O balanço de massa dos ensaios em meio sulfúrico mostrou também uma diferença entre a massa de urânio retirada do reservatório e a massa de urânio detectada na água intersticial do solo. A massa de urânio na água intersticial do solo equivalia a entre 3 e 18% da massa retirada da solução. A retenção na parte sólida do solo também estaria ocorrendo, embora em níveis um pouco menores do que no meio nítrico.

Para verificar a hipótese de retenção de urânio nas camadas superficiais do solo, foram realizados ensaios de fluorescência de raios X em duas camadas, uma superficial e outra intermediária, dos corpos-de-prova ensaiados em meio sulfúrico com 15 ppm (CP7) e 150 ppm (CP8). Devido ao limite de detecção do ensaio, não foram determinadas as quantidades de urânio nas camadas do corpo-de-prova ensaiado com 15 ppm. Já no corpo-de-prova ensaiado com 150 ppm, observam-se valores mensuráveis de urânio nas duas camadas, tendo sido detectado o dobro da massa de urânio na camada superficial em relação à camada intermediária.

As concentrações de urânio no reservatório decrescem mais lentamente, o que estaria associado a uma difusão mais lenta no meio sulfúrico do que no meio nítrico. Por outro lado, as concentrações na água intersticial do solo são maiores nos corpos-de-prova ensaiados com soluções em meio sulfúrico, indicando que, embora em meio nítrico a difusão de urânio seja mais rápida, a retenção em camadas superficiais do solo seria maior.

Os ensaios “brancos” apresentaram concentrações crescentes com a profundidade do corpo-de-prova, assim como um aumento da concentração no reservatório com o tempo, indicando uma possível frente de solubilização do urânio do solo em contato com meio ácido.

V. CONCLUSÕES

Camadas de argila laterítica compactada podem ser utilizadas como revestimentos impermeabilizantes de locais de disposição de resíduos da indústria de processamento de urânio. A difusão é um importante mecanismo de transporte de urânio através da camada de argila laterítica compactada, como mostram as curvas de concentração no reservatório em função do tempo. Porém, o solo aparentemente retém grande parte da massa de urânio que migra do reservatório

massa inicial de urânio é detectada na água intersticial do solo.

A difusão do urânio em meio sulfúrico é mais lenta do que no meio nítrico, o que era esperado em função dos raios iônicos. Por outro lado, maior retenção de urânio na parte sólida do solo é observada para as soluções em meio nítrico.

O prosseguimento da pesquisa deve contemplar a utilização de concentrações mais baixas e volumes de amostragem maiores, com a finalidade de diminuir a dispersão dos resultados e permitir a quantificação das tendências observadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [[1] Environment Protection Agency, **Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**, Technical Research Document, 1992.
- [2] Barone, F.S.; Yanful, E.K.; Quigley, R.M. & Rowe, R.K., **Multiple Contaminant Migration on Diffusion and Adsorption of Some Domestic Wastes Contaminants in a Natural Clayey Soil**, Canadian Geotechnical Journal, vol. 26, 189-198, 1989.
- [3] Boscov, M.E.G., **Contribuição ao Projeto de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos**, Tese de Doutorado, EPUSP, 1997.
- [4] Pedreira, W.R.; Sarkis, J.E.S.; Ridrigues, C. & Kakazu, M.H. **High Resolution ICP-MS: a New Tool in Analytical Chemistry**, no prelo, 1997.

- [5] Analytical Methods Committee, **Analyst**, vol. 112, 199, 1987.

ABSTRACT

This paper presents studies that are being carried out to provide technical and scientific tools to consider uranium migration through mineral barriers in the design of disposal sites for uranium processing industry wastes. Clay liners are often used to protect the subsoil and subterranean waters. A compacted lateritic clay was investigated, since such soils are natural candidates for liners due to their availability and adequate geotechnical characteristics. Specimens compacted at Standard Proctor Energy at the optimum water content and maximum dry unit weight were tested to diffusion of uranium solutions in nitric and sulphate environments, to assess diffusion and adsorption behaviour. Results indicate a significant retention of uranium, possibly related to adsorption by the soil particles. Sulphate environments seem to be related to slower diffusion and lower retention when compared to nitric environments. More investigations are needed to quantify the observed trends by means of the diffusion and