

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas Câmpus de Rio Claro

JORGE HENRIQUE PEDROBOM

**ESPECIAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS TRATADA DE DRENAGEM ÁCIDA DE
MINA USANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE
DE CONCENTRAÇÃO (DGT).**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Amauri Antonio Menegário

Rio Claro – SP
2016

Jorge Henrique Pedrobom

**ESPECIAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS TRATADA DE DRENAGEM ÁCIDA DE
MINA USANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE
DE CONCENTRAÇÃO DGT.**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Geociências e Meio
Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário (Orientador)
CEA / UNESP / Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler
Universidade Federal de Santa Maria / Santa Maria (RS)

Prof. Dr. Eduardo de Almeida
CENA / USP / Piracicaba (SP)

Rio Claro, 29 de Abril de 2016

Conceito: APROVADO

551.9 Pedrobom, Jorge Henrique
P372e Especiação de urânio em águas tratada de drenagem ácida
de mina usando a técnica de difusão em filmes finos por
gradiente de concentração (DGT) / Jorge Henrique Pedrobom.
- Rio Claro, 2016
67 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Amauri Antonio Menegário

1. Geoquímica. 2. DGT. 3. Extração em fase sólida. I.
Título.

Resumo

Um dos fatores mais preocupantes na área de mineração de urânio é a drenagem ácida de mina (DAM), tal processo ocorre de maneira espontânea e descontrolada no complexo minério industrial de Poços de Caldas (CIPC). A DAM pode gerar espécies de urânio acima dos valores permitidos para lançamento em corpos hídricos. Durante o processo de DAM, o urânio, possivelmente, está na forma de óxidos e hidróxidos de urânio, ao atingir os corpos hídricos, sua forma pode mudar para espécies contendo grupos carbonato e sulfato. A concentração e labilidade dessas espécies são importantes para avaliação da biogeoquímica do metal para o sistema aquático. A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) tem sido utilizada para quantificação de metais na sua forma lábil e especiação de metais em diferentes tipos de amostra. Nesta pesquisa a técnica DGT foi utilizada em laboratório com diferentes fases ligantes para avaliar a aplicação em águas de DAM tratada e afluentes no entorno de mineração de urânio. A partir de imersões *in situ*, a técnica DGT foi utilizada juntamente com a técnica de extração em fase sólida (SPE) para avaliar a labilidade das espécies de urânio presente no sistema. Os resultados mostraram que grande parte do urânio presente nas amostras está na forma lábil. Por sua vez estes resultados se mostraram concordantes com a especiação via software MINTEQA2. Por outro lado, os resultados obtidos pela SPE não foram concordantes com a técnica DGT, isso pode ser oriundo da saturação da fase ligante ou devido os diferentes tempos de residência dos íons nas diferentes técnicas.

Palavras-chave: Especiação, Urânio, DGT, SPE, DAM, Labilidade.

Abstract

One of the major concerns in uranium mining areas is the Acid Mine Drainage (AMD). This process occurs spontaneously and uncontrollably in Poços de Caldas Ore Industrial Complex (CIPC). DAM can generate levels of uranium species higher than the maximum allowed values for water bodies discharge. During the DMA process, uranium is possibly in the form of uranyl oxides and hydroxides and after reaching water bodies, it changes to species which contain carbonate and sulfate groups. The determination of concentration and lability of these species is important to evaluate the metal biogeoavailability to the water system. The Diffusion Gradients in Thin Films Technique (DGT) has been used for the quantification of labile metals and their speciation in several types of sample. In this research, DGT technique was used in lab with different binding layers to evaluate its suitability to DAM waters and uranium mining surrounding tributaries. Therefore, the developed method was performed in situ along the solid phase extraction technique (SPE) to assess the lability of uranium species present in the system. The results obtained by DGT technique showed that a large part of the uranium present in the samples is its labile form. Also, these results were consistent with speciation via the MINTEQ software. Moreover the results obtained by SPE were not consistent with those from DGT technique, probably because of the saturation of the binding phase or due to the different residence times of ions in different techniques.

Keywords: Speciation, Uranium, DGT, SPE, DAM, Lability.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática do processo de drenagem ácida de mina (NASCIMENTO, 1998)	16
Figura 2. Dispositivo da técnica DGT. (a) Vista Frontal (b) Secção Transversal (adaptado de DGT RESERARCH)	20
Figura 3. Secção transversal de um dispositivo DGT (adaptado DGT RESERARCH)	21
Figura 4. Mapa Geológico do Sul de Minas (adaptado de OLIVEIRA, 2011).....	30
Figura 5. Fluxograma para tratamento e descarte de efluente de DAM na mina Osamu Otsumu. (DE OLIVEIRA et al., 2013)	33
Figura 6. Pontos de amostragem 041 e 014 ao longo da INB, Caldas MG. (Adaptado de: Google Earth, 2015)	33
Figura 7. Pontos de amostragem 022-E e 025-E ao longo da INB, Caldas MG. (Adptado de: Google Earth, 2015).....	34
Figura 8. Imersão de dispositivos DGT em laboratório.....	36
Figura 9. (A) Hexágono contendo os dispositivos DGT. (B) Hexágono imerso.....	37
Figura 10. Processo de filtragem da EFS com membranas.....	40
Figura 11. Curva analítica para quantificação de urânio por ICP-MS.	42
Figura 12. Curva de imersão na amostra 022-E utilizando resina Chelex 100.....	44
Figura 13. Curva de imersão na amostra 022-E utilizando membrana aniônica DE81.	44
Figura 14. Curva de imersão na amostra 022-E utilizando membrana catiônica P81.	45
Figura 15. Curva de imersão na amostra 025-E utilizando resina Chelex 100.....	47

Figura 16. Curva de imersão na amostra 025-E utilizando membrana aniônica DE81.....	48
Figura 17. Curva de imersão na amostra 025-E utilizando membrana catiônica P81.	48
Figura 18. Curva de imersão na amostra 041 utilizando resina Chelex 100	50
Figura 19. Curva de imersão na amostra 041 utilizando membrana aniônica DE81.	51
Figura 20. Curva de imersão na amostra 041 utilizando membrana catiônica P81...	51
Figura 21. Curva de imersão na amostra 014 utilizando resina Chelex 100	53
Figura 22. Curva de imersão na amostra 014 utilizando membrana aniônica DE81.	53
Figura 23. Curva de imersão na amostra 014 utilizando membrana catiônica P81...	54

Lista de Tabelas

Tabela 1. Coeficiente de difusão do urânio em poliacrilamida-agarose em função do pH. (HUTCHINS et al., 2012)	35
Tabela 2. Condição de operação do ICP-MS para quantificação de urânio.....	39
Tabela 3. Parâmetros da amostra 022-E.....	43
Tabela 4. Parâmetros da amostra 025-E.....	47
Tabela 5. Parâmetros da amostra 041	50
Tabela 6. Parâmetros da amostra 014.....	52
Tabela 7. Parâmetros físico-químicos	55
Tabela 8. Ânions majoritários.....	55
Tabela 9. Cátions majoritários.....	55
Tabela 10. Espécies presente nas amostras estimadas a partir do software MINTEQ	56
Tabela 11. Resultados da imersão in situ para amostra 022-E	57
Tabela 12. Resultados da imersão in situ para amostra 025-E.....	57
Tabela 13. Resultados da imersão in situ para amostra 041.....	58
Tabela 14. Resultados da imersão in situ para amostra 014.....	58
Tabela 15. Resultados da SPE na amostra 022-E para resina Chelex 100, membrana DE81 e P81.....	60
Tabela 16. Resultados da SPE na amostra 025-E para resina Chelex 100, membrana DE81 e P81.....	60

Tabela 17. Resultados da SPE na amostra 041 para resina Chelex 100, membrana DE81 e P81.....	60
Tabela 18. Resultados da SPE na amostra 014 para resina Chelex 100, membrana DE81 e P81.....	61
Tabela 19. Resultados da DGT in lab X in situ para amostra 022-E	62
Tabela 20. Resultados da DGT in lab X in situ para amostra 025-E	63
Tabela 21. Resultados da DGT in lab X in situ para amostra 041.....	63
Tabela 22. Resultados da DGT in lab X in situ para amostra 014.....	63

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	15
3.1 Drenagens Ácida de Mina.....	15
3.2 Especiação.....	16
3.3 A técnica DGT.....	19
3.3.1 Princípios da técnica DGT.....	20
3.4 Aplicação da DGT em DAM.....	23
3.5 Especiação de Urânio utilizando DGT.....	24
3.6 Extração em Fase Sólida.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Área de Estudo.....	28
4.1.1 Caracterização da Área de Estudo.....	28
4.1.2 Geologia.....	29
4.2 Equipamentos.....	30
4.3 Reagentes.....	31
4.4 Definição dos pontos de amostragem.....	31
4.5 Montagem dos dispositivos.....	34
4.6 Imersão dos dispositivos em laboratório e testes iniciais.....	35
4.7 Imersão dos dispositivos in situ.....	36
4.8 Experimento DGT in-situ X in-lab.....	37
4.9 Eluição dos Metais.....	38
4.10 Determinação de U.....	38
4.11 Extração em fase sólida SPE.....	39
4.12 Especiação via software MINTEQ.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 Quantificação do U.....	42

5.2 Difusão em filmes finos por gradiente de concentração.....	42
5.2.1 DGT em laboratório e testes iniciais (curva de imersão).....	42
5.3 Especificação via MINTEQ	54
5.4 DGT in situ	56
5.5 Extração em Fase Sólida – SPE.....	59
5.6 DGT in lab X in situ	62
6 CONCLUSÕES	64
7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	65

1 INTRODUÇÃO

O elemento químico urânio foi descoberto em 1780 por Martin Heirinch Klaproth. A partir da reação química de ácido nítrico com um material rochoso, Marin observou a formação de um precipitado amarelo após a neutralização com hidróxido de sódio, o qual foi nomeado como urânio (U). Após a descoberta do novo elemento químico, muitos pesquisadores se concentraram em conhecer suas propriedades. Em 1896 Henri Becquerel descobriu a emissão de radioatividade do U após colocar um rolo de filme fotográfico sobre uma amostra. Henri Becquerel observou que o filme fotográfico foi danificado através emissão radiação pela amostra. (GOMES, 2013)

Com o avanço das pesquisas, em 1934, Enrico Fermi promoveu a primeira fissão nuclear de átomos de U. Como produto da fissão, observou-se a formação de outros metais pesados, nêutrons e energia. Após 8 anos de pesquisa, Fermi realizou a primeira fissão controlada, dispondo de átomos de U em um reator. A partir da fissão nuclear de U, durante a segunda guerra mundial, o Estados Unidos desenvolveu a primeira bomba nuclear. (GOMES, 2013)

Com o crescente aumento da exploração de U para fins militares, suas propriedades químicas também foram alvo de pesquisa. O urânio possui três isótopos, U_{234} , U_{235} , U_{238} , sendo classificado como metal de transição na tabela periódica. Se disposto em solução aquosa, possui 4 estados de oxidação, ordenados como tri, tetra, penta e hexa valente. (HIRAYAMA, 1978)

O U^{3+} é encontrado em soluções contendo cloro, perclorato, bromato, iodeto e sulfato. Nesta forma apresenta alta instabilidade e elevado potencial redox, podendo reagir com água, levando à formação de hidrogênio e do estado de oxidação U^{4+} . (HIRAYAMA, 1978)

O estado de oxidação U^{4+} também pode ser formado a partir da dissolução de sal de uranila. Em solução ácida, apresenta alta instabilidade, formando UO_2^{2+} . Este íon é o mais estável dentre os possíveis, sendo conhecido com uranilo ou uranila. O U^{4+} pode complexar facilmente com Cl^- , Br^- , SCN^- , HSO_4^- , ou SO_4^{2-} , formando UCl_3^+ , UCl_2^{2+} , U^{3+} , $USCN^{3+}$, $U(SCN)_2^{2+}$, e $U(SO_4)^{2+}$. De maneira similar, o UO_2^{2+} também pode se complexar com outros ânions tais como, PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , SCN^- , $Fe(OH)_6^{4-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , ClO_4^- , Br^- . (HIRAYAMA, 1978)

O ambiente mais adequado para formação de complexos de U é encontrado em áreas de mineração. Nestes locais é muito comum a ocorrência do fenômeno de formação de drenagem ácida de mina (DAM). Atualmente no Brasil, esse fenômeno é observado em minas de carvão na região sul no país e também no complexo mineiro-industrial do planalto de Poços de Caldas (CIPC). A DAM pode gerar grandes volumes de águas contaminadas com elevadas concentrações de U a $\text{pH} < 3$, além de gerar todos os ânions necessários para formação de complexos. Isso favorece a formação de espécies, o que pode levar à contaminação grandes volumes de água. (NASCIMENTO, 1998)

A toxicidade de complexos de U formados na DAM está diretamente relacionada com a sua solubilidade. As espécies mais solúveis (como o UO_2^{2+}) têm sua toxicidade aumentada visto que sua mobilidade é maior, sendo mais facilmente absorvida pelos organismos, chegando rapidamente à corrente sanguínea. Já as espécies insolúveis têm sua toxicidade diminuída, visto que a sua absorção ocorre de maneira mais lenta. O rim é o órgão mais comumente afetado pela deposição de espécies de U. Além deste, outro órgão afetado diretamente pelos complexos de U é a medula óssea, onde complexos de U podem substituir o Ca^{2+} , uma vez que possuem comportamento químico semelhante a este no organismo. Além disso, espécies complexadas com U podem acelerar a deposição deste nos ossos, afetando as células hematopoiéticas pelo efeito da radiação. (GOMES, 2013)

Além da DAM, outro problema ambiental é gerado quando há a contaminação do solo por radionuclídeos de U. A contaminação do solo aumenta a exposição humana à radiação ionizante. Esse tipo de radiação provém do decaimento radioativo de nuclídeos instáveis tais como urânio, tório e cério, e possui alto poder de penetração em tecidos biológicos. Uma vez que a radiação atinge uma célula de um organismo vivo, podem ocorrer modificações no DNA, levando a modificações na célula ou até sua morte. A probabilidade da ocorrência de um dano ser observado é proporcional ao nível de exposição à radiação. Uma vez que a célula seja apenas modificada pela radiação, os danos gerados podem ser transmitidos a células clones, através da geração de células filhas, também modificadas, as quais podem levar a condição maligna de um câncer. Se tal modificação ocorrer em células germinativas presentes nas gônadas, cuja função no organismo é transmitir informação genética, os efeitos da radiação ionizante podem ser transmitidos geneticamente, podendo até atingir gerações que não foram diretamente expostas.

Para minimizar este problema, a dose limite estabelecida por lei de exposição à radiação para um trabalhador da área nuclear é de 50 mSv/ano e para pessoas públicas de 1 mSv/ano.(CIPRIANI, 2002)

Para estimar os níveis de contaminação a qual o homem está exposto, muitas vezes faz-se o uso de medidas da concentração total. No entanto, os dados obtidos através de medidas da concentração total são insuficientes, uma vez que não fornecem informações detalhadas de sua disponibilidade, labilidade e/ou espécie química. Desta forma, a especiação do elemento possibilita estimar de maneira mais eficiente o comportamento dos complexos de U e sua interação com moléculas e fluidos biológicos, permitindo assim compreender melhor os efeitos relacionados à sua toxicidade, além dos impactos da contaminação ambiental. (LI et al., 2007)

A especiação é realizada na maioria das vezes por meio de coleta de amostras para posterior análise em laboratório. Esse procedimento normalmente é demorado e dispendioso, além do mais, pode levar a medidas errôneas, uma vez que as espécies químicas presente nas amostras podem sofrer modificações durante o processo de coleta e armazenamento. (TURNER et al., 2015)

Desta forma, técnicas de amostragem *in situ* permitem contornar algumas desvantagens relacionadas a coleta para posterior análise laboratorial. Dentre estas, pode ser destacada a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT). A técnica foi desenvolvida por Davison e Zhang (1994) e utiliza amostradores passivos que possibilitam a amostragem *in situ* e pré-concentração das espécies de interesse, permitindo a quantificação de espécies lábeis a níveis de ultra-traço. A possibilidade de amostragem *in situ* torna possível avaliar espécies instáveis ou extremamente lábeis, que podem ser íons livres hidratados ou então espécies complexadas com moléculas orgânicas (substâncias húmicas) ou inorgânicas (polímeros), ou espécies fracamente complexadas que podem dissociar-se rapidamente. (SILVA., M.V 2014)

A utilização da DGT para realizar especiação em drenagem acida de mina tratada (DAMT) com cal, pode ser uma ferramenta poderosa para compreender e avaliar o risco da contaminação. Além disso, esta técnica pode avaliar a eficiência do tratamento e também a biodisponibilidade de espécies que são introduzidas no meio ambiente após o tratamento. Por outro lado, esses dados são essenciais e podem ser utilizados antes de usar águas de DAMT para irrigar plantações. Além disso, as informações sobre as espécies de metais presentes em DAMT com cal são

importantes para serem aplicadas em posterior re-tratamento das amostras.(DE OLIVEIRA et al., 2013)

Sendo assim, para realizar a aplicação da DGT em amostras de DAMT e efluentes, a fase ligante utilizada deve possuir afinidade química com a espécie do metal de interesse. Além do mais, a reação dessa espécie com a resina deve ser suficientemente rápida para que a DGT funcione. O meio difusivo, onde se dá a difusão do íon em solução até a fase ligante, deve ser inerte ao metal e sua porosidade conhecida. O meio difusivo assegura que ao imergir o dispositivo em sistemas aquáticos as medidas são independentes da variação do fluxo do ambiente.

Desta forma, o presente trabalho visou realizar o estudo da especiação de U através da aplicação da técnica DGT em amostras de DAMT.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho tem como objetivo geral utilizar a técnica DGT com múltiplos dispositivos para avaliar as concentrações de espécies lábeis de U em águas DAMT.

2.2 *Objetivos Específicos*

O trabalho tem como objetivos específicos:

- ✓ Comparar os resultados obtidos pela DGT com a SPE.
- ✓ Identificar as possíveis espécies presente em águas de DAMT utilizando o software MINTEQ e compara-las com os resultados obtidos pela DGT a partir de imersões *in situ*.
- ✓ Implementar experimentos *in situ* e em laboratório para identificar espécies instáveis e/ou adulteração da amostra.

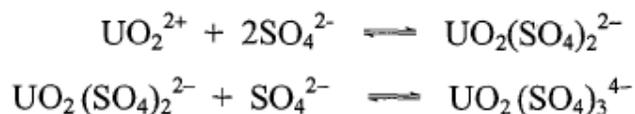
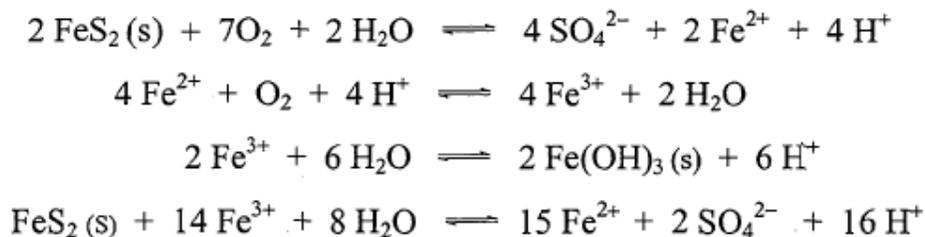
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Drenagens Ácida de Mina

A drenagem ácida de mina ocorre quando o solo minerado é disposto em grandes montantes denominados “bota foras”. Até o momento da desativação e início do processo de descomicionamento da mina Osamu Utsumi (Poços de Caldas – MG) foi minerado 2.111.920 toneladas de minério de urânio (base seca) na região, o que resultou na geração de 44.560.000 m³ de rejeitos no “bota fora”. (NASCIMENTO, 1998)

Quando exposto a oxigênio e água, a pirita (FeS_2) presente na rocha é oxidada. Com a oxidação da pirita, ocorre a formação de ácido sulfúrico, o qual é responsável por um intenso intemperismo químico ao longo do “bota fora” (Figura 01), levando a lixiviação de todos os metais presentes para o lençol freático. A química relacionada ao processo de oxidação da pirita e geração de ácido sulfúrico é descrito através das equações abaixo. (NASCIMENTO, 1998)

O ácido sulfúrico gerado a partir da oxidação da pirita percola por toda extensão do “bota fora”, em contato com o minério e ocasiona a formação de complexos iônicos sulfatados.



Esses complexos são conduzidos ao lençol freático, o afloramento a superfície forma a DAM no entorno da mineração.

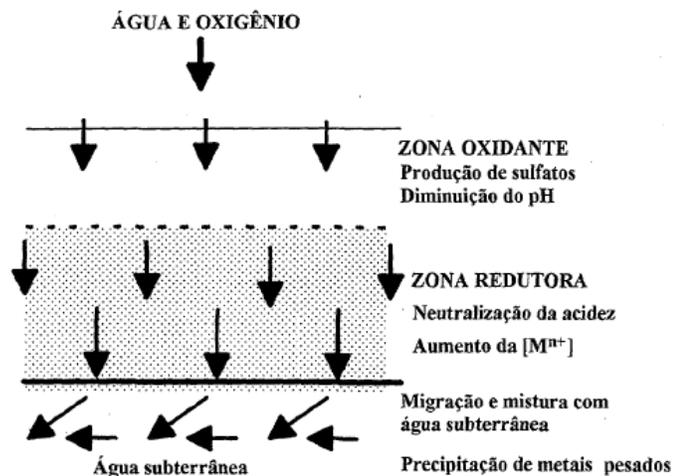


Figura 1. Representação esquemática do processo de drenagem ácida de mina (NASCIMENTO, 1998)

3.2 Especificação

O termo especificação é originalmente utilizado na biologia para descrever o processo evolutivo de transformação de uma espécie em outra segundo a teoria da evolução das espécies de Darwin. Dessa forma, geoquímicos e químicos ambientais passaram a usar esse conceito para descrever a transformação dos metais ao longo da lixiviação do solo ou rochas, transporte e disposição no meio ambiente.

A partir de 1950 a distinção entre metal dissolvido e associado ao material particulado passou a ser considerada como espécies diferentes. A separação das diferentes espécies foi realizada utilizando-se filtros de 0,45 μm , separando assim os analitos em duas fases diferentes. Simultaneamente, foram desenvolvidos métodos eletroquímicos que permitiam medir espécies livres ou complexadas na fração dissolvida. (LOBINSKI; JOANNA SZPUNAR, 2003)

Nesse contexto, duas abordagens diferentes eram utilizadas para a especificação. Tesseier utilizava uma metodologia baseada em um esquema de extração sequencial para a determinação de partes do metal em várias fases do material particulado no meio ambiente. Por outro lado, Florence realizava a diferenciação das espécies a partir da separação utilizando resina Chelex-100 e determinação por espectrômetro de absorção atômica ou métodos eletroquímicos. (LOBINSKI; JOANNA SZPUNAR, 2003)

No entanto esses métodos ainda não eram capazes de distinguir espécies individuais a nível molecular. Posteriormente, Kolb realizou o acoplamento de cromatografia a líquido, permitindo assim a separação das espécies de interesse, associada à espectrometria atômica, que possui seletividade e sensibilidade para detecção de metais. (LOBINSKI; JOANNA SZPUNAR, 2003)

Para a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), essa discussão converge para três definições: espécie química; análise de especiação e fracionamento químico. Assim, é definida como espécie química a distribuição de um elemento, seja ela dividida em formas específicas tais como, isótopos, composição, estados de oxidação ou complexos de estrutura química (em solução). A análise de especiação pode ser compreendida como a atividade analítica de identificar ou medir uma ou mais espécies químicas individualmente (em solução). Por sua vez, fracionamento químico é definido como processo de classificação de um analito ou um grupo de analitos em solução de acordo com suas propriedades químicas (ligação química, reatividade, tamanho ou solubilidade). Diversas abordagens metodológicas são utilizadas para realizar fracionamento químico, análise de especiação e especiação. Dentre estas, destacam-se métodos baseados em técnicas espectrométricas, eletroanalíticas e computacionais. (TEMPLETON et al., 2000)

Os métodos baseados em técnicas espectrométricas necessitam de acoplamentos complexos entre procedimentos de separação de íons, (troca iônica, extração líquido-líquido, ultra filtração, diálise, cromatografia a líquido de alta eficiência, cromatografia a gás) e determinação por espectrometria. Além da complexidade do acoplamento, tais métodos não são capazes de medir espécies instáveis presente no sistema em estudo. (ANJOS, 2010)

Os métodos baseados em medidas eletroanalíticas, como a potenciometria com eletrodos de íons seletivos e a voltametria tem se mostrado eficiente na realização da análise de especiação, pois possibilitam elevada seletividade, baixa interferência da matriz e baixo custo, além de possibilitar a realização de medidas de labilidade. No entanto, essas técnicas apresentam elevado limite de detecção (LD). (ANJOS, 2010)

Modelos computacionais também têm sido amplamente utilizados para realizar especiação química de metais, pois apresentam baixo custo e têm se mostrado uma ferramenta poderosa e confiável para previsão das espécies de

metais presentes no sistema aquático em estudo. (ANJOS, 2010) Além de prever as espécies químicas, modelos computacionais também podem descrever o transporte de metais através da coluna de água e sedimentos, além de indicar medidas do fluxo de deposição de metais e material particulado. Modelagem matemática utilizando “softwares” de especiação, também tem sido utilizada para indicar a biodisponibilidade de metais para biota. Desta forma é possível indicar a toxicidade de espécies presentes no meio em estudo. (“MINTEQ SOFTWARE”)

Atualmente existem muitos “softwares” de domínio livre disponíveis para realizar modelagem geoquímica computacional, dentre estes os mais utilizados estão o MINEQL, MINTEQ, PHREEQ, GEOCHEM, CHEAQS, HYDRA e WHAM. Estes “softwares” são pautados em base de dados com constantes termodinâmicas, equilíbrio químico, precipitação, adsorção e dessorção, formação de complexos e reações de oxi-redução para indicar a formação de espécies químicas. A partir da inserção da concentração de cátions, ânions, e parâmetros físico químico como temperatura, pH, Eh, força iônica, o “software” utiliza a base de dados para sugerir a concentração das espécies químicas, e como resultado gerar um balanço de carga. No entanto, as simulações são complexas e possuem muitas variáveis. Isso pode dificultar a aquisição de resultados que descrevam fielmente as espécies presentes no ambiente em estudo. (ANJOS, 2010)

Atualmente tem crescido o interesse em desenvolver técnicas capazes de realizar medidas de espécies *in situ*. As medidas *in situ* minimizam esforços instrumentais relacionados aos acoplamentos, além de possibilitar a determinação de espécies altamente instáveis que podem sofrer alteração durante o processo de armazenamento e/ou preservação de amostras. Neste contexto, a técnica DGT tem se mostrado uma ferramenta eficiente para realizar medidas de espécies lábeis *in situ*, além de possibilitar a pré-concentração dos analitos de interesses e a realização de medidas ao longo do tempo. (ANJOS, 2010) Essa técnica também tem sido amplamente utilizada para realizar análise de especiação e fracionamento químico.

ROLISOLA et al., 2014 propõe o uso da DGT utilizando como fase ligante a resina de troca aniônica Amberlite IRA 910 suportada em gel de poliácridamida para realizar análise de especiação de As(V), e a utilização de gel de ferroina para determinação de As total. A concentração de As(III) é obtida pela diferença entre o As total e As(V). Esse método mostra o acúmulo linear de 280 ng de As(V) durante

um período de 8 horas de imersão dos dispositivos DGT em solução. Testes mostraram que a retenção de As(V) em pH entre 5-9 foi de (98 a 112%) em soluções com força iônica entre 0,001 – 0,05 mol.L⁻¹ os autores relatam retenções de até 120%. O método utilizando a DGT para análise de especiação de As foi aplicado em amostras naturais. Os resultados mostraram recuperação entre 103,9-118,8% para As total, 43,3-75,2% para As (III) e 147,3-153,4% para As(V).

3.3 A técnica DGT

A técnica (DGT) foi desenvolvida em 1994 pelos pesquisadores Bill Davison e Hao Zhang, da universidade de Lancaster, Inglaterra. A técnica com capacidade de amostragem *in situ* foi publicada pela primeira vez na revista Nature no mesmo ano. (DAVISON; ZHANG, 1994) A DGT utiliza amostradores passivos, com capacidade de reter metais dissolvidos em meio aquoso de forma controlada. A técnica também pode ser empregada utilizando meios difusivos com porosidade controlada e distintas fases ligantes para reter e pré-concentrar metais, semi-metais, terras raras e radionuclídeos em níveis ultra traço em solo, água e sedimento.

Além da possibilidade de amostragem *in situ* e pré-concentração da espécie química de interesse, a técnica DGT se diferencia da amostragem convencional pela capacidade de amostragem média por tempo, além de possibilidade de fracionamento químico (fração lábil inorgânica e/ou fração lábil orgânica), medidas cinéticas e termodinâmicas de espécies químicas, determinação de fluxo de metais em solo e sedimento. (DAVISON; ZHANG, 1994)

Os dispositivos utilizados na DGT são confeccionados em polipropileno e consistem basicamente de duas peças, a capa e o pistão. O pistão possui diâmetro de 2,5 cm de diâmetro onde é diretamente depositado a fase ligante, gel difusivo e membrana filtrante nessa ordem. A capa do dispositivo possui uma janela de 2,0 cm de diâmetro sendo depositada diretamente sob as camadas de géis e filtro (Figura 2).

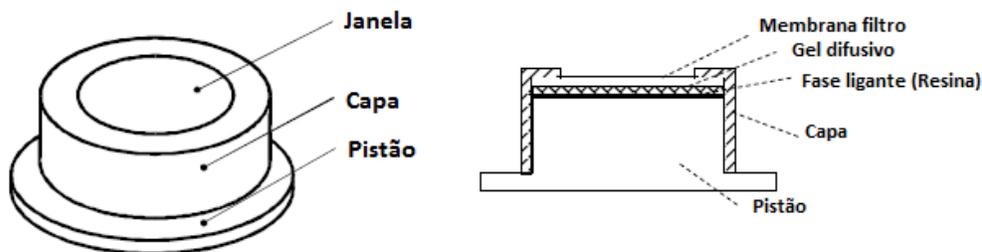


Figura 2. Dispositivo da técnica DGT. (a) Vista Frontal (b) Secção Transversal (adaptado de DGT RESERARCH)

Convencionalmente, a técnica DGT tem sido empregada para determinação de metais *in situ* utilizando a resina Chelex-100 como fase ligante, gel de poliacrilamida como meio difusivo e filtro de nitrato de celulose como membrana filtrante. (ZHANG; DAVISON, 1995) No entanto, a fim de realizar a análise de especiação *in situ*, a técnica tem sido utilizada com diferentes fases ligantes e meios difusivos.

3.3.1 Princípios da técnica DGT

A técnica DGT se baseia na primeira Lei de Fick. Esta relaciona o transporte de massa de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração, originando um gradiente de concentração. Assim, o fluxo de matéria é proporcional ao decréscimo da concentração e inversamente proporcional à distância do gradiente de concentração, dando origem ao processo de difusão. A constante de proporcionalidade é definida como coeficiente de difusão D .

No dispositivo DGT, o fluxo de massa do analito é conduzido através de um gel que atua como camada difusiva de espessura Δg , ao qual será impresso o gradiente de concentração. Assim o analito é retido na fase ligante, e o gradiente de concentração é linear através do gel (Figura 3). (DAVISON; ZHANG, 1994)

No emprego da primeira Lei de Fick pela técnica DGT, o movimento molecular ocorre exclusivamente por difusão. Isso é garantido pela utilização de um gel difusivo constituído por uma estrutura rígida e porosa, o que impede o fenômeno de convecção. No entanto, entre o gel difusivo e o meio de imersão existe uma camada

limite difusiva (diffusive boundary layer – DBL) de espessura δ na qual os íons são transportados por meio de difusão molecular.

O fenômeno da DBL ocorre devido o decréscimo da concentração dos íons na interface do dispositivo DGT, originando um gradiente de concentração fora do dispositivo, e pode ser considerado uma extensão da camada difusiva. Para que a espessura da DBL seja desprezível em relação à espessura do gel, o meio no qual o dispositivo foi imerso deve permanecer sob agitação constante, dessa forma a concentração dos íons na interface é renovada constantemente e a espessura da DBL se torna desprezível quando comparada com a espessura do gel difusivo, visto que a difusão do íon no gel difusivo se assemelha a difusão na água. (GARMO et al., 2006)

Dessa forma o fluxo (F) do analito através do gel difusivo até a fase ligante pode ser descrito pela Equação (1)

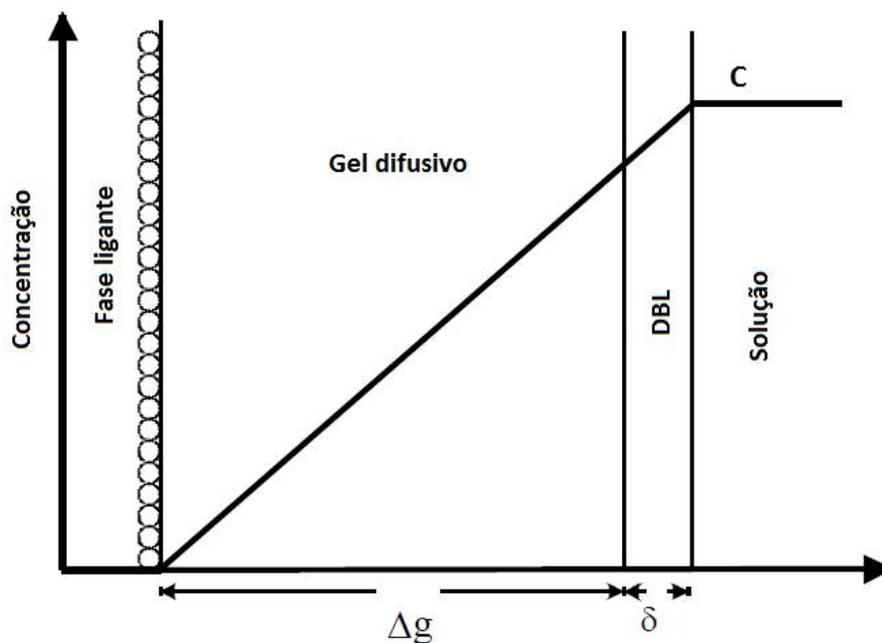


Figura 3. Seção transversal de um dispositivo DGT (adaptado DGT RESERARCH)

$$F = \frac{D \cdot (C_b - C')}{\Delta g} \quad (1)$$

Onde,

D = coeficiente de difusão dos íons metálicos no gel;

C_b = concentração do metal livre ou lábil na solução;

C' = concentração livre do metal na resina;

Δg = espessura do gel de difusão.

Admitindo-se que a cinética de ligação entre o analito e a fase ligante seja rápida e forte, C' é efetivamente zero, caso não ocorra saturação da resina. Tendo isso como hipótese, a Equação 1 se resume em:

$$F = \frac{D \cdot C_b}{\Delta g} \quad (2)$$

Partindo da definição de fluxo, onde M é a massa do analito retido na resina, A a área de exposição e t o tempo de difusão, a Equação 2 pode ser reescrita, se resumindo em:

$$M = \frac{D \cdot C_b \cdot t \cdot A}{\Delta g} \quad (3)$$

Determinando-se a massa M de U retida no dispositivo DGT, pode-se reformular a Equação 3 e calcular a concentração de U lábil C_b no meio em estudo.

$$C_b = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot t \cdot A} \quad (5)$$

Após a retenção do analito, a fase ligante é submetida ao processo de eluição para recuperação do analito de interesse. Para isso, considera-se o volume do ácido ($V_{\text{ácido}}$) utilizado para eluição, o volume da fase ligante ($V_{\text{fase ligante}}$) a qual o analito foi retido, também deve levar-se em consideração a fração do íon que pode ser removido da fase ligante pelo ácido (definido como fator de eluição f_e).

Após o processo de eluição, a determinação da concentração do analito C_e na solução eluída pode ser realizada pela técnica analítica que for mais apropriada, tais como espectrômetro ótico com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) ou

espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Assim a massa M do analito retida na fase ligante e que pode ser recuperada é obtida pela Equação 4. (Zhang, H.; Davison, W., 1995)

$$M = \frac{C_e \cdot (V_{\text{ácido}} + V_{\text{fase ligante}})}{f_e} \quad (4)$$

3.4 Aplicação da DGT em DAM

YAPICI et al. (2008), avaliaram o desempenho da DGT para realizar fracionamento químico de Cd, Cu, Ni, Co, Zn utilizando DGT em experimentos laboratoriais e *in situ*, utilizando a resina Chelex-100 em amostras de rejeito urbano e efluentes de uma mina de metais no Canadá. Juntamente com o fracionamento feito pela DGT utilizaram o software WHAM VI para indicar as espécies do sistema em estudo.

SØNDERGAARD (2007) realizou um estudo para a determinação da fração lábil de Al e Mn em DAM em minas de carvão na Noruega. Os resultados demonstraram que a utilização da DGT em águas de drenagem ácida é viável, no entanto complexa, devido o baixo pH (3 - 4) dificultar a retenção do metal pela fase ligante. Segundo os autores, 84 - 100% de Al e Mn, respectivamente, retido pela DGT foram lábeis, concordando com a especiação realizada no software WHAM VI.

Um segundo estudo realizado por SØNDERGAARD; ELBERLING; ASMUND, (2008) visou determinar a biodisponibilidade e especiação de Al, Mn e Cu no entorno da mesma mina, a partir de imersões de dispositivos DGT *in situ* no período de julho a agosto de 2006. Os resultados obtidos para Mn demonstraram ser condizentes com o software WHAM VI, sendo que 96% dos metais dissolvidos foram previstos como biodisponíveis. O autor conclui que os metais gerados pela drenagem ácida são acumulados nas pilhas de rejeito durante o inverno, sendo que no período do verão a fração biodisponíveis decresce.

ÖSTERLUND et al. (2010) , avaliaram a DGT contendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como agente ligante em amostras reais e *in situ* para determinar As, Mo, Sb, V e W em DAM na Suécia. Os resultados demonstraram que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pode ser utilizada de forma eficaz na determinação de arsênio, molibdato, antimoniato, vanadato e tungstato.

DE OLIVEIRA et al. (2013) utilizou múltiplos dispositivos DGT para realizar especiação de Mn em DAMT de U. Nesse estudo utilizou como fase ligante a resina Chelex-100, membrana aniônica DE81 e membrana catiônica P81. Os resultados obtidos a partir de curvas de imersão em experimentos *in situ* indicaram que a resina Chelex-100 pode ser utilizada para medir a fração lábil de Mn com retenção de 63% a 81% da concentração total de Mn. Estes resultados foram comparados com modelo de especiação obtido via software CHEAQS, indicando que esta fase ligante (Chelex-100) é capaz de reter Mn^{2+} e uma porção de $MnSO_{4(aq)}$. Os valores obtidos pela DGT apresentaram boa correlação com os resultados da técnica SPE *on site*. A concentração de Mn complexadas anionicamente e retidas na membrana DE81 foi insignificante (<1,5%) em todas as amostras. Por outro lado os resultados da DGT utilizando membrana catiônica P81 em amostras com concentração inferior a 40 $mg.L^{-1}$ de Ca foram concordantes com a concentração prevista pelo software CHEAQS indicando que essa fase ligante é capaz de reter Mn^{2+} e $Mn(OH)^+$. No entanto, em amostras com elevada concentração de Ca (>150 $mg.L^{-1}$) os resultados da DGT foram subestimados, possivelmente pela saturação deste cátion.

3.5 Especiação de U utilizando DGT

A fim de determinar espécies de U em águas alcalinas naturais com pH 8,2 no Rio St. Lawrence, em Morrisburg no Canadá LI et al. (2006), utilizaram a resina Chelex-100 e a membrana de troca aniônica DE81. Inicialmente, o uso desses agentes ligantes em água sintética indicaram retenções de 75 e 80% da concentração total de U para a resina Chelex-100 e membrana DE81, respectivamente. Posteriormente, foram realizadas imersões *in situ* no rio St. Lawrence, e os resultados obtidos foram de 73 e 60 % da concentração total de U para a resina Chelex-100 e membrana DE 81, respectivamente. A partir de comparações com cálculos teóricos, os autores sugerem que a espécie determinada pela DE81 é $U_2(CO_3)_2^{2-}$.

Em um segundo trabalho realizado por LI et al. (2007) os autores utilizaram a membrana de troca aniônica DE81, a resina de troca aniônica Dowex 2x8-400 (Aldrich) e também a resina Chelex-100 a fim de determinar a melhor membrana e/ou resina de troca aniônica, com melhor capacidade de retenção para especiação

de complexos de urânio em águas naturais. Os resultados indicaram 49, 45 e 98% para a resina Chelex-100, resina de troca aniônica Dowex 2x8-400 e membrana aniônica DE81, respectivamente. Em virtude dos resultados, os autores concluem que a membrana DE81 é mais eficiente quando comparada com a resina de troca aniônica Dowex 2 x 8-400, se utilizada para especiação de complexos de U em águas naturais. Os autores concluem que este fato pode estar correlacionado à atração dos íons de carbonato de uranila presente em águas naturais ser fortemente ligado aos grupos aminas presente na membrana DE81 do que aos grupos de amônio da estrutura da resina Dowex 2x8-400.

GREGUSOVA; DOCEKAL, (2011) testaram a resina Spheron-Oxin para aplicação da DGT. Esta resina possui propriedades quelantes com grupos funcionais 8-hidroxiquinolina e foi testada para reter seletivamente espécies de U complexadas com grupos de carbonato e os resultados foram comparados com a resina Chelex-100. A afinidade dos grupos funcionais da Spheron-Oxin permite determinar seletivamente espécies de U em soluções com concentração de até 102 mg.L^{-1} de carbonato. Além disso, os autores preveem fraca interação dessas espécies em géis de poli(acrilamida) e agarose utilizados como meio difusivo na técnica DGT.

Um estudo realizado por TURNER et al. (2012) a fim de realizar análise de especiação de U em águas naturais utilizando resina Chelex-100, Metsorb e MnO_2 , e para indicar as possíveis espécies retida utilizou-se o software Visual MINTEQ. Os principais interferentes da técnica DGT foram testados, e todas as resinas se demonstraram eficientes para uma grande faixa de força iônica, pH e concentrações de agentes complexantes como HCO_3^- , PO_4^{3-} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Os autores afirmam que para elevadas concentrações de HCO_3^- ($>30 \text{ mg.L}^{-1}$) ocorre a formação predominantemente de espécies neutras como $\text{UO}_3\text{CO}_{3(\text{aq})}$ e a adsorção de U pelas resinas Chelex-100 e MnO_2 é reduzida. Isso ocorre devido a saturação dos sítios da resina Metsorb por HCO_3^- . O teste de PO_4^{3-} como principal agente interferente, mostrou que a adsorção pelas resinas Chelex-100 e MnO_2 também foram reduzidas. Esse fato é atribuído a formação de espécies insolúveis ou precipitadas como $\text{UO}_2\text{PO}_4^-(\text{s})$ e $\text{UO}_2\text{HPO}_{4(\text{aq})}$. Para concentrações de até 250 mg L^{-1} de Ca^{+2} ocorre a formação de espécies de U instáveis $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ e $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ quando comparadas com $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$. No entanto observa-se que em baixas concentrações de Ca^{2+} pode se formar predominante a espécie $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ que é considerada como extremamente lábil. Na análise de SO_4^{2-} como principal interferente não houve

efeito significativo na adsorção de U pelas resinas. Isso pode ser atribuído a formação preferencial de complexos de carbonato como $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. Complexos como sulfatos de urânio ocorrer apenas em altas concentrações de SO_4^{2-} ($> 20\text{mg.L}^{-1}$). No entanto, na presença de uma matriz complexa, a interação de compostos de U com as resinas em estudo pode ser significativa devido à presença íons bivalente.

3.6 Extração em Fase Sólida

A técnica de extração em fase sólida (SPE) possui princípios teóricos semelhantes à extração líquido-líquido (L-L). O analito que se encontra dissolvido na amostra em fase líquida é separado de sua matriz por meio de uma fase sólida (resina) através do processo de troca iônica ou adsorção. Esse processo permite a pré-concentração e separação do analito em relação à matriz. (CAMEL, 2003)

A SPE consiste em submeter à amostra líquida através de uma coluna, cartucho, tubo ou disco contendo a fase sólida capaz de adsorver o analito de interesse. Após o contato da amostra com a fase sólida os analitos são recuperados mediante o processo de eluição. (Camel, Valérie; 2003) O processo também pode ser conduzido em batelada. Nesse caso, a amostra é colocada em contato direto com o material sorvente e, após agitação, a fase líquida é descartada enquanto a sólida é recuperada. (DE OLIVEIRA et al., 2013)

A técnica de SPE foi desenvolvida em meados de 1950. No entanto com o crescente desenvolvimento de novos agentes adsorventes e resinas altamente seletivas, a técnica tem sido amplamente utilizada para pré-concentração de micropoluentes orgânicos, tais como pesticidas em água naturais potencialmente contaminadas. No entanto, essa técnica também tem se mostrado uma ferramenta poderosa para especiação de metais. (CAMEL, 2003), (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001)

DAKOVA et al., (2011) utilizaram a técnica de extração em fase sólida com sílica modificada com 3-aminopropiltrimetossilane para reter a fração dissolvida e labil de Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) em água do mar na Bulgária. A retenção quantitativa de Cd, Cu, Ni e Pb foi observada em pH de 7,5 a 8 por 30 min e os metais foram eluídos com 2 ml de HNO_3 2 mol.L^{-1} . O pH ótimo para retenção dos metais

coincidem com o pH das amostras (7,9 - 8,2), isso possibilita a retenção e pré-concentração dos analitos sem nenhum tratamento prévio das amostras. Assim, o emprego dessa técnica mostrou ser capaz de reter de forma eficiente 0,08-0,17 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd, 5,2-16,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cu, 8,1-8,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Ni e 0,08-0,16 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Pb. Esses resultados também foram utilizados para comparar com a DGT.

O processo de SPE usando uma coluna com resina Chelex-100 foi utilizada por RAJE et al., (1994) para purificação de impurezas em amostras com U e tório. Os autores dissolveram uma massa de 0,5-10g de amostras de U metálico ou óxido de tório em carbonato de amônio para formação de complexos e então injetaram na coluna de resina. A eluição da coluna contendo resina foi realizada com HNO_3 2 – 4 mol.L^{-1} . Os resultados mostraram que o método é capaz de seletivamente Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Mn, Al, Fe, Co, Ni, Ag, Pb e Bi na matriz em estudo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo

4.1.1 Caracterização da Área de Estudo

O CIPC está localizado no sudoeste do estado de Minas Gerais. Abrange uma área de 15 km entre as cidades de Poços de Caldas e Andradas, onde está instalada uma unidade da Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Em 1948 foi descoberta a existência de U no CIPC. A partir de 1971 iniciaram-se os trabalhos de abertura da mina Osamu Otsumi com a investigação geológica e sondagens. Somente em 1981 a primeira pilha de minério foi extraída a partir de três corpos mineralizados onde o teor de urânio era de 675-1700 mg.kg⁻¹. Frente a constantes problemas de manutenção corretiva no projeto inicial, até 1983 a produção não obteve valores expressivos. Em 1990 os investimentos no setor de mineração foram abolidos pelo governo, o que resultou na paralisação da mineração. Assim as atividades se limitaram apenas ao gerenciamento ambiental da área, produção de ácido sulfúrico e proteção radiológica. Em 1993 as atividades foram retomadas, produzindo 1236,9 t de diuranato de amônio até 1995. (NASCIMENTO, 1998)

Em contraste com o desenvolvimento tecnológico gerado pela exploração de U, o passivo ambiental gerado pela mineração causa muitas fontes de poluição, sendo a DAM como principal fonte. A DAM ocorre espontaneamente a partir da oxidação do rejeito estéril (<200 mg.L⁻¹) denominado como “bota fora” quando exposto a oxigênio e água. O “bota fora” possui 44.560.000 m³ de minerais sulfetados (pirita) associados principalmente a urânio, tório, rádio, manganês, zinco e ferro. (NASCIMENTO, 1998)

A DAM pode gerar 300 m³.hora⁻¹ de água com pH 2-3 e elevadas concentrações dos metais. A fim de minimizar o passivo ambiental todo o volume de água gerado pela DAM é bombeado para uma estação de tratamento, onde ocorre a adição de cal hidratada. Assim, grande parte dos metais gerados na DAM é precipitada na forma de óxidos. Estima-se que 20-30 toneladas/ano de U é precipitado na forma de diuranato de cálcio (DUCA) que é armazenado na cava da

mina. O custo operacional com o tratamento da DAM é de 610 mil reais por ano. (NASCIMENTO, 1998)

4.1.2 Geologia

O maciço alcalino de Poços de Caldas, que engloba a região de Poços de Caldas e Caldas está inserido na intersecção entre o Orógeno Brasília, localizado a oeste e sudoeste do Cráton do São Francisco, e o Orógeno Ribeira, inserido ao longo da borda sudoeste deste Cráton. Este arcabouço tectônico foi edificado diacronicamente durante o Evento Brasileiro ao longo da separação do paleocontinente Gondwana Ocidental. (FERREIRA; NICOLAL; NOVO, 2015)

O Evento Brasileiro teve início no período Ediacarano com o fechamento do Oceano Goianides. Esse evento geológico resultou na convergência entre os paleocontinentes, São Francisco e Paranapanema. Essa colisão originou um sistema de nappes com cavalgamento sub-horizontais, com orientação para leste, e zonas de cisalhamento de alto ângulo, que se encontram localizada ao sudoeste do cráton São Francisco. Os nappes Socorro-Guaxupé são representados por arco magmáticos pertencentes à placa Paranapanema. (FERREIRA; NICOLAL; NOVO, 2015)

Regiões de cisalhamento orientadas horizontalmente localizadas entre os nappes de Andrelândia e Socorro-Guaxupé indicam zonas de sutura entre as placas São Francisco e Paranapanema.(FERREIRA; NICOLAL; NOVO, 2015)

Encaixada na nappes Socorro-Guaxupé, está o Maciço Alcalino de Poços de Caldas, que é caracterizado por elevações sustentadas por fonolitos marginais com cotas de elevação acima de 1400 m, e expressão de um dique anelar em forma de chaminé com ocorrência de rochas sedimentares argilo-arenosas e material vulcânico alcalino. (SLAVEC, 2004)

As rochas alcalinas do maciço de Poços de Caldas possuem natureza plutônicas, hipoabissais e efusivas, no entanto a composição mineralógica é muito distinta.

- ✓ Equipamentos de uso rotineiro em laboratório de química analítica.

4.3 Reagentes

Os reagentes e materiais utilizados para execução deste trabalho foram:

- ✓ Dispositivos DGT (presilhas e pistões de de polipropileno DGT Research Ltd, Lancaster, Reino Unido);
- ✓ Ácido nítrico 65%(m/m)(Merk);
- ✓ Resina Chelex-100[®] 200-400 mesh (Bio Rad);
- ✓ Gel ligante de poliacrilamida-agarose impregnado com resina Chelex 100[®] (DGT Research Ltd, Lancaster, Reino Unido);
- ✓ Gel difusivo de poliacrilamida-agarose (DGT Research Ltd, Lancaster, Reino Unido);
- ✓ Membrana filtrante de acetato de celulose 0,45 µm (Sartorius Stedim);
- ✓ Seringas plásticas de 20 mL (BD Plastipak);
- ✓ Filtros de seringa de acetato de celulose com porosidade de 0,45µm de diâmetro (Sartorius Stedim);
- ✓ Vidrarias e frascos plásticos;
- ✓ Acessórios de uso rotineiro em laboratório de química analítica.

Todos dispositivos DGT, vidrarias e frascos plásticos foram previamente descontaminados (imersão em ácido nítrico (10% v/v) por 4 horas).

4.4 Definição dos pontos de amostragem

Os pontos de amostragem estão inseridos dentro do domínio territorial da INB. As amostras possuem duas origens: DAMT e efluente do processo químico da fábrica de diuranato de amônio (DUA).

O efluente da DAM é bombeado através de dutos até a cava da mina, onde é estocado junto com água da chuva. Posteriormente, o efluente continua sendo bombeado até a estação de tratamento. Na estação de tratamento, cal hidratada é adicionada com o objetivo de elevar o pH, levando os metais majoritários (Mn, U, Zn, Al, Fe) à precipitação. O resíduo sólido é então depositado na parte da cava da mina que não foi inundada, e assim o efluente segue o curso d'água até o ponto de

amostragem 041 (Figura 6). O efluente oriundo da DAM já tratado é então conduzido até uma represa que recebe água oriunda do rio Ribeirão das Antas, seguindo seu curso até o descarte no meio ambiente no ponto de amostragem 014 (Figura 6).

O efluente gerado na fábrica de DUA é bombeado até uma represa de contenção onde é adicionada cal hidratada. Em seguida, é conduzido à estação de tratamento para adição de cloreto de bário (BaCl_2) com o objetivo de precipitar os radionuclídeos, principalmente urânio, tório e cério. O efluente é então conduzido ao ponto de amostragem 022-E (Figura 7), de onde é direcionado à duas bacias de decantação, sendo então descartado para o meio ambiente no ponto de amostragem 025-E (Figura 7).

O fluxograma apresentado na Figura 5 ilustra o procedimento de tratamento e a disposição dos pontos de coleta ao longo desse processo. Já as Figuras 6 e 7 estão ilustradas a localização espacial dos pontos de amostragem ao longo da INB.

A quantidade de cal hidratada e cloreto de bário adicionado na estação de tratamento são dependentes do volume de água gerado na DAM e do efluente da fábrica. Assim, os parâmetros físico-químicos, principalmente pH e condutividade, podem variar ao longo da estação do ano. No entanto, essa variação é desprezível em curtos períodos de tempo.

Os pontos de amostragem foram escolhidos em locais posteriores aos tratamentos, onde são realizadas coletas diárias de amostras por funcionários da INB para controle de qualidade da eficiência do tratamento. Sendo assim, foram definidos os pontos de amostragem 041, 014, 025-E e 022-E. Durante o período de imersão, amostras foram coletadas para a avaliação dos principais parâmetros químicos de cada ponto.

Para condução de testes iniciais e construção de curvas de imersão, foram coletados 5 litros de cada amostra utilizando um galão de plástico para a coleta. Este galão foi previamente lavado em laboratório com água ultrapura, sendo lavado novamente 3 vezes no momento da coleta com água do local de amostragem. Após o período de testes laboratoriais, as imersões de dispositivos DGT *in situ* foram realizadas nos pontos de amostragem previamente definidos.

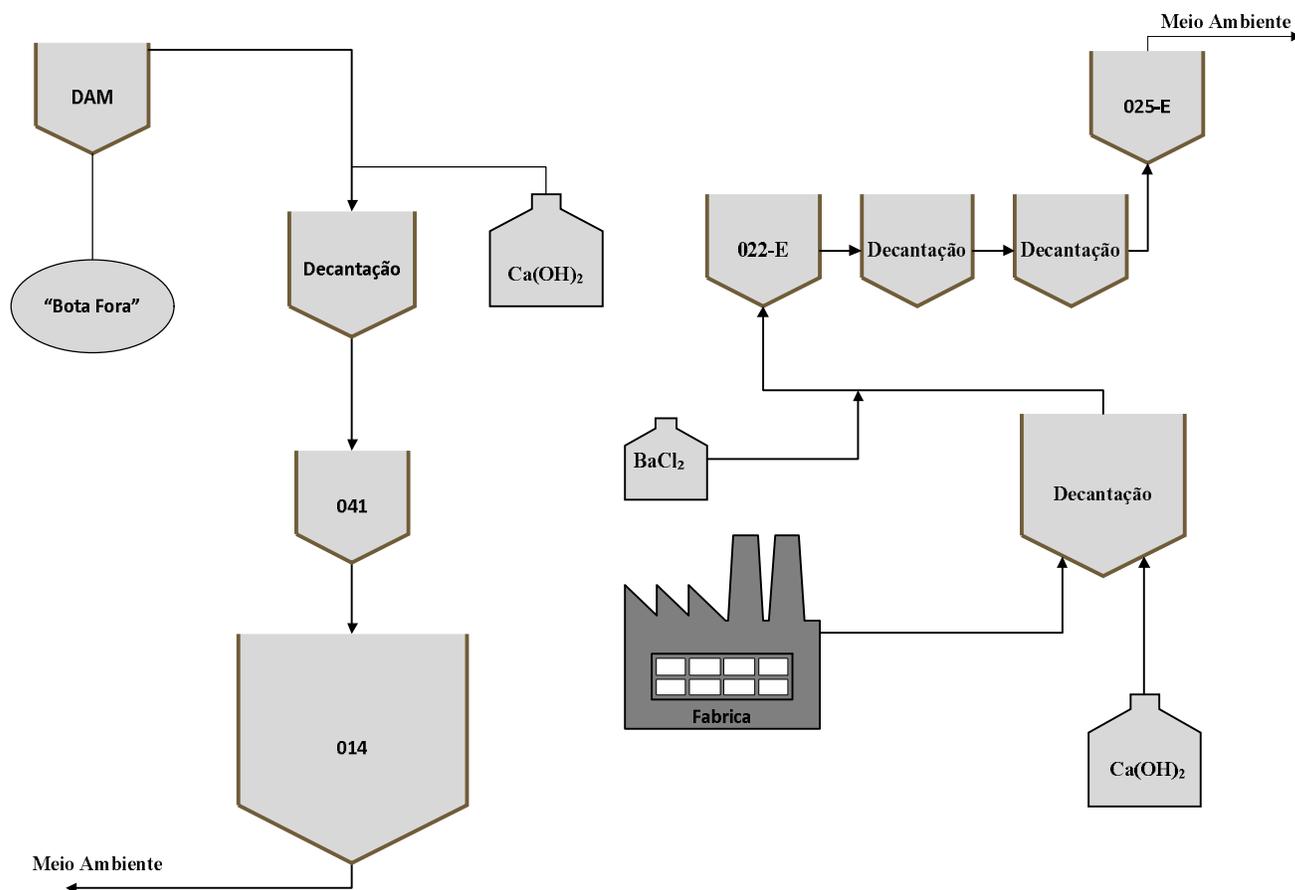


Figura 5. Fluxograma para tratamento e descarte de efluente de DAM na mina Osamu Otsumu. (Adaptado de DE OLIVEIRA et al., 2013)



Figura 6. Pontos de amostragem 041 e 014 ao longo da INB, Caldas MG. (Adaptado de Google Earth, 2015)



Figura 7. Pontos de amostragem 022-E e 025-E ao longo da INB, Caldas MG. (Adptado de Google Earth, 2015)

4.5 Montagem dos dispositivos

Os dispositivos DGT foram montados segundo procedimento previamente descrito por Davison. (DAVISON; ZHANG, 1994) Diretamente sobre o pistão de polipropileno são depositados uma camada ligante (Chelex-100, DE-81 ou P81) seguido por uma camada de gel difusivo de poliacrilamida-agarose e, finalmente, uma camada filtrante de acetato de celulose. Sobre as camadas é colocada uma tampa de polipropileno com janela de 20 mm de diâmetro, fechando o sistema.

HUTCHINS et al. (2012) avaliaram o coeficiente de difusão na poliacrilamida-agarose em função do pH. Os valores relatados pelos autores são apresentados na Tabela 1.

Dessa forma, o coeficiente de difusão utilizado para os cálculos em cada amostra foi selecionado conforme o seu pH.

Tabela 1. Coeficiente de difusão do U em poliacrilamida-agarose em função do pH. (HUTCHINS et al., 2012)

pH	Coeficiente de Difusão (D) $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
3,0	2,74 \pm 0,14
3,5	3,22 \pm 0,13
4,9	4,65 \pm 0,27
6,0	3,71 \pm 0,11
6,5	3,72 \pm 0,27
7,0	3,11 \pm 0,27
7,7	4,81 \pm 0,54
8,1	4,44 \pm 0,21

4.6 Imersão dos dispositivos em laboratório e testes iniciais

Os estudos iniciais visaram verificar a aplicabilidade da técnica DGT para as amostras de água de DAMT. Para isso foram conduzidas imersões em laboratório utilizando 5 L de água coletados em cada ponto de amostragem. Visando uma maior preservação das espécies, os experimentos foram conduzidos em um prazo máximo de 24h após a coleta.

As imersões dos dispositivos DGT foram conduzidas em estufa com temperatura controlada ($24\pm 1^\circ\text{C}$), a fim manter o coeficiente de difusão do analito constante. Para minimizar os efeitos da DBL, as amostras foram mantidas sob agitação constante durante o período de imersão (Figura 08). (GARMO et al., 2003)

Em cada amostra foram imersos 18 dispositivos DGT, onde 6 destes continham como fase ligante resina Chelex-100, outros 6 contendo membrana de troca catiônica P81 e por fim 6 contendo membrana de troca aniônica DE81 (Figura 8). Um dispositivo de cada fase ligante e uma alíquota de 15 mL foram retirado gradualmente com 2, 4, 6, 12, 24 e 48 horas de imersão. Durante o período de imersão, o pH, temperatura foram monitorados. Após a imersão, os dispositivos

foram desmontados e a fase ligante recuperada e então submetida ao processo de eluição, sendo posteriormente levada à análise por ICP-MS.



Figura 8. Imersão de dispositivos DGT em laboratório.

4.7 Imersão dos dispositivos *in situ*

Para os experimentos *in situ*, os dispositivos DGT foram montados em laboratório conforme procedimento previamente descrito no item 4.5. Os dispositivos foram enumerados e dispostos em suportes do tipo hexágonos. Em cada suporte foram dispostos 6 dispositivos DGT, onde 2 destes continham como fase ligante a resina Chelex-100, outros 2 contendo membrana de troca catiônica P81 e por fim 2 contendo membrana de troca aniônica DE81. O hexágono contendo os dispositivos foi ancorado a cerca de um metro e meio de profundidade (para que não houvesse variações de temperatura), utilizando um lastro para que o dispositivo não fosse levado junto à correnteza (Figura 9).

O tempo de imersão dos dispositivos em cada ponto de amostragem foi otimizado de acordo com o experimento realizado inicialmente em laboratório, à partir das curvas de imersão. Desta forma foi possível evitar saturação da fase ligante. Após o período de amostragem *in situ* os dispositivos foram retirados e levados ao laboratório, onde foram desmontados e a fase ligante foi então recuperada e submetida ao processo de eluição, sendo posteriormente levada à análise por ICP-MS.

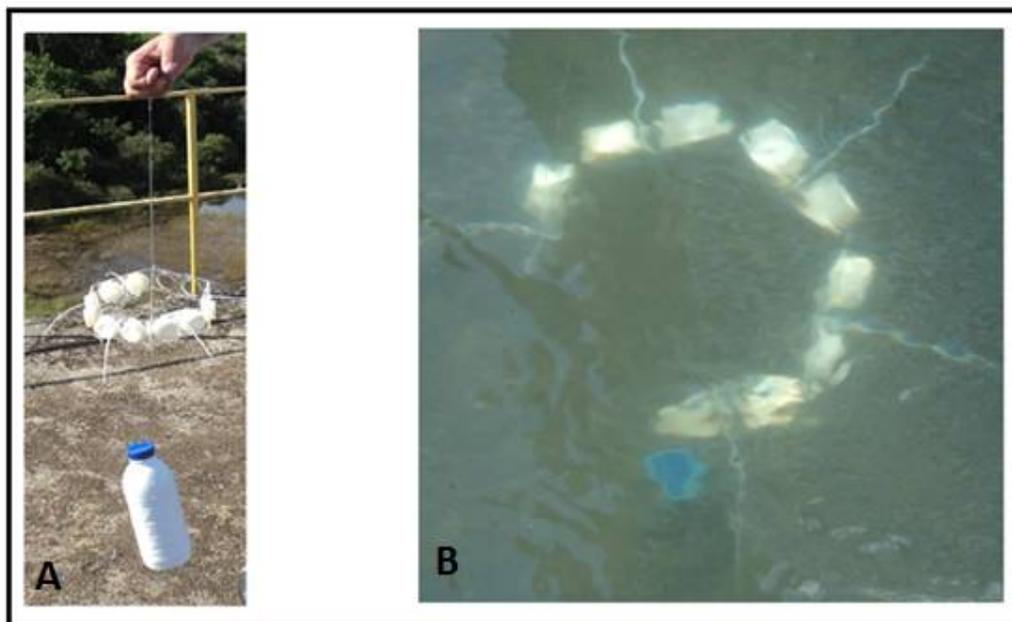


Figura 9. (A) Hexágono contendo os dispositivos DGT. (B) Hexágono imerso.

4.8 Experimento DGT *in-situ* X *in-lab*

Durante a coleta, transporte, ou quando submetidas ao procedimento de imersão dos dispositivos DGT em laboratório, pode ocorrer alteração de espécies de U, além disso, pode ocorrer adsorção das espécies no frasco de imersão e/ou coleta. Assim, espécies diferentes podem ser formadas, e os dados obtidos pela DGT *in situ* não são condizentes com os resultados obtidos em laboratório. Para avaliar se há alteração das espécies, durante a imersão *in situ* foram coletados 5 litros de água em cada ponto de amostragem, as quais foram trazidas para laboratório. No período de 12 à 24 horas após a coleta, as amostras foram submetidas à agitação constante e os dispositivos DGT foram imersos na solução, similarmente a imersão realizada *in situ* (tempo de imersão e temperatura).

Após a imersão os dispositivos foram desmontados, e a fase ligante foi submetida ao processo de eluição. Posteriormente, o eluido foi analisado via ICP-MS. Os resultados da imersão *in lab* foram comparados com o resultado do experimento realizado *in situ* e assim avaliado o processo de alteração das espécies, quando amostras são coletadas e trazidas para laboratório.

4.9 Eluição dos Metais

No processo de eluição, a fase ligante é recuperada e depositada em todos de 15 mL. O processo de recuperação do analito foi realizado conforme procedimento descrito por Li et al., (2007).

O procedimento consiste em adicionar de 2,0 mL de HNO_3 2,0 mol.L⁻¹ e agitação por 24 horas. Essa metodologia prevê recuperação de 87,7% e 67,8% do U retido na membrana de troca aniônica DE81 e resina Chelex-100, respectivamente. Na literatura não são descritos testes de recuperação para membrana P81. Assim, a membrana P81 foi submetida ao mesmo procedimento de eluição, ao qual se adotou 100% de recuperação do U retido.

4.10 Determinação de U

À solução resultante do processo de eluição, foram adicionados 3 mL de água ultra-pura. A determinação das amostras (total, dissolvido e eluido DGT) foram realizada por ICP-MS. Os parâmetros instrumentais utilizados estão expressos na Tabela 2, os quais foram sempre otimizados antes da construção da curva analítica, de forma a obter um maior desempenho instrumental.

Os padrões utilizados na construção da curva de calibração foram preparados a partir de solução multi elementar 10 mg.L⁻¹ (SpecSol, Lote F08L001L). A partir de diluições sucessivas com ácido nítrico 0,5 mol.L⁻¹, foram preparados padrões de 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1 e 5 µg.L⁻¹. Em confluência com os padrões utilizados na curva de calibração foi introduzido uma solução de 10 µg.L⁻¹ Bi, Ho, In, Li, Sc, Tb e Y (Accustandard, Lote 21204514340). Estes elementos foram utilizados como padrão interno, com o objetivo de corrigir possíveis interferências de matriz ou instabilidade instrumental.

O limite de detecção instrumental para determinação de U ($\text{LD} = 3 \times \text{SD}_{(0\mu\text{g/L})}$) foi calculado a partir de leituras do padrão de 0 µg.L⁻¹. (SILVA, 2013); (TAFURT et al., 2015).

Tabela 2. Condição de operação do ICP-MS para quantificação de urânio.

Nebulizador	Mira mist
Potência do Plasma [W]	1480
Vazão do Gás de Nebulização [L.min ⁻¹]	0,79
Vazão do Gás Principal [L.min ⁻¹]	13,0
Vazão do Gás Auxiliar [L.min ⁻¹]	0,70
Vazão de amostra [L.min ⁻¹]	1
Tocha Profundidade [mm]	160
Vertical [mm]	174
Horizontal [mm]	60

4.11 Extração em fase sólida SPE

Pelo fato de a técnica de SPE possuir características semelhantes à técnica DGT (pré-concentração e medida da fração lábil) e ser amplamente descrita na literatura, esta tem sido frequentemente utilizada como técnica de validação dos resultados obtidos pela DGT. (SILVA, 2013) A realização dos experimentos utilizando a SPE foi realizada “on site” conforme procedimento descrito por DAKOVA et al., (2011).

Tubos de 50 mL contendo 1,5 mL de suspensão com 10% (m/v) de resina Chelex-100 foram levados aos locais de amostragem. 45 mL de amostra coletada no local foram adicionados aos tubos contendo a suspensão de Chelex-100, e agitado manualmente por 5 min. Posteriormente, após a suspensão decantar, o sobrenadante foi removido com o auxílio de uma seringa. A resina restante no tubo foi levada ao laboratório e submetida ao processo de eluição.

Para a extração em fase sólida utilizando as membranas P81 e DE81, um disco de cada membrana foram colocados em tubos de 50 mL, um em cada tubo. O volume de 45 mL de amostras foram adicionadas aos tubos. Estes então foram agitados manualmente por 5 min, de maneira que toda a membrana fosse sublimada. Posteriormente, a solução foi filtrada utilizando filtros de seringa desmontável. O material da membrana foi então recuperado e submetido ao processo de eluição conforme descrito previamente. (Figura 10)



Figura 10. Processo de filtragem da EFS com membranas.

À solução resultante do processo de eluição foram adicionados 4 mL de água ultra-pura. Posteriormente, os eluidos da SPE foram determinados por ICP-MS seguindo as condições descritas no item 4.6.

4.12 Especificação via software MINTEQ

A especificação utilizando modelo computacional foi realizada utilizando o *software* MINTEQ. Para que a simulação indicasse as espécies presentes na amostra, esta foi analisada, avaliando-se a concentração de cátions, ânions majoritários presentes nas amostras em estudo. Além disso, levou-se em

consideração durante a simulação via MINTEQ que o pH e temperatura das amostras fosse mantido fixo. Os resultados das espécies formadas foram comparados com os obtidos pela DGT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Quantificação do U

As curvas analíticas utilizadas para quantificação do urânio no eluido apresentaram ótima correlação. A Figura 11 representa uma das curvas obtidas ($R^2 = 0,9999$). A variação do sinal do padrão interno foi menos que 20%, indicando que não houve efeito de matriz para a quantificação de U nas amostras ou variações instrumentais. O limite de detecção (LD) instrumental para U foi de 20 ng.L⁻¹.

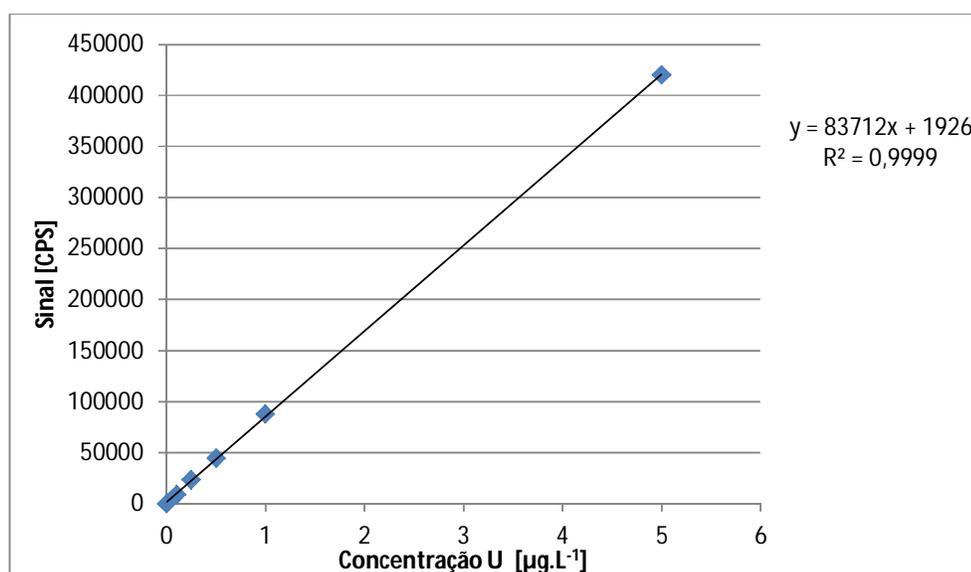


Figura 11. Curva analítica para quantificação de urânio por ICP-MS.

5.2 Difusão em filmes finos por gradiente de concentração

5.2.1 DGT em laboratório e testes iniciais (curva de imersão)

Amostra 022-E

Na Tabela 3 são mostrados os parâmetros monitorados durante a imersão dos dispositivos DGT na amostra 022-E em laboratório, tais como: tempo de imersão, pH, temperatura, teor total e dissolvido de urânio.

Durante o processo de tratamento das amostras pode não existir agitação suficiente para dissolução cal adicionada no efluente a ser tratado. Dessa forma quando a amostra é submetida à imersão de dispositivos DGT em laboratório e mantida sob agitação constante, a cal (não dissolvida durante o tratamento) tende a ser dissolvida, isso fica mais evidente a partir do monitoramento do pH (elevação do pH durante a imersão).

Além da alteração do pH, pode ser observado um incremento na concentração total de U. Isso pode ocorrer a partir da resolubilização de espécies inicialmente precipitadas. Os dados de massa retida e tempo de imersão da Tabela 3 foram plotados em gráficos de massa em função do tempo Figura 12, 13, 14. (curva de imersão)

Tabela 3. Parâmetros da amostra 022-E

Tempo [h]	pH	Tem p. [°C]	Total [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	Diss. [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	Massa Chelex [ng]	C_{DGT} Chelex [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	Massa DE81 [ng]	C_{DGT} DE81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	Massa P81 [ng]	C_{DGT} P81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
0	9,4	24	1,37	0,56	0,14	-	0,11	-	0,42	-
2	10,6	24,5	1,74	-	6,06	5,61	0,82	0,76	0,41	0,38
4	9,15	24	2,13	-	5,36	2,48	1,96	0,91	0,39	0,18
6	12,2	24	2,03	-	3,38	1,04	2,40	0,74	0,50	0,15
12	11,3	24,5	2,25	-	2,82	0,44	1,85	0,29	0,63	0,10
24	8,15	24	1,96	-	9,31	0,72	3,27	0,25	0,46	0,04
48	10,8	24	2,12	-	23,83	0,92	4,80	0,19	0,63	0,02
Média	10,2	24,1	1,95	-	-	0,78	-	0,37	-	0,15
Desvio	1,22	0,2	0,3	-	-	0,27	-	0,23	-	0,13
Fração	-	-	-	-	-	148	-	66	-	26
Lábil[%]										
RSD[%]	-	-	-	-	-	47	-	40	-	23

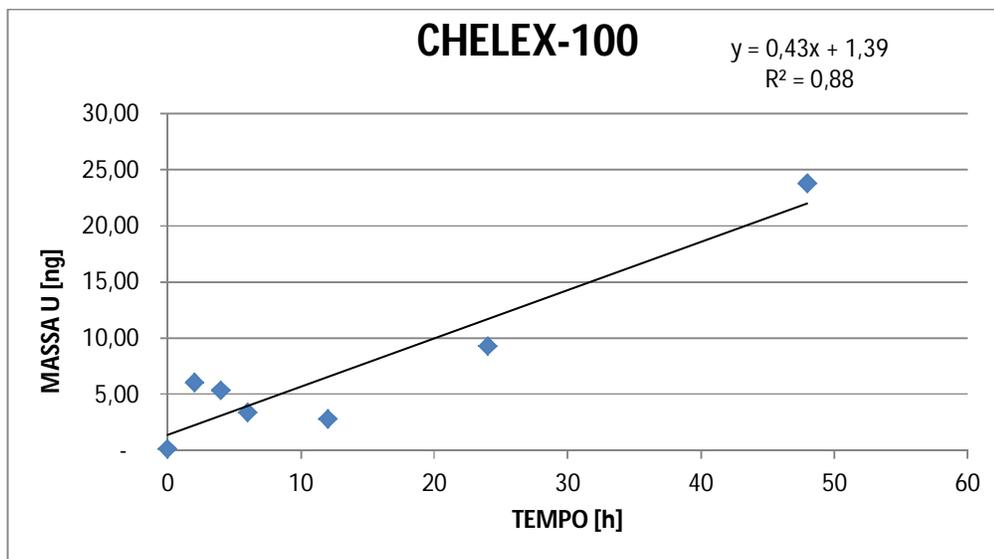


Figura 12. Curva de imersão na amostra 022-E utilizando resina Chelex 100.

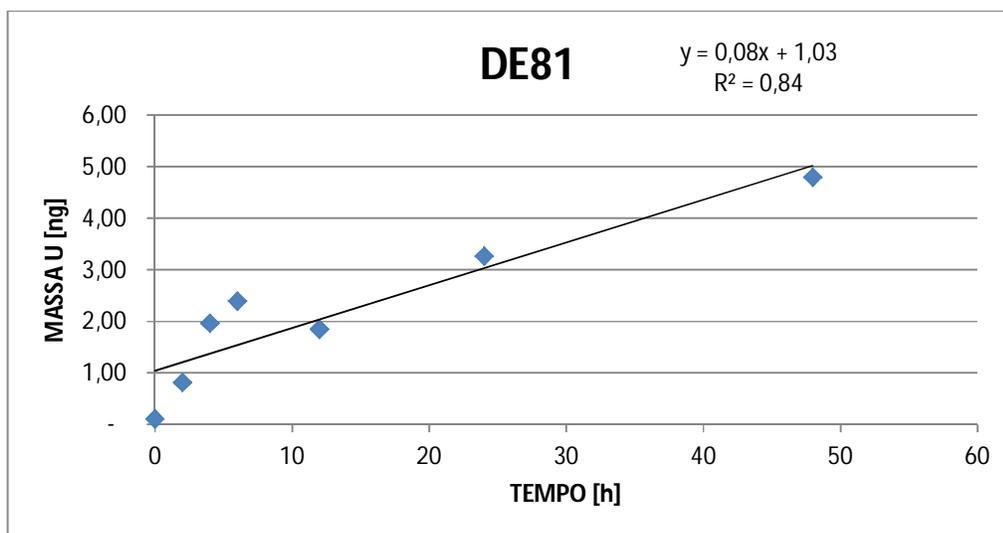


Figura 13. Curva de imersão na amostra 022-E utilizando membrana aniônica DE81.

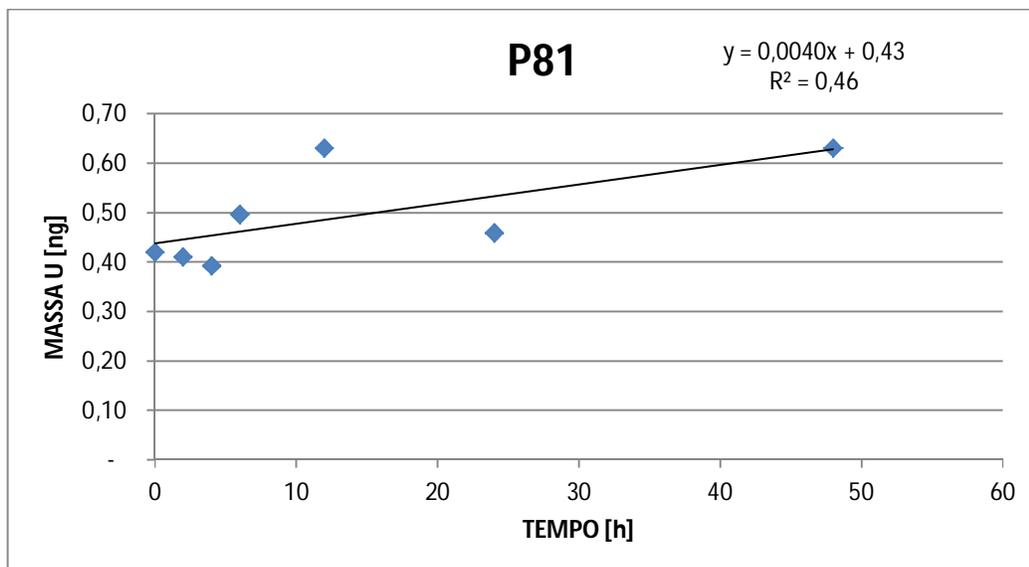


Figura 14. Curva de imersão na amostra 022-E utilizando membrana catiônica P81.

Apesar das variações do pH e da concentração de U ocorridas ao longo da imersão, o padrão linear da curva de imersão para resina Chelex-100 (Figura 12) mostra que a primeira Lei de Fick foi satisfatoriamente obedecida ($R^2 = 0,88$). Além disso, a resina não foi saturada. Isso mostra que este ligante pode ser utilizado para retenção de espécies de U num período de até 48 horas na amostra 022-E.

A aplicação da membrana aniônica DE81 (Figura 13) nesta amostra também segue o padrão linear ($R^2 = 0,84$) mostrando que esta membrana pode ser utilizada para retenção de espécies de U complexadas como anión. No entanto, a partir de 8 horas de imersão a massa de U acumulada na membrana tende a ser constante, seguindo o padrão de saturação.

A saturação da fase ligante não imprime o gradiente de difusão ao longo do gel difusivo assim, a difusão das espécies de U presente no sistema em estudo não é constante através do meio difusivo utilizado na DGT. Desta forma a primeira Lei de Fick não é obedecida, violando os princípios da DGT. Assim, a aplicação da técnica DGT *in-situ* nessa amostra deve ser restrita a períodos de no máximo 8 horas para que não ocorra saturação da membrana DE81.

A utilização da membrana catiônica P81 (Figura 14) mostrou não seguir um padrão linear ($R^2 = 0,46$), isso indica a inexistência de espécies de U complexadas

como cátions. Ressalta-se também, a possibilidade de saturação dessa membrana por outros cátions (Ca^{2+}).

Amostras 025-E

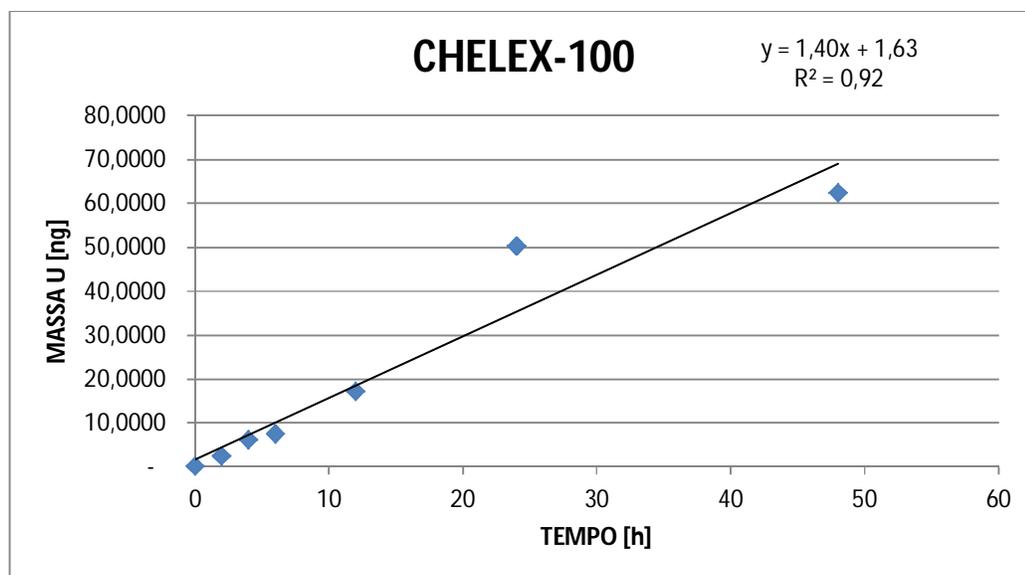
Para a amostra 025-E o pH variou de 6,41 a 6,94, e a concentração de U total teve uma variação de 12,8% durante o período de imersão (Tabela 4). A pouca variação do pH durante o período de imersão dos dispositivos DGT em laboratório indica que a cal utilizada no tratamento foi dissolvida durante o processo, evidenciando a eficiência do tratamento. Além disso, a concentração total do U se manteve pouco alterada ao longo do período de imersão dos dispositivos DGT, isso mostra que as espécies presentes na amostra não foram adsorvidas no frasco de imersão ou se mantiveram insolúveis. Desta forma, a amostra se manteve pouco alterada, preservando as condições iniciais. A aplicação da DGT nesta amostra utilizando Chelex-100 (Figura 15) como fase ligante mostra um padrão linear ($R^2 = 0,92$) para curva de imersões de até 48 horas. Assim, a primeira Lei de Fick foi satisfatoriamente obedecida, sendo assim, essa fase ligante é apropriada para utilização na DGT, nessa amostra, durante esse período de imersão.

O emprego da DGT com membrana DE81 (Figura 16) como fase ligante, também segue o padrão linear ($R^2 = 0,96$). Isso mostra que essa membrana pode ser utilizada para retenção de espécies aniônicas. No entanto, a partir de 8 horas de imersão, a massa acumulada tende a ser constante, seguindo o padrão de saturação (semelhante a amostra 022-E). Desta forma, imersões na amostra 025-E utilizando a membrana DE81 devem se restringir a períodos de no máximo 8 horas.

Já imersões utilizando como fase ligante a membrana P81 (Figura 17) mostrou não haver nenhuma linearidade ($R^2 = 0,14$) entre os pontos, evidenciando a inexistência de espécies de U complexadas como cátions nesta amostra.

Tabela 4. Parâmetros da amostra 025-E

Tempo [h]	pH	Temp. [°C]	Total [µg.L ⁻¹]	Diss. [µg.L ⁻¹]	Massa Chelex [ng]	C _{DGT} Chelex [µg.L ⁻¹]	Massa DE81 [ng]	C _{DGT} DE81 [µg.L ⁻¹]	Massa P81 [ng]	C _{DGT} P81 [µg.L ⁻¹]
0	6,50	25	2,79	2,37	0,14	-	0,11	-	0,42	-
2	6,50	24	2,48	-	2,481	2,74	1,71	1,89	0,30	0,33
4	6,41	25	2,54	-	6,23	3,44	3,94	2,17	0,29	0,16
6	6,59	24	2,32	-	7,56	2,78	4,62	1,70	0,37	0,14
12	6,79	24	2,28	-	17,17	3,15	6,62	1,22	0,28	0,05
24	6,60	24	2,02	-	50,29	4,63	11,48	1,06	0,53	0,05
48	6,94	24	1,90	-	62,36	2,87	17,30	0,80	0,39	0,02
Média	6,62	24,29	2,33	-	-	3,00	-	1,75	-	0,12
Desvio	0,16	0,45	0,3	-	-	0,28	-	0,34	-	0,11
Fração Lábil[%]	-	-	-	-	-	126	-	74	-	5
RSD[%]	-	-	-	-	-	12	-	14	-	5

**Figura 15.** Curva de imersão na amostra 025-E utilizando resina Chelex 100.

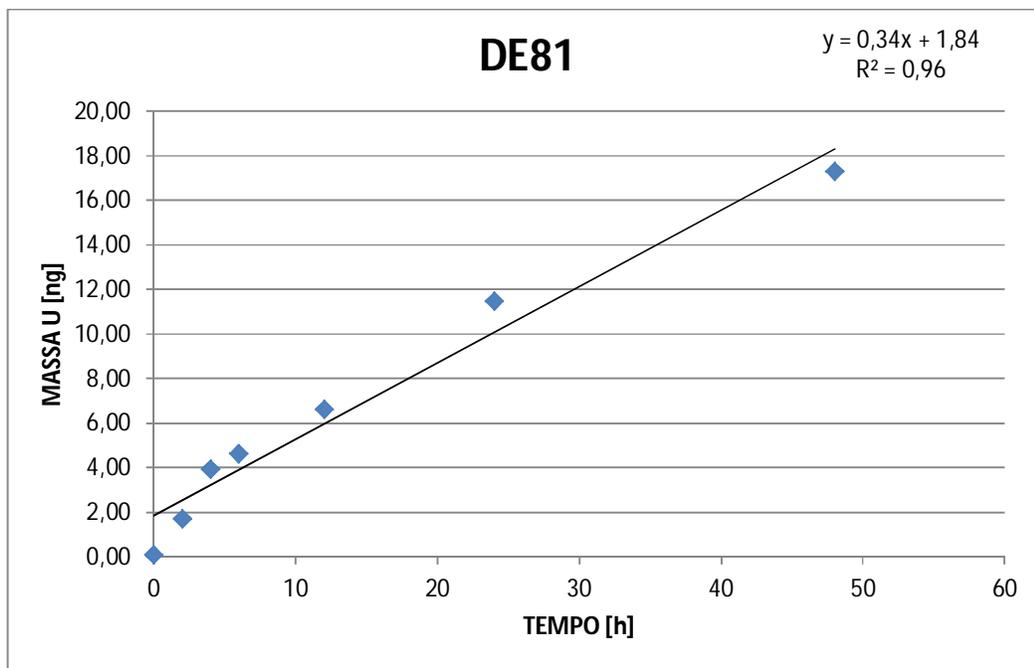


Figura 16. Curva de imersão na amostra 025-E utilizando membrana aniônica DE81.

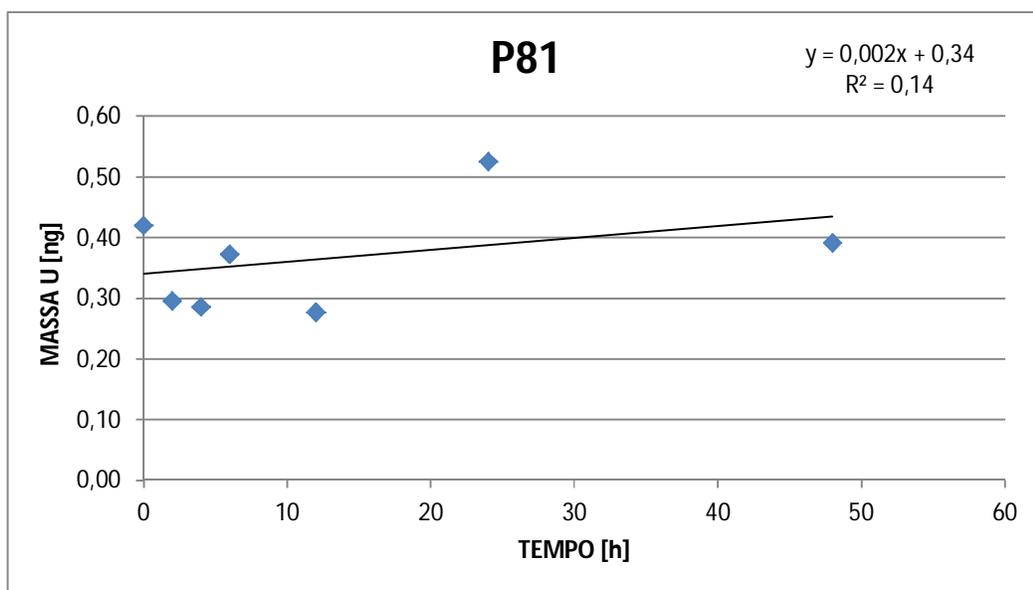


Figura 17. Curva de imersão na amostra 025-E utilizando membrana catiônica P81.

Amostras 041

Semelhante à amostra 025-E, a amostra 041 teve variação do pH entre 7,23 e 9,53 durante o período de imersão. A concentração total de U teve uma variação de 8,4% (Tabela 5). Nessa amostra, é observado uma grande variação do pH no início da imersão dos dispositivos DGT. Novamente, isso pode ser oriundo da dissolução de cal no início da imersão. Além disso, a concentração total do U se manteve pouco alterada, isso mostra que não houve a formação de espécies insolúveis ou adsorção de U no frasco de imersão.

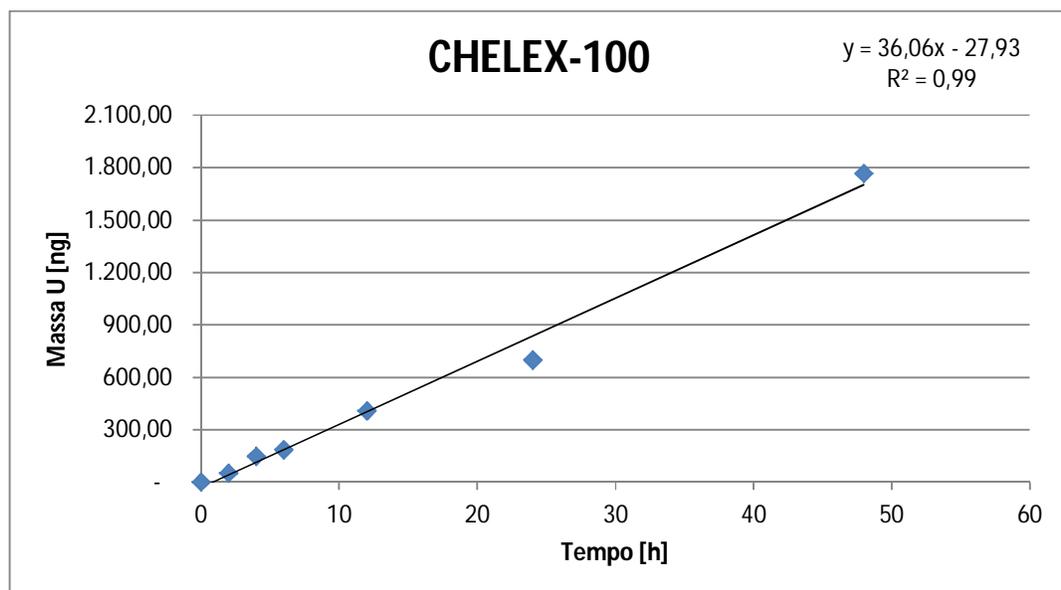
A curva de imersões utilizando Chelex-100 (Figura 18) como fase ligante na DGT mostra um padrão linear ($R^2 = 0,99$) para imersão de até 48 horas. Isso mostra que a primeira Lei de Fick é satisfatoriamente obedecida nesse período.

A aplicação da DGT com membrana DE81 (Figura 19) demonstra seguir o padrão linear ($R^2 = 0,88$) durante o período de imersão estudado. Isso sugere que esse ligante pode ser utilizado para retenção de espécies aniônicas. No entanto, a partir de 8 horas de imersão a massa acumulada tende a ser constante, seguindo o padrão de saturação, semelhante as amostras 022-E e 025-E. Desta forma, imersões utilizando a membrana DE81 como fase ligante na DGT também devem se restringir a períodos de no máximo 8 horas para essa amostra.

Por outro lado, a membrana P81 (Figura 20) mostrou não responder de forma linear para o tempo de imersão em estudo ($R^2 = 0,41$).

Tabela 5. Parâmetros da amostra 041

Tempo [h]	pH	Temp. [°C]	Total [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	Diss. [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	Massa Chelex [ng]	C_{DGT} Chelex [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	Massa DE81 [ng]	C_{DGT} DE81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	Massa P81 [ng]	C_{DGT} P81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
0	8,39	25	58,57	48,24	0,14	-	0,27	-	1,05	-
2	9,53	24,5	55,71	-	53,69	50,17	38,40	35,88	1,29	1,21
4	7,82	24,5	53,18	-	149,11	69,67	45,24	21,14	1,29	0,60
6	8,2	24,5	53,99	-	187,39	58,37	74,02	23,05	2,01	0,63
12	7,25	24	47,55	-	407,85	63,52	93,38	14,53	2,41	0,38
24	7,75	24	47,4	-	700,08	54,51	112,66	8,77	1,58	0,12
48	7,44	24	-	-	1768,1	68,84	170,54	6,64	2,39	0,09
					8					
Média	8,05	24,36	52,73	-	-	60,85	-	23,65	-	0,59
Desvio	0,66	0,35	4,47	-	-	7,86	-	7,34	-	0,41
Fração	-	-	-	-	-	126,13	-	49,02	-	1,22
Lábil[%]										
RSD[%]	-	-	-	-	-	16,30	-	15,21	-	0,85

**Figura 18.** Curva de imersão na amostra 041 utilizando resina Chelex 100

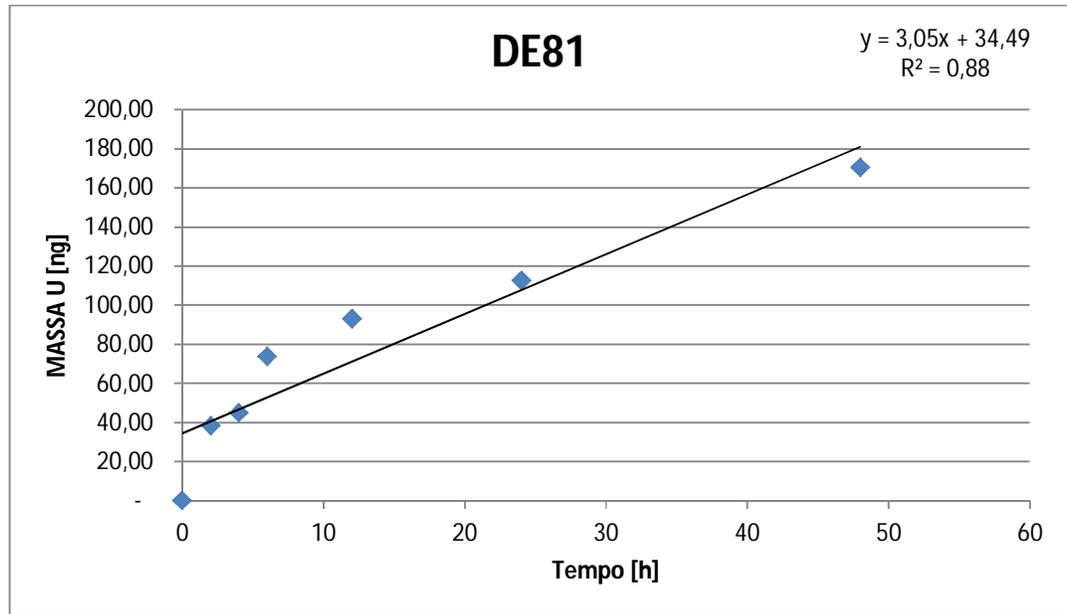


Figura 19. Curva de imersão na amostra 041 utilizando membrana aniônica DE81

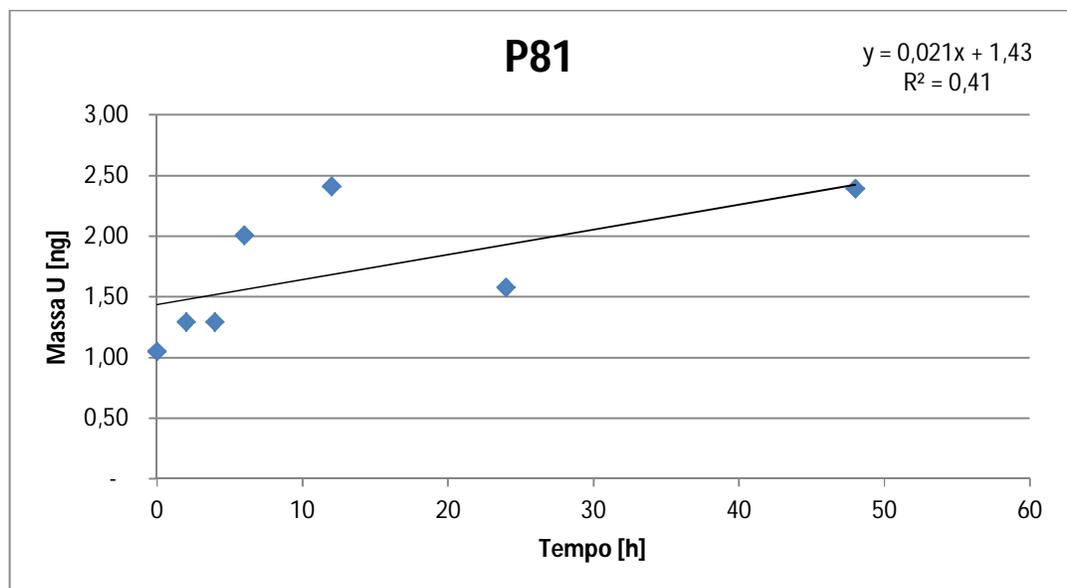


Figura 20. Curva de imersão na amostra 041 utilizando membrana catiônica P81.

Amostras 014

A amostra 014 teve variação no pH entre 5,09 e 6,77 e na concentração total de U variou 41,8%. Semelhante as amostras 025-E e 041 a alteração do pH mostra que pode ocorrer dissolução da cal durante o processo de imersão. Por outro lado, houve grande alteração da concentração total (Tabela 6). Isso pode ser oriundo da adsorção de espécies de U no frasco da imersão, ou formação de espécies insolúveis devido a alteração do pH.

A aplicação da DGT nessa amostra usando resina Chelex-100 e membrana DE81 como fases ligantes mostrou ter correlação de ($R^2 = 0,98$) e ($R^2 = 0,99$) respectivamente (Figuras 21 e 22). Isso indica que ambas as fases ligantes podem ser utilizada para períodos de até 48 horas sem que haja saturação. Comportamento semelhante às demais amostras é observado para P81, sugerindo a inexistência de espécies de U complexadas como cátion.

Tabela 6. Parâmetros da amostra 014

Tempo [h]	pH	Temp. [°C]	Total [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Diss. [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Massa Chelex [ng]	C_{DGT} Chelex [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Massa DE81 [ng]	C_{DGT} DE81 [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Massa P81 [ng]	C_{DGT} P81 [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
0	6,77	25	2,90	1,78	0,14	-	0,11	-	0,42	-
2	5,66	25	1,49	-	0,89	0,98	1,22	1,35	0,38	0,42
4	5,26	24	1,48	-	2,27	1,26	1,54	0,85	0,39	0,22
6	5,60	25	1,46	-	2,17	0,80	2,20	0,81	0,51	0,19
12	5,55	24	1,35	-	3,58	0,66	-	-	0,41	0,08
24	5,49	24	1,10	-	6,67	0,62	5,60	0,52	0,31	0,03
48	5,09	24	0,95	-	11,08	0,51	10,22	0,47	0,38	0,02
Média	5,63	24,43	1,53	-	-	0,81	-	0,80	-	0,16
Desvio	0,50	0,49	0,64	-	-	0,28	-	0,35	-	0,15
Fração Lábil[%]	-	-	-	-	-	45	-	45	-	9
RSD[%]	-	-	-	-	-	15	-	18	-	8

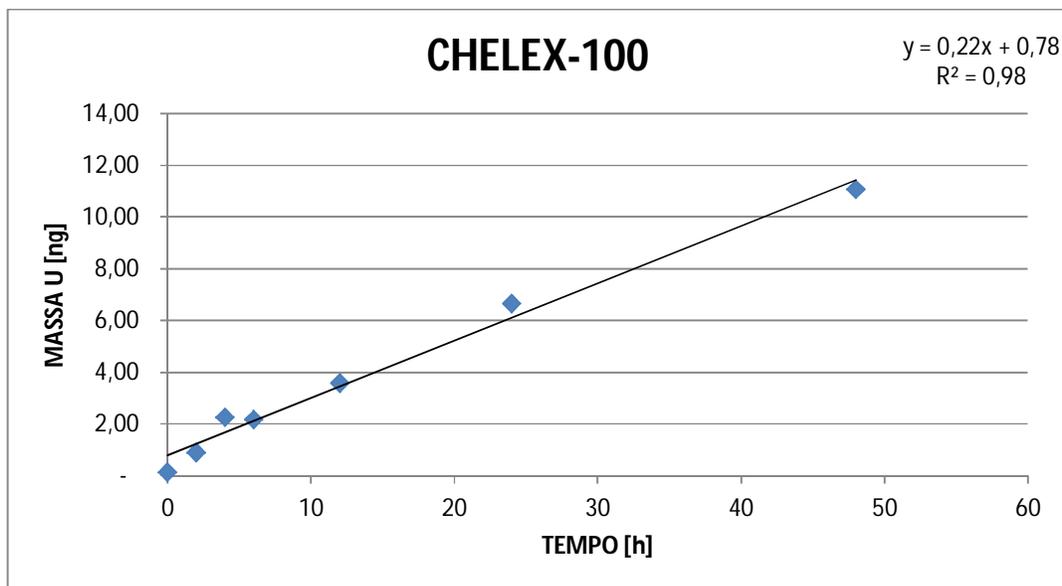


Figura 21. Curva de imersão na amostra 014 utilizando resina Chelex 100

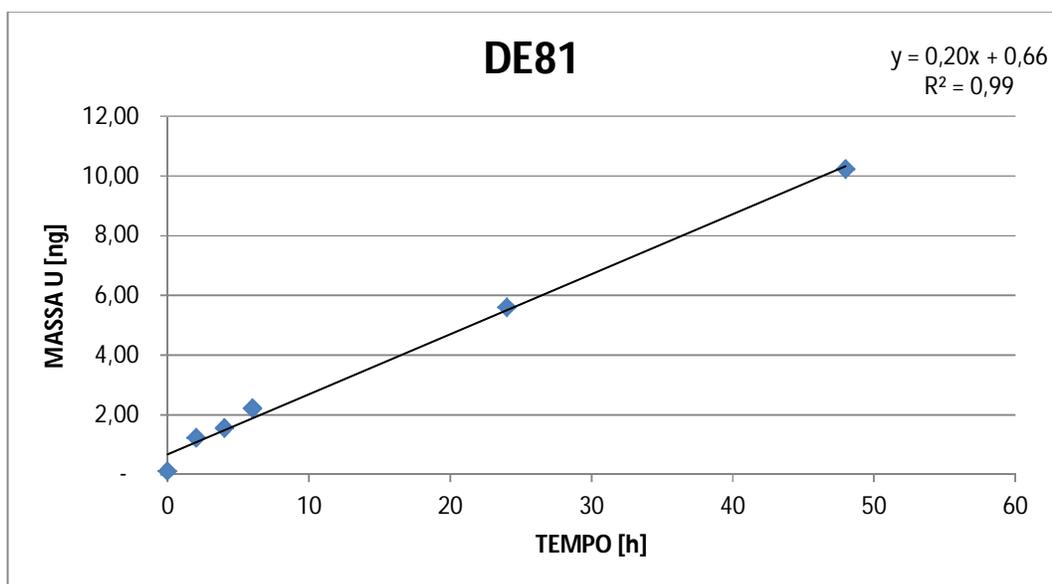


Figura 22. Curva de imersão na amostra 014 utilizando membrana aniônica DE81

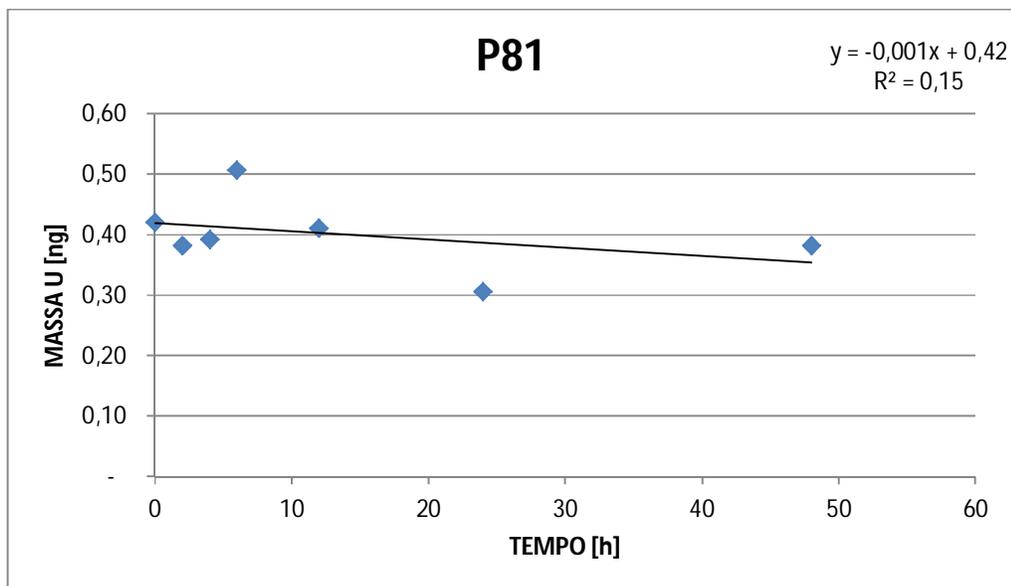


Figura 23. Curva de imersão na amostra 014 utilizando membrana catiônica P81.

De acordo com as curvas de imersão, para que não houvesse saturação da DE81 durante a aplicação da técnica DGT *in situ*, o tempo máximo de imersão dos dispositivos foi definido como 8 horas para todas amostras e ligantes.

5.3 Especificação via MINTEQ

Para identificar as espécies foi utilizado o software de domínio livre MINTEQ. De forma a minimizar os erros computacionais na especificação os cátions e ânions, majoritários presentes nas amostras foram levados em consideração, e estão apresentados nas Tabelas 8 e 9. Além dos cátions e ânions os parâmetros físico-químicos (Tabela 7), tais como pH, temperatura e condutividade também foram levados em consideração nos cálculos de especificação. Os parâmetros físico-químicos foram monitorados no início da imersão dos dispositivos DGT *in situ* utilizando medidor multi-parâmetros. Os parâmetros utilizados para especificação via software foram determinados durante a coleta de amostra realizada em 09/02/2015, no momento da imersão dos dispositivos *in situ*. Desta forma as espécies indicadas pelo software MINTEQ foram consideradas retidas nos dispositivos DGT durante a imersão.

Tabela 7. Parâmetros físico-químicos

Amostra	Temp. [°C]	Cond. [mS.cm ⁻¹]	pH	Alcalinidade	
				HCO ₃ ⁻ [mg.L ⁻¹]	CO ₃ ²⁻ [mg.L ⁻¹]
014	25	0,182	6,91	11,2	-
041	25	1,168	8,48	19,9	13,4
022-E	25	0,921	7,45	18,3	-
025-E	25	0,904	7,19	14,9	-

Tabela 8. Ânions majoritários

	F ⁻ [mg/L]	PO ₄ ⁻ [mg.L ⁻¹]	Cl ⁻ [mg.L ⁻¹]	NO ₂ ⁻ [mg.L ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [mg.L ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mg.L ⁻¹]	C ₂ O ₄ ²⁻ [mg.L ⁻¹]	Acetato [mg.L ⁻¹]	Br ⁻ [mg.L ⁻¹]
LQ	< 0,010	< 0,040	< 0,010	< 0,020	< 0,040	< 0,020	< 0,10	< 0,10	< 0,030
014	2,61	< 0,040	1,57	< 0,020	0,43	58,6	< 0,10	< 0,10	< 0,030
041	11,0	< 0,040	1,12	< 0,020	< 0,040	601	< 0,10	< 0,10	< 0,030
022-E	4,11	< 0,040	4,31	< 0,020	< 0,040	469	< 0,10	< 0,10	< 0,030
025-E	3,68	< 0,040	5,24	< 0,020	< 0,040	458	< 0,10	< 0,10	< 0,030

Tabela 9. Cátions majoritários

Amostra	Li [mg.L ⁻¹]	Na [mg.L ⁻¹]	NH ₄ [mg.L ⁻¹]	K [mg.L ⁻¹]	Ca [mg.L ⁻¹]	Mg [mg.L ⁻¹]
LQ	< 0,010	< 0,10	< 0,050	< 0,10	0,019	0,0075
014	< 0,010	0,97	< 0,050	2,60	32,0	0,49
041	< 0,010	2,10	< 0,050	5,88	212	0,4
022	< 0,010	4,04	< 0,050	6,69	180	0,91
025	< 0,010	4,50	< 0,050	7,01	202,4	1,25

Os resultados das possíveis espécies presente nas amostras são apresentados na Tabela 10. Apesar da elevada concentração de sulfato, pode-se observar que não ocorre complexação do U com esse ânion. Além disso, nota-se a formação de espécies complexadas com cálcio e carbonato (Ca₂UO₂(CO₃)₃ e

$\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$) para todas as amostras. Como resultado da especificação, o software indica o balanço de cargas para as amostras 025-E, 022-E, 041 e 014 de 4%, 15%, 14% e 3%, respectivamente. Esses resultados mostram que a modelagem computacional para as amostras foi satisfatória.

Tabela 10. Espécies presente nas amostras estimadas a partir do software MINTEQA2

	UO_2OH^+ [%]	$\text{UO}_2(\text{OH})^{3-}$ [%]	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (aq)[%]	$\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) [%]	$\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ [%]	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ [%]	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [%]
014	-	0,463	0,19	60,7	37,28	0,76	0,51
041	-	15,51	0,26	68,97	14,98	0,02	0,13
022-E	-	0,02	0,01	81,63	18,08	0,12	0,15
025-E	0,022	0,02	0,07	85,58	13,41	0,52	0,06

No modelo de especificação de U das amostras em estudo é possível a formação de espécies de U descritas por TURNER et al. (2012) como altamente instáveis, por exemplo, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ e $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$. Por outro lado é notória a formação de espécies complexadas anionicamente ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) como já previsto por Li et al., (2006) em seu modelo de especificação para U.

O modelo de especificação também indica à formação de espécies de U complexadas com carbonato e cálcio as quais segundo GOMES, (2013) são altamente tóxicas quando disponíveis para o organismo, visto que são metabolizadas na medula óssea juntamente com o cálcio.

5.4 DGT *in situ*

Abaixo são mostrados nas Tabelas 11, 12, 13, 14 os resultados de imersão dos dispositivos DGT *in situ* tais como: condutividade, sólidos totais dissolvidos (TDS), pH, temperatura, concentração total e dissolvida e lábil de U (medida pela DGT) nos pontos de amostragem 022-E, 025-E, 041 e 014, respectivamente. A imersão dos dispositivos DGT na amostra 022-E teve duração máxima de 3 horas e 40 minutos, já para os pontos de amostragem 025-E, 041 e 014 a imersão teve

duração de 4 horas e 30 min, 4 horas e 40 min, 4 horas respectivamente. Nesse período espera-se que não ocorra saturação da membrana DE81, conforme definido pelas curvas de imersão.

Tabela 11. Resultados da imersão *in situ* para amostra 022-E

	pH	Temp. [°C]	Cond. [mS.cm ⁻¹]	TDS [g.L ⁻¹]	Total [µg.L ⁻¹]	Diss. [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} Chelex [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} DE81 [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} P81 [µg.L ⁻¹]
Média	8,27	24,3	0,95	0,60	3,14	2,14	2,91	1,17	0,42
Desvio	-	-	-	-	0,61	0,26	0,23	0,01	0,04
Fração	-	-	-	-	-	-	129,7	52,1	1,9
Lábil[%]									
RSD[%]	-	-	-	-	-	-	10,2	0,2	0,1

Tabela 12. Resultados da imersão *in situ* para amostra 025-E.

	pH	Temp. [°C]	Cond. [mS.cm ⁻¹]	TDS [g.L ⁻¹]	Total [µg.L ⁻¹]	Diss. [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} Chelex [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} DE81 [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} P81 [µg.L ⁻¹]
Média	7,43	25,63	0,43		4,55	4,45	5,50	2,21	0,44
Desvio	-	-	-	-	0,16	0,19	0,04	0,02	0,12
Fração	-	-	-	-	-	-	123,6	49,8	10,0
Lábil[%]									
RSD[%]	-	-	-	-	-	-	0,8	0,4	2,8

Tabela 13. Resultados da imersão *in situ* para amostra 041.

	pH	Temp. [°C]	Cond. [mS.cm ⁻¹]	TDS [g.L ⁻¹]	Total [µg.L ⁻¹]	Diss. [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} Chelex [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} DE81 [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} P81 [µg.L ⁻¹]
Média	9,82	25,16	1,22	0,78	14,15	13,03	14,00	4,79	0,73
Desvio	-	-	-	-	0,37	0,55	0,85	0,31	0,04
Fração	-	-	-	-	-	-	107,4	36,8	5,6
Lábil[%]									
RSD[%]	-	-	-	-	-	-	6,5	2,4	0,3

Tabela 14. Resultados da imersão *in situ* para amostra 014.

	pH	Temp. [°C]	Cond. [mS.cm ⁻¹]	TDS [g.L ⁻¹]	Total [µg.L ⁻¹]	Diss. [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} Chelex [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} DE81 [µg.L ⁻¹]	C _{DGT} P81 [µg.L ⁻¹]
Média	8,46	25,38	0,18	0,11	3,37	2,87	4,23	2,20	0,18
Desvio	-	-	-	-	0,23	0,17	1,26	0,09	0,06
Fração	-	-	-	-	-	-	147,1	76,4	6,3
Lábil[%]									
RSD [%]	-	-	-	-	-	-	43,8	3,1	2,0

A concentração de U dissolvido foi inferior à concentração total de U para todas as amostras. Isso mostra que parte do U pode estar complexado com matéria orgânica ou material particulado. Com relação à fração dissolvida, os resultados indicam que toda esta é representada pela fração lábil, uma vez que a aplicação da técnica DGT utilizando a resina Chelex-100 como ligante amostra $129,7 \pm 10,2\%$, $123,6 \pm 0,8\%$, $107,4 \pm 6,5\%$ e $147,1 \pm 43,8\%$ das espécies de U presente nos pontos de amostragem 022-E 025-E, 041 e 014 respectivamente.

Li et al. (2006), propõe que em pH neutro ou alcalino, cargas negativas presente nos grupos carboxílicos da resina Chelex-100 pode inibir por meio de repulsão eletrostática a retenção de espécies complexadas como anión. No entanto,

os resultados obtidos indicam que este fenômeno não está acontecendo, uma vez que foram observadas retenções entre 107,4% a 147,1% da fração dissolvida de U. Estes valores demonstram que todas as espécies de U indicadas pelo software MINTEQ ($\text{UO}_2(\text{OH})^{3-}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), foram eficientemente retidas pela resina Chelex-100, evidenciando a capacidade de aplicação da DGT utilizando esta resina como fase ligante para determinação de U lábil *in situ* em amostras de DAMT.

Por outro lado a membrana DE81 reteve $52,1 \pm 0,2\%$, $49,8 \pm 0,4\%$, $36,8 \pm 2,4\%$ e $76,4 \pm 3,1\%$ do teor de U dissolvido presente nas amostras 022-E 025-E, 041 e 014, respectivamente. Isso indica que parte do U lábil presente nas amostras está na forma aniônica. A especiação realizada via software indica que as espécies complexadas como anión, as quais foram retidas nessa membrana, são ($\text{UO}_2(\text{OH})^{3-}$, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$). Mesmo diante de limitações da técnica da membrana DE81, devido à saturação com outros aníons, essa membrana mostrou reter de forma eficiente espécies de U complexadas como anión. Além disso, a aplicação da DGT *in situ* utilizando DE81 como fase ligante mostrou ser capaz de reter espécies altamente instáveis tais como ($\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$).

A membrana catiônica P81 reteve $1,9 \pm 0,1\%$, $10,0 \pm 2,8\%$, $5,6 \pm 0,3\%$ e $6,3 \pm 2,0\%$ do teor de U dissolvido presente amostras 022-E 025-E, 041 e 014 respectivamente. Esses resultados indicam que não existem espécies de U na forma de catiônica. No entanto, esses resultados são concordantes com a especiação realizada via MINTEQ visto que o software não indica a formação de espécies complexadas como cátion.

5.5 Extração em Fase Sólida – SPE

Nas Tabelas 15, 16, 17 e 18 são mostrados os resultados obtidos com a SPE realizada nos pontos de amostragem 022-E, 025-E, 041 e 014, respectivamente.

Tabela 15. Resultados da SPE na amostra 022-E para resina Chelex 100, membrana DE81 e P81.

	C_{EFS} Chelex [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	C_{EFS} DE81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	C_{EFS} P81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
Média	0,45	0,31	0,01
Desvio	0,09	0,10	0,001
Fração Lábil [%]	19,80	13,92	0,30
Desvio [%]	4,2	4,37	0,061

Tabela 16. Resultados da SPE na amostra 025-E para resina Chelex 100, membrana DE81 e P81.

	C_{EFS} Chelex [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	C_{EFS} DE81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	C_{EFS} P81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
Média	0,97	0,18	0,002
Desvio	0,22	0,01	0,007
Fração Lábil [%]	21,93	4,01	0,045
Desvio [%]	4,95	0,24	0,15

Tabela 17. Resultados da SPE na amostra 041 para resina Chelex 100, membrana DE81 e P81.

	C_{EFS} Chelex [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	C_{EFS} DE81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	C_{EFS} P81 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
Média	5,58	0,51	0,09
Desvio	-	0,15	0,12
Fração Lábil [%]	42,81	3,9	0,67
Desvio [%]	-	1,14	0,90

Tabela 18. Resultados da SPE na amostra 014 para resina Chelex 100, membrana DE81 e P81.

	C_{EFS} Chelex [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	C_{EFS} DE81 [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	C_{EFS} P81 [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
Média	0,50	0,97	0,05
Desvio	0,11	0,03	0,02
Fração Lábil [%]	17,34	33,83	1,58
Desvio [%]	3,90	1,16	0,55

Os resultados obtidos pela SPE, utilizando como fase ligante a resina Chelex-100 não foram concordantes com os resultados obtidos pela DGT (retenções de $129,7 \pm 10,2\%$, $123,6 \pm 0,8\%$, $107,4 \pm 6,5\%$ e $147,1 \pm 43,8\%$ nas amostras 022-E, 025-E, 041 e 014 respectivamente). Os diferentes tempos de contato das espécies de U com a fase ligante pode explicar a discordância dos resultados entre DGT e SPE. Na DGT a espécie de U possui um tempo de residência de cerca 40 minutos para interagir com a fase ligante, já na SPE esse tempo foi de 5 minutos. Por outro lado, os resultados da SPE indicam a existências de espécies de U lábeis, as quais foram rapidamente ligadas à resina durante o tempo de contato (5 minutos), por outro lado as espécies que não foram capazes de se ligar durante esse tempo, podem ser consideradas como espécies moderadamente lábeis.

Já para a membrana DE81, os resultados também não foram concordantes com os obtidos pela DGT (retenções de $52,1 \pm 0,2\%$, $49,8 \pm 0,4\%$, $36,8 \pm 2,4\%$ e $76,4 \pm 3,1\%$ do teor dissolvido de U nas amostras 022-E, 025-E, 041 e 014 respectivamente). Como já discutido anteriormente, para curvas de imersão utilizando membrana DE81, esta, pode ser saturada no período de 8 horas quando utilizada na DGT. No entanto, quando este ligante é usado na SPE os sítios de troca aniônica dessa membrana podem ser saturados instantaneamente por elevados teores de SO_4^{2-} e/ou espécies de outros metais complexados como ânion, visto que a amostra esta em contato direto com a membrana. Contudo, a SPE pode

ser utilizada para indicar a existência de espécies aniônicas de U lábeis, como pode ser observado para as amostras 022-E e 014.

A utilização da P81 como fase ligante não reteve significativamente U na DGT e na SPE em nenhuma das amostras em estudo. Esses resultados foram concordantes com a especiação via software, que indica a inexistência de espécies de U complexadas como cátion. Por outro lado, essa membrana também pode ter sido facilmente saturada pelos elevados teores de Ca^{2+} presente nas amostras, diminuindo a capacidade de retenção de espécies de U complexadas como cátion.

5.6 DGT in lab X in situ

Durante o processo de tratamento, a agitação das amostras pode ser insuficiente para que ocorra a dissolução da massa da cal, assim, quando a amostra é trazida para laboratório e submetida ao processo de imersão pode ocorrer a dissolução da cal e dessa forma a elevação do pH. Além disso, a constante agitação das amostras pode aumentar a oxigenação e o teor de carbonato dissolvido, o que pode influenciar na formação de diferentes espécies de U, as quais não eram inicialmente encontradas nas amostras. Outro agravante pode ser a dissociação de espécies instáveis e/ou adsorvidas no frasco de coleta. Nesse sentido para avaliar as possíveis alterações das espécies de U, dispositivos DGT foram imersos em laboratório nas amostras coletadas nos mesmos pontos de amostragem onde a técnica foi implementada *in situ*. Nas Tabelas 19, 20, 21 e 22 são apresentados os resultados da DGT *in situ*, assim como os resultados do DGT *in lab* os quais foram obtidos nas mesmas condições (temperatura e fase ligante).

Tabela 19. Resultados da DGT *in lab* X *in situ* para amostra 022-E

	Chele 100	DE-81	P81	pH	Temp. [°C]
DGT <i>(in lab)</i>	115,3 ± 21,7	52,4 ± 13,6	17,7 ± 1,5	7,65	24,3
DGT <i>(in situ)</i>	129,7 ± 10,2	52,1 ± 0,2	18,5 ± 1,9	8,27	24,3

Tabela 20. Resultados da DGT *in lab* X *in situ* para amostra 025-E

	Chelex 100	DE-81	P81	pH	Temp. [°C]
DGT <i>(in lab)</i>	188,2 ± 34,9	102,1 ± 12,7	4,3 ± 0,2	7,23	24,0
DGT <i>(in situ)</i>	123,6 ± 0,8	49,8 ± 0,4	10,0 ± 2,3	7,43	25,6

Tabela 21. Resultados da DGT *in lab* X *in situ* para amostra 041

	Chelex 100	DE-81	P81	pH	Temp. [°C]
DGT <i>(in lab)</i>	121,4 ± 6,8	34,0 ± 2,3	3,0 ± 1,9	8,20	24,1
DGT <i>(in situ)</i>	107,4 ± 6,5	36,8 ± 2,4	5,6 ± 0,3	9,83	25,2

Tabela 22. Resultados da DGT *in lab* X *in situ* para amostra 014

	Chelex 100	DE-81	P81	pH	Temp. [°C]
DGT <i>(in lab)</i>	72,9 ± 5,0	68,9 ± 21,4	13,3 ± 2,8	7,55	23,5
DGT <i>(in situ)</i>	147,1 ± 43,8	76,4 ± 3,1	6,3 ± 2,0	8,46	25,4

Os resultados de pH não mostram grande discrepância entre os valores medidos *in lab* e *in situ*. Isso indica que durante o tratamento houve agitação o suficiente para dissolução da massa de cal fosse dissolvida. As medidas de fração lábil de U *in lab* são muito semelhantes com as medidas obtidas pela DGT *in situ* para todas as amostras. Esses resultados sugerem que as espécies de U medidas pela DGT *in situ* foram preservadas quando trazidas para laboratório.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em testes iniciais de laboratório mostraram que a DGT pode ser utilizada para realizar especiação de U em águas DAMT e efluentes. No entanto, o emprego da técnica utilizando membrana DE81 mostrou-se limitado a imersões de no máximo 8 horas, sem que haja saturação dessa fase ligante. A resina Chelex-100 mostrou reter de forma eficiente espécies de U lábil no período de até 48 horas. Por sua vez, a utilização da membrana P81 não retém espécies de U complexadas como cátion, evidenciando a inexistência dessas espécies nas amostras em estudo.

A SPE tem sido amplamente utilizada como técnica comparativa perante DGT. No entanto, no presente estudo estes resultados não foram concordantes, o que pode ser devido à saturação dos sítios de troca das membranas DE81 e P81 ou então pelo fato das técnicas apresentarem distintos tempos de residência dos íons em relação à fase ligante. Por outro lado, a SPE mostrou que pode ser utilizada para indicar a existência de espécies lábeis nas amostras em estudo.

O resultado de especiação obtido através do software MINTEQ indicou as espécies presentes nas amostras, de forma que os resultados foram concordantes com os obtidos pela DGT.

A realização de experimentos *in lab* sugere pouca alteração das espécies de U presentes nas amostras, quando submetidas ao processo de imersão de dispositivos DGT em laboratório.

Esses resultados mostraram que os métodos utilizados foram capazes de realizar especiação de U em amostras de drenagem ácida de mina tratadas.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

ANJOS, V. E. DOS. **Desenvolvimento e Avaliação de Sensores Baseados em Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) para o Estudo de Especiação de Metais em Águas Naturais.** 2010, 187 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010.

CAMEL, V. Solid Phase Extraction of Trace Elements. **SPECTROCHIMICA ACTA PART B**, Netherlandsm, v. 58, n. 12, p. 1177–1233, 2 dez. 2003.

CIPRIANI, M. **Mitigação dos Impactos Sociais e Ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo de Minas de Urânio.** 2002, 332 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

DAKOVA, I.; VASILEVA P.; KARADJAVA, I. Solid phase extraction and diffusive gradients in thin films techniques for determination of total and labile concentrations of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) in Black Sea water. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, United Kingdom v. 91, n. 1, p. 62–73, 15 Jan. 2011.

DAVISON, W.; ZHANG, H. In-situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, United Kingdom, v. 237, p. 546 – 548, 10 Feb. 1994.

DE OLIVEIRA, L. G. B. M. **Caracterização dos Depósitos Tecnogênicos : Município de Poços de Caldas – MG.** 2011. 26 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geografia) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2011.

DE OLIVEIRA, R. L. F.; PEDROBOM, J. H.; MENEGÁRIO, A. A.; DOMINGOS, R. N.; PY JÚNIOR, D. A.; KIANG, C. H. Determination of in situ speciation of manganese in treated acid mine drainage water by using multiple diffusive gradients in thin films devices. **Analytica Chimica Acta**, Netherlandsm, v. 799, p. 23–28, 9 Sept 2013.

FERREIRA, T. M.; NICOLAL, P. L.; NOVO, T. A. **Projeto Fronteiras de Minas Gerais (Contrato CODEMIG 3473, FUNDEP 19967)**. Poços de Caldas, 2015, Escala 1:100.000 (Programa Mapeamento Geológico do Estado de Minas Gerais) Agosto de 2015.

GARMO, A.; NAQVI, K. R.; ROYSET, O.; STEINNES, E. Estimation of diffusive boundary layer thickness in studies involving diffusive gradients in thin films (DGT). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Germany, v. 386, n. 7-8, p. 2233–2237, 3 July 2006.

GARMO, Ø. A.; ROSYSET, O.; STEINNES, E.; FLATEN, T. P. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. **Analytical Chemistry**, United States, v. 75, n. 14, p. 3573–3580, 15 July 2003.

GOMES, G. S. **Exposição a urânio natural em águas subterrâneas e efeitos renais: uma revisão de literatura**. 2013. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Medicina) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, Março 2013y .

GREGUSOVA, M.; DOCEKAL, B. New resin gel for uranium determination by diffusive gradient in thin films technique. **Analytica Chimica Acta**, Netherlandsm, v. 684, n. 1-2, p. 142–146, 1 November 2010.

HIRAYAMA, T. **Estimativa da Carga Corporal de Urânio e Dose Equivalente Concomitanda a Partir dos Resultados de Análises Radiotóxicológicas de Urina**. 1978, 130 f. Dissertação (Mestre em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Energia Atômica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978.

HUTCHINS, C. M.; PANTHER, J. G.; TEASDALE, P. R.; WANG, F.; STEWART, R. R.; BENNETT, W. W.; ZHAO, H. Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters. **Talanta**, Netherlandsm, v. 97, p. 550–556, 8 May 2012.

LI, W.; ZHAO, J.; LI, C.; KISER, S.; CORNETT, R. J.. Speciation measurements of

uranium in alkaline waters using diffusive gradients in thin films technique. **Analytica Chimica Acta**, Netherlandsm, v. 575, n. 2, p. 274–280, 17 May 2006.

LI, W.; LI, C.; ZHAO, J.; CORNETT, R. J. Diffusive gradients in thin films technique for uranium measurements in river water. **Analytica Chimica Acta**, Netherlandsm v. 592, n. 1, p. 106–113, 6 April 2007.

LOBINSKI, R.; JOANNA SZPUNAR. **Hyphenated techniques in speciation analysis**. Inglês, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2003.

MINTEQ SOFTWARE.

NASCIMENTO, M. R. L. **Remoção e Recuperação de Urânio de Águas Ácidas de Mina por resina de Troca Iônica**. 1998, 93 f. Dissertação (Mestre em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.

ÖSTERLUND, H. Chot, S.; FAARINEN, M.; WIDERLUND, A.; RODUSHKIN, I.; INDRI, J.; BAXTER, D. C. Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device. **Analytica Chimica Acta**, Netherlandsm, v. 682, n. 1-2, p. 59–65, 29 sept. 2010.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Método de Extração e/ou Concentração de Compostos Encontrados em Fluidos Biológicos para Posterior Determinação Cromotográfica. **Quimica Nova**, Brasil, v. 24, n. 1, p. 68–76, 25 octo. 2001.

RAJE, N.; KAYSTH, S.; ASARI, T. P.S.; GANGADHARAN, S. Proconcentration of trace elements from high-purity thorium and uranium on Chelex-100 and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. **Analytica Chimica Acta**, Netherlandsm, v. 290, n. 3, p. 371–377 1994.

ROLISOLA, A. M. C. M.; SUÁREZ C. A.; MENEGÁRIO, A. A.; GASTMANS, D.; KIANG, C. H.; COLAÇO, C. D.; GARCEZ, D. L.; SANTELLI, R. E. Speciation analysis of inorganic arsenic in river water by Amberlite IRA 910 resin immobilized in a polyacrylamide gel as a selective binding agent for As(v) in diffusive gradient thin film technique. **Analyst**, United States, v. 139, p. 4373–4380, 2014.

SILVA, M. V. E. **Biodisponibilidade de metais na baía da Ilha Grande , RJ : avaliação pelas técnicas de bivalves transplantados (Nodipecten nodosus) e difusão em filmes finos por gradiente de concentração.** 2013, 83 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2013.

SLAVEC, G. D. B.; MANTOVANI, M. S. M.; SHUKOWSKY, W. Montova Estudo gravimétrico do Maciço Alcalino de Poços de Caldas - Minas Gerais. **Revista Brasileira de Geofísica**, Brasil, v. 22, n. 1, p. 275–280, 2004.

SØNDERGAARD, J. In situ measurements of labile Al and Mn in acid mine drainage using diffusive gradients in thin films. **Analytical Chemistry**, United States, v. 79, n. 16, p. 6419–6423, 2007.

SØNDERGAARD, J.; ELBERLING, B.; ASMUND, G. Metal speciation and bioavailability in acid mine drainage from a high Arctic coal mine waste rock pile: Temporal variations assessed through high-resolution water sampling, geochemical modelling and DGT. **Cold Regions Science and Technology**, Netherlands, v. 54, n. 2, p. 89–96, 2008.

TAFURT-CARDONA, M.; EISMANN, C. E.; SUÁREZ, C. A.; MENEGÁRIO, A. A.; LUKO, K. S.; JUNIOR, E. S. In situ selective determination of methylmercury in river water by diffusive gradient in thin films technique (DGT) using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized in agarose gel as binding phase. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands, v. 887, p. 38–44, 2015.

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L.; MUNTAU, H.; LEEUWEN, H. P. VAN.; LOBINSKI, R. Guidelines for terms related to chemical

speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). **Pure and Applied Chemistry**, United Kingdom, v. 72, n. 8, p. 1453–1470, 2000.

TURNER, G. S. C.; MILLS, G. A.; TEASDALE, P. R.; BURNETT, J. L.; AMOS, S.; FONES, G. R. Evaluation of DGT techniques for measuring inorganic uranium species in natural waters: Interferences, deployment time and speciation. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands v. 739, p. 37–46, 2012.

TURNER, G. S. C.; MILLS, G. A.; BRUNETT J. L.; AMOS, S.; FONES G. R. Evaluation of diffusive gradients in thin-films using a Diphonix® resin for monitoring dissolved uranium in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands, v. 854, p. 78–85, 2015.

YAPICI, T.; FASFOUS, I. I.; MURIMBOH J.; CHAKRABARTI, C. L. Investigation of DGT as a metal speciation technique for municipal wastes and aqueous mine effluents. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands, v. 622, n. 1-2, p. 70–76, 2008.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. **Analytical Chemistry**, United States, v. 67, n. 19, p. 3391–3400, 1995.