

Jefferson Rodrigues Moreira

Uso das técnicas de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para avaliação de metais disponibilizados em passivos de mineração de Urânio.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas, campus de Rio Claro da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Naves Domingos

Rio Claro, SP

2011

Jefferson Rodrigues Moreira

Uso das técnicas de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para avaliação de metais disponibilizados em passivos de mineração de Urânio.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas, campus de Rio Claro da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Roberto Naves Domingos (Orientador)-Física- Rio Claro/UNESP

Prof. Dr. Edson José Vasquez - Física- Rio Claro/UNESP

Prof. Dr. Francisco José dos Santos - Física- Rio Claro/UNESP

Rio Claro, SP

2011

621 Moreira, Jefferson Rodrigues
M838u Uso das técnicas de difusão em filmes finos por gradiente
de concentração (DGT) para avaliação de metais
disponibilizados em passivos de mineração de Urânio /
Jefferson Rodrigues Moreira. - Rio Claro : [s.n.], 2011
40 f. : il., figs., gráfs., forms., tabs., fots., mapas

Trabalho de conclusão de curso (licenciatura e
bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Roberto Naves Domingos

1. Física aplicada. 2. Corpo hídrico. 3. Uranila. 4. Poços
de Caldas, Minas Gerais. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Resumo

O objetivo desse trabalho é utilizar a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para avaliação de urânio dissolvido em corpos hídricos. Para isso elegemos nesse trabalho como sistema de investigação de corpos d'água, a região de Poços de Caldas, estado de Minas Gerais, Devido a sua a atividade de mineração de uranila.

A técnica a ser utilizada para avaliação dos potenciais metais dissolvidos para a análise envolve o uso de amostradores passivos com aplicação "*in situ*". Isso permite a detecção com excelente sensibilidade e seletividade permitindo a determinação da fração lábil dos metais dissolvidos.

Palavras - chave: DGT, uraninita, corpos d'água.

Abstract

The objective of this work is to use the technique of diffusion by concentration gradient films (DGT) for evaluation of dissolved urano in hydro bodies. For this we chose this work as a systems investigation of water bodies in the region of Poços de Caldas, state of Minas Gerais, because, there is a large amount of mining of uranila.

The technique to be used to evaluate the potential for dissolved metals analysis involves the use of passive samplers with application in "in situ". This allows detection with excellent sensitivity and selectivity allowing the determination of the labile fraction of dissolved metals.

Keywords: DGT, uraninita, hydro bodies.

Agradecimentos

A Deus, pela sua presença constante em minha vida.

A toda a minha família, em especial aos meus queridos pais Francisco e Alice e a minha irmã Veruska pelo suporte durante esta jornada.

Ao meu orientador Prof. Roberto Naves Domingos e ao Prof. Amauri Antonio Menegorio, pelas sugestões e ensinamentos, pela confiança e oportunidade de realizar este trabalho.

Aos amigos Caio Henrique Francisco, Fernando Danilo de Melo e Jorge Henrique Pedrobon pelas revisões, críticas e sugestões.

A todos os meus amigos do curso de Física, especialmente os da turma de 2008 (Adelson, Túlio, Arthur, Mirian, Júlio, Mateus, Larissa (loira), Rodrigo, Kauê, Guilherme, Gabriel, Alan Kardec, Cristiane, Fernando, Sabrina, Carlos, Adriano, Carla, Tamires, Michelli, Alexandre e etc).

Aos amigos do CEA (Centro de Estudos Ambientais), especialmente a Camila, Amanda, Jorge e Alfredo.

Aos Professores do Departamento de Física da UNESP/ Rio Claro a Professora Maria Antonia do Departamento de Educação e ao professor Wladimir Seixas do Departamento de Matemática pelos ensinamentos.

Aos colegas da Moradia Estudantil da UNESP, especialmente as que moraram comigo na casa 2 (Bárbara, Beto, Acha, Luciana, Cris, Ana, Leonardo, José Carlos, Jéssica, Luana, Abrão, Camila Apolinário, Camila Felícia, Gabriel, Aline, Patrícia, Viviane e Felipe).

Aos funcionários da biblioteca e do restaurante Universitário pela prestatividade.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Há três métodos para ganhar sabedoria: primeiro, por reflexão, que é o mais nobre; segundo, por imitação, que é o mais fácil; e terceiro, por experiência, que é o mais amargo”. (Confúcio)

Sumário

Glossário	9
1 Introdução	10
1.1 Visão Geral...	10
1.2 Objetivos...	12
1.3 Motivações e Contribuições...	13
1.4 Organização do Trabalho...	14
2 Revisão da Literatura	15
2.1 Importância do Urânio...	15
2.1.1 Reservas Mundiais de Urânio...	16
2.1.2 Reservas de Urânio no Brasil.	17
2.2 Pesquisa e Mineração de Urânio em Poços de Caldas (MG)...	18
2.3 Problemas Ambientais da Mineração de Urânio...	19
2.4 A Técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração...	19
2.4.1 Coeficiente de Difusão...	22
2.4.2 Usos das Técnicas DGT com Dispositivos Contendo Diferentes Tipos de Géis...	22
2.5 Fundamentação Teórica...	22
2.5.1 Labilidade de Íons Metálicos pela Técnica DGT...	23
2.5.2 Coeficiente de Difusão...	23
2.5.3 1º Lei de Fick...	24
3 Materiais e Métodos	28
3.1 Equipamentos...	28
3.2 Reagentes e Soluções...	28
3.3. Amostras...	28
3.4 Câmera de Difusão...	29

4 Resultados e Discussões	31
4.1 Avaliação do Desempenho da Câmara de Difusão...	31
5 Considerações Finais e Conclusão	33
Referências bibliográficas	35
A Apêndice	36
A.1 Demonstração matemática da 1° Lei de Fick	36

Glossário

CEA – Centro de Estudos Ambientais

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

DGT – Técnica de Difusão em Filmes Finos

INB - Indústrias Nucleares do Brasil

ICP-OES - Espectrômetro de Emissão Óptico Sequencial com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS - Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

PH – Potencial Hidrogeniônico

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo apresenta uma visão geral e os objetivos e motivações para o desenvolvimento da técnica de difusão em filmes (DGT) em uma mineradora de urânio. Também são apresentadas as referências relacionadas, as contribuições e a organização do presente trabalho.

1.1 Visões Gerais

O desenvolvimento econômico ocorreu de forma extremamente acelerada a partir da revolução industrial, após meados do século XIX. A partir deste período, a degradação ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente e de modo descontrolado, de forma que as relações entre o homem e o seu meio ambiente se modificaram. Atualmente não é possível estimar volume de produtos e substâncias produzidas industrialmente, sendo que os resíduos e emissões das mesmas ao meio ambientes são igualmente diversos. [1]

A poluição industrial causada por vapores e partículas ocorreu em todos os meios da biosfera, na água doce, nos oceanos, na atmosfera e no solo. Conseqüentemente as comunidades biológicas dos ecossistemas estão em contato com substâncias e materiais não naturais, a maioria dos quais causando algum tipo de dano ecológico. A poluição industrial afeta diretamente o homem, uma vez que estamos sujeitos a ingerir água e alimentos contaminados e respirar o ar poluído.

Exemplos da seriedade deste problema são a intoxicação e morte de dezenas de pessoas em Minamata, no Japão, após consumirem peixes contaminados com mercúrio. Eventos como este, envolvendo contaminação de alimentos com poluentes industriais, têm sido comuns ao longo das últimas décadas. [1]

Agentes principais da poluição industrial são os gases tóxicos liberados na atmosfera, os compostos químicos orgânicos e inorgânicos lançados nos corpos hídricos e a poluição do solo com o uso de pesticidas.

Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais pesados. Estes elementos existem naturalmente no ambiente e são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos (são denominados micronutrientes).

Alguns metais essenciais aos organismos são o ferro, cobre zinco, cobalto, manganês, cromo, molibdênio, vanádio, selênio, níquel e estanho, os quais participam do metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas, vitaminas, pigmentos respiratórios (como o ferro da hemoglobina humana). No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de dez vezes, efeitos deletérios começam a surgir. [1]

Os metais, quando lançados na água, agregam-se a outros elementos, formando diversos tipos de átomos, as quais apresentam diferentes efeitos nos organismos devido a variações no grau de absorção pelos mesmos. O zinco, por exemplo, pode formar ZnCO_3 ; o mercúrio pode constituir HgCl_2 , Hg_2SO_3 ; o chumbo pode constituir PbOH , PbCO_3 , e assim por diante.

Apesar da toxicidade de cada metal variar de acordo com a espécie, existe uma classificação da toxicidade relativa dos metais mais comuns no meio ambiente, em ordem decrescente de toxidade: Hg, Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Cr, Sn, Fe, Mn, Al, Be, Li.

Um dos efeitos mais sérios da contaminação ambiental por metais pesados é a bioacumulação dos poluentes pelos organismos vivos. Animais e plantas podem concentrar os compostos em níveis milhares de vezes maiores que os presentes no ambiente. [2]

O acúmulo de metais e outros poluentes industriais pelos organismos podem ter efeito bastante abrangente já que possibilita o transporte dos contaminantes para diversos níveis tróficos da cadeia alimentar. Este efeito culmina com a ocorrência das maiores taxas de contaminação nos níveis mais altos da teia trófica (consumidores secundários e terciários). [1]

1.2 Objetivos

Uso da técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para avaliação de urânio nas águas de uma mineradora desativada na região de Poços de Caldas, município de Caldas, MG.

1.3 Motivações e Contribuições

Na última década as questões ambientais vem ganhando destaque no noticiário internacional em razão dos impactos relacionados com o efeito estufa, desmatamento, desertificação diminuição da camada de ozônio. Dentre esses problemas temos também a poluição das águas originada da contaminação por esgotos, resíduos indústrias e outras intervenções do homem no meio ambiente que estão comprometendo a oferta de água potável. Esse problema tem preocupado autoridades ambientais principalmente no que remete a desativação de empresas químicas e de mineração. Uma das maiores preocupações é a contaminação do solo e da água por metais pesados, especificamente a mineração de urânio tem sido alvo de muitas pesquisas pelo fato da toxicidade desse elemento químico.

No entanto, os danos fisiológicos causados no organismo são mais importantes que os danos da radiação propriamente dita; entretanto esse elemento químico em específico pode ser disponibilizado na matriz porosa e essa fração adsorvida no solo por sua vez tem uma porcentagem (fração lábil) que poderá ser disponibilizada de diversas formas para a cadeia alimentar o que ao longo prazo causaria danos ao rim e até levar a morte.

Em meio a esse grave problema foi desenvolvido por Zhang a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) que tem por base amostras passivas simples permitindo a difusão controlada de íons metálicos através de um meio poroso, inicialmente um gel, até a resina ligante previamente determinada para cada elemento químico que se deseje determinar, nesse caso de determinação de urânio a resina DE (81) se mostrou mais eficiente. A técnica permite a aplicação “in situ” tornando-se vantajosa em relação a demais técnicas que possuem princípios de detecção da fração lábil.

A técnica do DGT originalmente surgiu para ser aplicado no ambiente aquático de elevada força iônica em razão da sua elevada capacidade de detectar alguns metais essenciais aos organismos como o ferro, cobre, zinco, cobalto manganês, cromo. Esses metais tem importância crucial no metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas, vitaminas e pigmentos respiratórios).

A proposta deste trabalho é de difundir as aplicações do DGT em relação ao Urânio. Visto que até agora os trabalhos sobre utilização dessa técnica em relação a esse elemento químico são escassos na literatura científica.

1.4 Organização do Trabalho

Neste capítulo, apresenta-se o tema desse trabalho, uma visão geral do contexto ao qual pode ser aplicado este trabalho e os trabalhos relacionados. Em seguida, foram descritos os objetivos, as motivações para o desenvolvimento da técnica de difusão em filmes fino para o urânio e a contribuição a pesquisa. Posteriormente, será descrito sucintamente cada capítulo. O tema está estruturado em cinco capítulos e organizado da forma descrita a seguir.

O Capítulo 2 inicia apresentando uma visão geral sobre a importância do urânio na nossa sociedade, em seguida a fundamentação teórica sobre a técnica do DGT.

O Capítulo 3 apresenta de forma detalhada os materiais e métodos utilizados tanto no laboratório de química como na jazida de urânio para realização desse trabalho.

O Capítulo 4 mostra os resultados obtidos no laboratório bem como a sua discussão teórica.

Finalmente, o Capítulo 5 mostra um breve resumo dos principais tópicos abordados neste trabalho, assim como as considerações finais e a conclusão. Também são apresentados alguns tópicos que não foram aqui implementados, mas que servem como sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2: Revisão da Literatura

O Objetivo deste capítulo é introduzir o conceito da técnica do DGT é mostrar suas aplicações na detecção de urânio em água.

2.1 Importância do Urânio

O elemento químico urânio foi descoberto em 1789 a partir do mineral pechblenda, pelo químico M.H.Klaproth. O novo elemento recebeu inicialmente o nome de *uranit* em homenagem ao recém-descoberto planeta Uranus (1781), porém, um ano depois, Klaproth mudou seu nome para *uranium*. [1]

Encontram-se vestígios de urânio em quase todas as rochas sedimentares da crosta terrestre, embora este não seja muito abundante em depósitos concentrados. [2]

O minério de urânio mais comum e importante é a uraninite, composta por uma mistura de UO_2 com U_3O_8 [8]. Antes do advento da energia nuclear, o urânio tinha um leque de aplicações muito reduzido. Era utilizado em chapa de filmes fotográficos e na indústria de cabedal de madeira. Os seus compostos usavam-se como corantes e mordentes para a seda e a lã.

No entanto, a aplicação mais importante do urânio é a energética. Com este fim, utilizam-se apenas três isótopos do elemento (U 233, U 235 e U 238), com mecanismos de reação ligeiramente diferentes, embora o mais utilizado seja o U 235. Na produção de energia nuclear há uma reação de fissão auto-sustentada, que ocorre num reator, normalmente imerso num tanque com uma substância moderadora e refrigerante-água. A água é aquecida e vaporizada pelo reator, passando em seguida por turbinas que acionam geradores, para assim produzir energia elétrica. [8]

O primeiro teste de uma arma nuclear baseada na fissão do urânio foi realizado em Alamogordo, Novo México, em Julho de 1945.

2.1.1 Reservas mundiais de Urânio

O urânio se distribui sobre toda a crosta terrestre aparecendo como constituinte da maioria das rochas. As reservas deste elemento, para que se tornem economicamente

atrativas, dependem do teor de urânio presente assim como da alternativa tecnológica usada para o seu aproveitamento. [3]

Considerando o quilo-grama (kg) de urânio possível de ser obtido a custos inferiores a US\$130.00, as reservas mundiais se distribuem conforme a tabela abaixo:

País	Toneladas de Urânio
Cazaquistão	957000
Austrália	910000
África do Sul	369000
Estados Unidos	355000
Canadá	332000
Brasil	309000
Namíbia	287000
Total no Mundo	4416000

Figura 1: Reservas mundiais de urânio, fonte: INB

2.1.2 Reservas de urânio no Brasil

O Brasil possui a 6ª maior reserva mundo sendo estimada em 309,3 mil toneladas, permitindo que a exploração de urânio supra todas as necessidades brasileiras e exportando o excedente. O urânio brasileiro é explorado pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB) sendo vinculada à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) que por sua vez é gerenciada pelo Ministério da Ciência e Tecnologia órgão federal responsável pela pesquisa e mineração em Caetité na Bahia, Caldas em Minas Gerais e Itataia no Ceará sendo esta a maior reserva de urânio no país estimada em 142,5 mil toneladas. Isto confere ao País segurança estratégica, no que diz respeito ao suprimento de energia por via nuclear. [3]

O Ministério da Ciência e Tecnologia também é responsável por criar leis ambientais para exploração de urânio, beneficiamento primário e gerenciamento de combustíveis para os reatores das usinas nucleares brasileiras.

A Figura abaixo mostra uma distribuição da indústria nuclear no Brasil.[3]



Figura 2: Indústria nuclear no Brasil, fonte: INB

2.2 Pesquisa e Mineração de Urânio em Poços de Caldas (MG)

Nesse trabalho foi escolhido à região de Poços de Caldas, município de Caldas estado de Minas Gerais para a coleta de dados referentes à investigação de corpos d'água. Devido a grande quantidade de mineração de uraninita, ali existente.

O Complexo alcalino de Poços de Caldas está situado a cerca de 400 km a oeste do Rio de Janeiro na região sul do Estado de Minas Gerais, próximo à divisa com o Estado de São Paulo. Desde que começou suas atividades, em 1982, a INB Caldas produziu concentrado de urânio em quantidade que atendeu basicamente às demandas das recargas do reator de Angra I e dos programas de pesquisa e desenvolvimento tecnológico.

Além da sua importância como jazida mineral, esta foi à unidade da empresa onde teve início o desenvolvimento da tecnologia do ciclo do combustível nuclear e a produção do concentrado de urânio (yellowcake), sob a forma de diuranato de amônio (DUA). A unidade, quando em plena operação, tinha capacidade de processar 2.500 toneladas de minério por dia e produzir 400 toneladas/ano de concentrado. Os rejeitos sólidos e líquidos eram enviados a uma bacia de armazenamento denominado de bota

fora. Desde o início desta operação, a INB realiza atividades para minimizar os impactos ambientais.

Atualmente esta mina está desativada para a extração de urânio. A Figura 2 abaixo mostra uma vista aérea da mina de urânio de caldas.



Figura 3: Cava da mina na região de Poços de Caldas, fonte: INB

2.3 Problemas Ambientais da Mineração de Urânio

Devido ao fato do urânio ser um metal pesado suas moléculas e compostos é extremamente resistente a degradação química e principalmente a ação do tempo; devido seu longo tempo de meia vida (cerca de bilhões de anos), um dos principais problemas da mineração é a alteração da qualidade do ar devido à movimentação do solo e desmontes de rochas uma vez que as partículas de compostos de urânio podem ser transportadas pelo vento até cidades próximas da mineração.

Outro problema ambiental causado pela exploração de urânio é a contaminação de águas subterrâneas, uma vez que os rejeitos da mineração contendo quantidade insignificante para a exploração são depositados em grandes quantidades nos “bota - foras” ocasionando assim uma lixiviação ácida dessas partículas em direção ao lençol freático, e que justifica o monitoramento permanente do solo e recursos hídricos da bacia de drenagem.

2.4 A Técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) foi criada por Davison e Zhang em 1994 a fim de medir íons metálicos livres e/ou espécies cineticamente lábeis em ambiente aquático e até mesmo em sedimentos que possuem uma determinada quantidade de água em seus poros. A presente técnica tem como princípio de aplicação uma das grandes áreas da física aplicada, baseada na primeira lei de Fick para difusão. Tal dispositivo, DGT, é constituído de um suporte plástica em forma de pistão sobre a qual é colocado um gel na forma de disco que é normalmente constituído de acrilamida/agarose que por sua vez pode ser impregnado com diferentes tipos de resina ligante. A resina ligante está diretamente relacionada com o complexo metálico à qual está a fim de ser detectado, entretanto o disco constituído de resina é sobreposto por outro disco de agarose que possui porosidade bem definida este ultimo tem como finalidade impor uma difusão constante da solução ou sedimento que contém complexo metálico até a resina ligante.

O disco que agarose possui porosidade bem definida e pode ser do tipo “*difuso*”, gel desse tipo possui poros com grandes diâmetros a fim de permitir a passagem de íons metálicos livres ou até mesmo de complexos orgânicos que são constituídos de metais e substancias húmicas; outra classe de gel é denominada como “*restritivo*”, está possui poros com diâmetro pequeno e possui finalidade de restringir a passagem dos complexos orgânicos de elevada massa molecular fazendo com que complexos orgânicos fiquem retidos.

Por fim o disco de gel (difuso ou restritivo) é sobreposto por uma membrana de nitrato de celulose com diâmetro dos poros de aproximadamente $0,45\ \mu\text{m}$ a qual tem finalidade de reter o material suspenso em solução aquosa ou até mesmo partículas maiores de sedimentos. Só então o sistema constituído de pistão, disco de gel impregnado com resina ligante, gel difuso ou restritivo e membrana de nitrato de celulose são fechados com uma tampa plástica contendo um orifício, esse dispositivo é ilustrado na Figura 5.

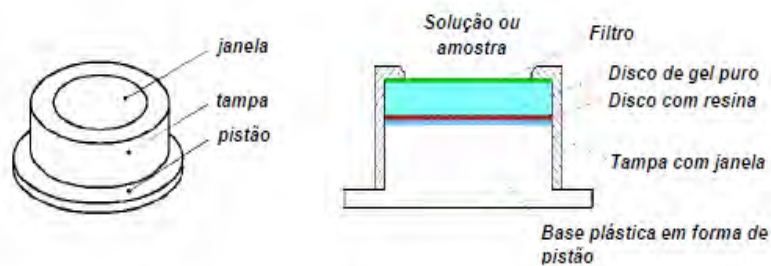


Figura 4: Representação esquemática do DGT, fonte [7]

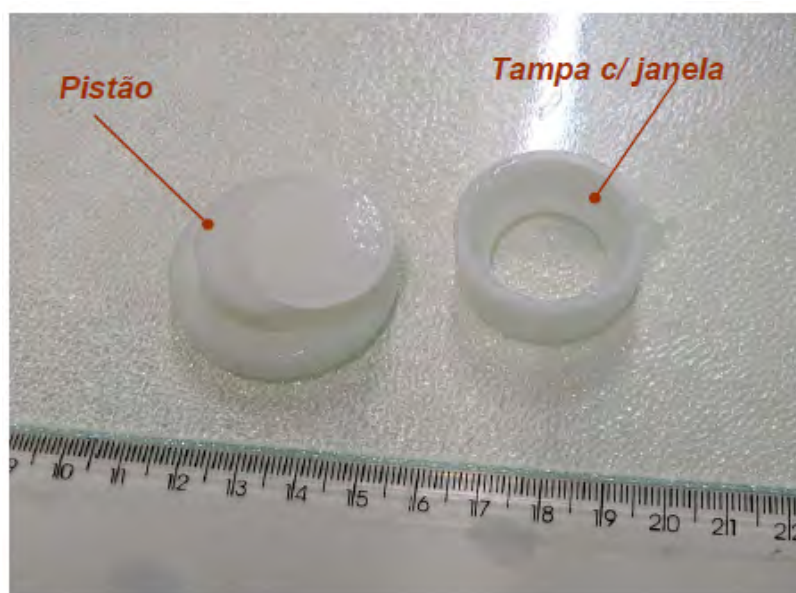


Figura 5: Diagrama esquemático e foto do dispositivo DGT, fonte [7]

Ao decorrer da imersão aquosa ou em sedimentos, ocorre a difusão dos íons metálicos na primeira camada de gel em direção ao disco de gel impregnado com resina ligante. Então se estabelece no interior do gel (difuso ou restritivo) um gradiente de difusão constante devido à diferença de concentração de tal complexo metálico entre a solução e o dispositivo. É evidente que a aplicação em sedimentos à concentração do complexo metálico irá diminuir substancialmente na proximidade do dispositivo, mas para efeitos práticos e imersões de curto prazo a condição de um gradiente de difusão constante é obedecida.

Ao fim da imersão os íons metálicos que foram acumulados no agente ligante podem ser eluidos e recuperados a partir de uma técnica analítica e só então a quantificação da espécie lábil pode ser determinada a partir da 1ª lei de Fick.

A técnica descrita tem como vantagens a imersão dos dispositivos “in situ” fazendo com que apenas a quantificação dos íons metálicos seja realizada em laboratório. Outra importante vantagem da presente técnica é a possibilidade de separação e diferenciação de diferentes íons metálicos, habilidade para fornecer concentrações médias por tempo e pré-concentração do analito. Imersões de apenas um dia resultam em fatores de pré-concentração com cerca de 300 vezes, permitindo determinar as espécies em baixíssimos níveis. [4]

2.4.1 Coeficiente de Difusão

Como a técnica do DGT é fundamentada na taxa de difusão das espécies químicas em um filme fino, é necessário o conhecimento do coeficiente de difusão (D) no meio de difusão.

O coeficiente de difusão pode varia bruscamente de acordo com o analítico, o gel utilizado é a temperatura do sistema. Amostras com concentração molares menores do que $10^{-4} \text{ mol} / \text{L}$ podem altera significativamente o coeficiente de difusão. Porém, nossa faixa de trabalho no laboratório foi de concentrações maiores do que $10^{-4} \text{ mol} / \text{L}$, assim nosso valor do coeficiente de difusão não sofreu alterações bruscas. [4]

O coeficiente de difusão de muitos metais em meio líquido já é conhecido na literatura, no capítulo 4 será discutido o coeficiente de difusão relativo ao urânio.

2.4.2 Usos das Técnicas DGT com Dispositivos Contendo Diferentes Tipos de Géis

Estudos utilizando o DGT equipados com filmes finos de porosidade e espessuras variadas permitem a determinação da fração lábil total do analito como informações complementares sobre as espécies inorgânicas e orgânicas no sistema aquático. [4]

Além disso, informações sobre íons metálicos entre espécies inorgânicas e orgânicas com elevada massa molecular podem ser obtidas através da técnica DGT. [4]

2.5 Fundamentação Teórica

2.5.1 Labilidade de íons metálicos pela técnica DGT

A fundamentação teórica da técnica DGT está na 1ª lei de Fick para difusão, ela afirmar que deve existir um fluxo de íons metálicos que se difundem da solução para a resina adsorvente através de uma camada de gel de acrilamida/agarose, formando no interior do gel um gradiente constante de concentração.

O fluxo de íons metálicos (J) é determinado pela expressão matemática abaixo.

$$J = \frac{D \cdot C_s}{\Delta g} \quad (1)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão do íon no interior do gel

C_s = concentração da solução na amostra

Δg = espessura do gel

Como o fluxo também é definido em relação à massa (M) de íons metálicos que atravessam a área (A) do gel durante um intervalo de tempo (t) podemos escrever. [3]

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (2)$$

Comparando as expressões acima podemos escrever a equação para calcular o coeficiente de difusão.

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

2.5.2 Coeficiente de Difusão

Os trabalhos de Boltzmann em mecânica estatística permitiram estabelecer a intensidade da difusão atômica em materiais. A difusão de um material A chamado soluto para um material B chamado solvente é representada pelo coeficiente de difusão, cuja sua expressão matemática é: [10]

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (4)$$

Onde:

D = É o coeficiente de difusão

D_0 = É uma constante do sistema soluto/solvente

R = É a constante dos gases (8,314 J / mol · K)

Q = É a energia de ativação

Pela equação 4 observamos que o coeficiente de difusão depende da temperatura de uma forma proporcional isto é, quando a mesma aumenta o coeficiente de difusão aumenta. Abaixo são apresentados alguns valores de D_0 e Q para alguns metais.

Soluto	Matriz	$D_0 (10^{-5} m^2 / s)$	$Q (10^{-19} J / mol)$
Ferro	CFC	2,2	4,5
Zinco	Cobre	3,4	3,2
Cobre	Cobre	2,0	3,3
Boro	Silício	140	5,9

Figura 6: Coeficiente de difusão para alguns metais, fonte: [10]

2.5.3 - 1º Lei de Fick

O estudo da difusão é baseado no movimento de átomos entre duas regiões em contato, como mostra a Figura abaixo.

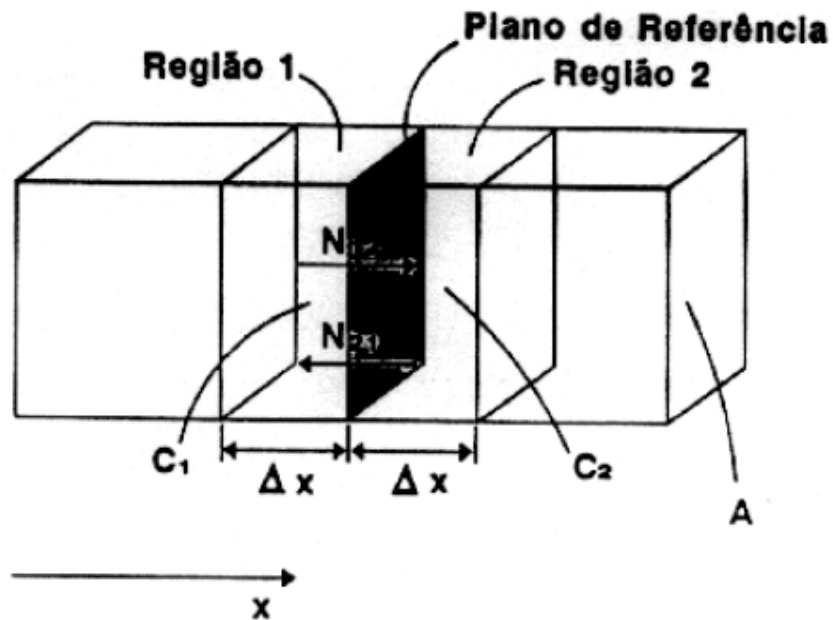


Figura 7: Representação didática do modelo de difusão

Assumimos nessa representação um modelo estacionário, ou seja, as concentrações nas regiões 1 e 2 não se alteram no decorrer do tempo.

O movimento de difusão só ocorre graças à movimentação térmica dos átomos. Tal movimentação faz com que os átomos fiquem em constante movimento ‘pulando’ de uma posição a outra. A 1ª lei de Fick mostra o equacionamento matemático do fluxo atômico em regime estacionário através das seguintes variáveis. [10]

Δx = Espessura das regiões 1 e 2

A = Área de contato entre as regiões 1 e 2

f = Frequência dos saltos dos átomos

C_1 = Concentração na região 1(at/m³)

C_2 = Concentração na região 2(at/m³)

J = Fluxo de átomos entre as regiões 1 e 2

Sua representação gráfica para regime estacionário é:

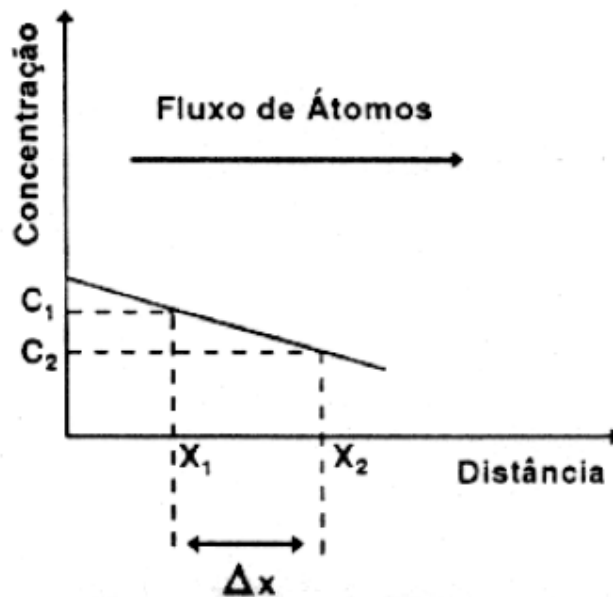


Figura 8: Difusão atômica provocada pelo gradiente concentração

Para o leitor interessado encontra-se em anexo a demonstração matemática da 1ª lei de Fick. Assim sem mais delongas assumimos como verdade a seguinte expressão.

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

Como já vimos anteriormente o significado físico das grandezas (J e D). Faltava definir o significado físico $\partial C / \partial x$ que nada mais é que o gradiente de concentração. Adotando a direção x como referência, o sinal negativo revela que o fluxo de massa tem sentido contrário ao aumento da concentração e é usado porque o fluxo de difusão vai da região mais concentrada para a menos concentrada e o mesmo tende a anular o gradiente de concentração.[12]

Além da temperatura a 1ª lei de Fick mostra que o coeficiente de difusão também depende. [12]

- 3 Mecanismo da difusão dependendo dos tamanhos atômicos envolvidos, o mecanismo da difusão influencia a intensidade da difusão.
- 4 Tipo de estrutura cristalina do solvente – Estruturas compactas como, por exemplo, possuem (CFC e HC) dificultam a difusão.

- 5 Tipo e quantidade de imperfeições presentes na rede cristalina – Defeitos como discordância e vazios aumentam a intensidade da difusão.
- 6 Temperatura na qual a difusão ocorre – A temperatura aumenta a difusão.

Para melhor exemplificar essa última informação, inserimos nesse trabalho a tabela abaixo.

Soluto	Matriz	Coeficiente de Difusão (m ² /s)	
		500°C	1000°C
Ferro	CFC	$2 \cdot 10^{-23}$	$2 \cdot 10^{-16}$
Zinco	Cobre	$4 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-13}$
Cobre	Cobre	10^{-18}	$2 \cdot 10^{-11}$
Cobre	Alumínio	$4 \cdot 10^{-14}$	10^{-10}

Tabela 9: Coeficiente de difusão em relação à temperatura 500°C a 1000°C, fonte [10]

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1 Equipamentos

Para a determinação dos diferentes tipos de urânio, foi utilizado no laboratório do centro de estudos ambientais (CEA) um espectrômetro de emissão óptico sequencial com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), da marca termo scientific modelo ICAP 6000 séries é um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), da marca termo scientific modelo X da série dois.

Além disso, se fez uso de um agitador magnético para promover uma agitação uniforme da solução e regular sua temperatura da marca Tesatam, modelo: 753. Um medidor de pH da marca tecnal, micropipetas de diversos volumes da marca Gilson, vidrarias em geral e gás nitrogênio e argônio(up-ss).

3.2 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram todos de grau analítico como água Milli-Q para a limpeza das vidrarias. Além disso, foi usado ácido nítrico 10% para a descontaminação dos materiais utilizados no experimento. Foi feito uso de nitrato de sódio com concentração 5 ppm (parte por milhão) é força iônica 0,01 M, solução padrão de urânio 5 ppm e a resina chelex-100.

3.3. Amostras

Foram feitos experimentos em ‘in situ’ no laboratório do CEA com amostras de água da cava da mina da usina de Poços de Caldas, abaixo temos uma foto que mostra com mais detalhes o local da onde foi coletada a amostra desse trabalho.



Figura 10: Cava da Mina em 2011

3.4 Câmera de Difusão

Uma das etapas mais importantes desse trabalho é a determinação do coeficiente de difusão do urânio. Para obter esse coeficiente foi utilizada uma câmera de difusão tal como proposto na literatura por. [4]

A câmera de difusão foi construída em acrílico e formada por dois compartimentos (A e B) com volume de 80 ml separadas por uma parede também acrílica, sendo que uma delas é fixa e a outra móvel. Nas placas foi feito um orifício de 2 cm de diâmetro de comprimento para conectar os compartimentos.

Foi utilizado um disco de gel de acrilamida-agarose que pode ser restritiva ou difusiva no centro da placa fixa, sobre o orifício e fixada pela placa móvel. Assim ficamos com uma área de $1,77 \text{ cm}^2$ do gel e espessura de 1 mm exposto nos dois compartimentos. [7]

No primeiro compartimento (A) colocou-se uma solução fonte de 5 ppm de urânio é pH 5,5 e no segundo compartimento (B), a solução receptora formada por água Milli-Q é uma solução de nitrato de sódio com força iônica de 0,01 M e pH 5,4. De 15 em 15 minutos foi retirado uma alíquota de 2 ml de cada compartimento e constatou-se que a temperatura ficou praticamente constante em torno de 26°C .

A concentração do analito pode ser determinada no ICP-OES ou no ICP-MS que está disponível no CEA. No presente trabalho foi utilizado o ICP-OES e o valor do coeficiente de difusão foi calculado como descrito no capítulo 2 desse trabalho.

Uma curva de massa de urânio do compartimento B em função do tempo de amostragem foi construída, e seu coeficiente angular necessário para o cálculo do coeficiente de difusão foi obtido e assim, e assim o coeficiente de difusão do urânio para o gel de agarose foi calculado. No capítulo seguinte serão dados maiores detalhes dos resultados obtidos nesse trabalho. [7]

Abaixo temos duas fotos tiradas da câmera de difusão para melhor ilustra o processo de determinação do coeficiente de difusão do urânio.

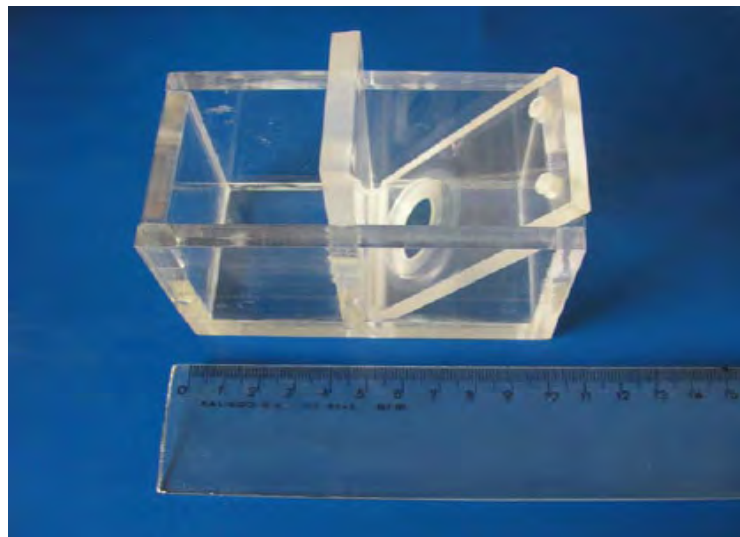


Figura 11: Câmara de difusão aberta, fonte [7]

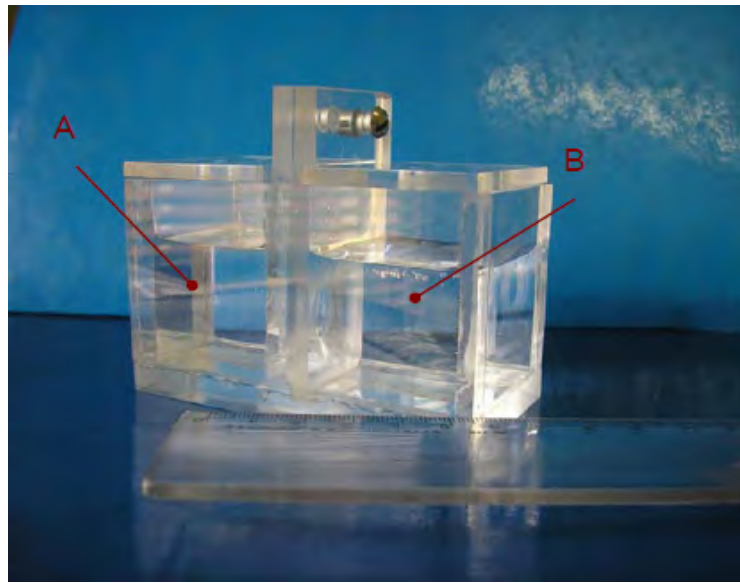


Figura 12: Câmera fechada contendo solução fonte em A e solução receptora em B, fonte [7]

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Nesse penúltimo capítulo serão mostrados os resultados obtidos com a amostra de água de Poços de Caldas e, além disso, será feita uma comparação entre os resultados obtidos no CEA com o da literatura.

4.1 Avaliação do Desempenho da Câmara de Difusão

A câmara de difusão deve seu desempenho verificado através da comparação entre o valor obtido no laboratório para o coeficiente de difusão do urânio e o da literatura.

O gráfico abaixo foi construído no programa **(Origin.8)** e mostra a relação entre a massa de urânio encontrado na solução receptora, em função do tempo de difusão.

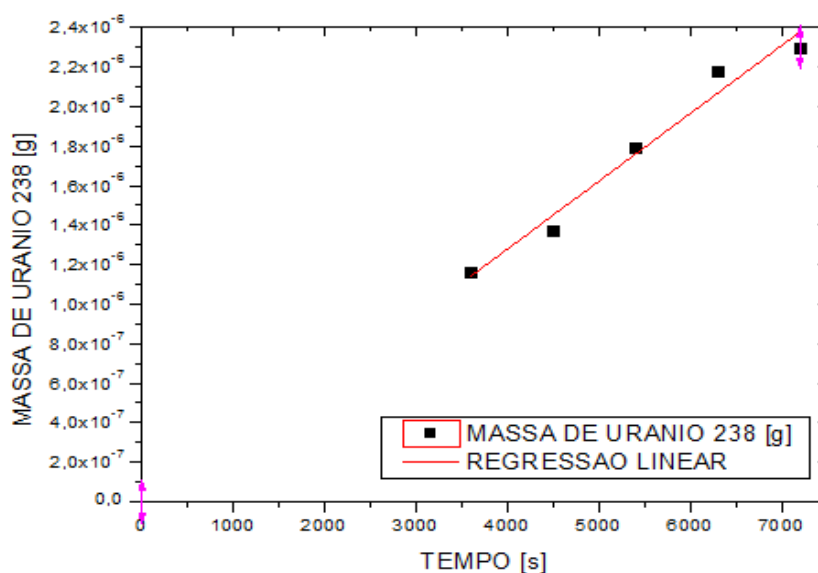


Figura13: Gráfico obtido em laboratório

Além do gráfico o programa usado possibilita obter os seguintes resultados:

Equação	$Y = b \cdot x + a$		
		Valor	Erro
Massa de Urânio	slope	$3,434 \times 10^{-10}$	3.283×10^{-11}
	Intercept	9.8×10^{-8}	1.822×10^{-7}

Figura 14: Resultado obtido no Origin.8

Sabendo que o coeficiente angular representa no gráfico a massa de urânio que se difunde num determinado intervalo de tempo e usando a equação 3 obtemos o seguinte valor de coeficiente de difusão para o urânio em agarose.

$$D_{urânio} = 3.28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Esse valor foi muito próximo ao fornecido pela literatura para uma temperatura de 25°C que é:

$$D_{literatura} = 3.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Essa pequena diferença pode ser explicada devido ao fato que o pH utilizado nesse trabalho foi de 5,5 e o da literatura foi de 6,0 e a pequena diferença de temperatura nos dois experimentos.

Assim nesse experimento podemos confirmar o que já era esperado pela 1ª lei de Fick, que o coeficiente de difusão depende do pH, força iônica e temperatura.

4.2 Concentração do Urânio na Cava da Mina

A concentração de urânio na cava da mina foi feita da seguinte forma, primeiro foi coletada água da cava da mina da mineradora de Poços de Caldas depois essa água foi analisada no CEA a fim de determinar sua concentração através do ICP-OES, esse aparelho gerou a tabela abaixo.

Elemento	Concentração	Unidade
U_3670	180	ppb
U_3859	167	ppb

Figura 15:Concentração de Urânio na Cava da Mina

Esse valor foi considerado bom já que segundo a referência [8] a concentração de água numa mineradora ficar entre 150 ppb a 240 ppb durante um período de 10 anos de atividade exploratória.

Capítulo 5: Considerações Finais e Conclusão

O resultado do coeficiente de difusão foi considerado bom, visto que o valor obtido em laboratório para o urânio ficou bem próximo ao registrado na literatura para aproximadamente a mesma temperatura.

O valor da concentração de urânio na cava da mina foi considerado bom já que ele está dentro da margem esperada para uma usina mineradora de urânio.

A técnica DGT se mostra uma ótima ferramenta analítica para investigação de íons de urânio em ambientes aquáticos, pois ela oferece a possibilidade de monitoramento contínuo, em intervalo de tempo pré-determinados de acordo com as necessidades ambientais em questão, além de possibilitar estudos cinéticos das frações químicas lábeis dos elementos.

Referências Bibliográficas

- [1] Poluição no meio ambiente http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/poluicao_industrial.htm acessado em 02/02/2011.
- [2] Poluição no meio ambiente <http://www.grupoescolar.com/materia/uranio.html> 1 acessado em 01/02/2011.
- [3] Usina nuclear no Brasil HTTP:// www.inb.com.br acessado em 03/03/2011
- [4] JANSEN,B.MULDER,J,VERSTRATEN,J.M. Organic complexation of Al³⁺ and Fe in acidic soil solutions-Comparison of diffusive gradient in thin films analyses with Models V and VI predictions.**Anal.Chim.Acta**,v498,n 1-2,p.105-117,Nov.2003.
- [5] Lacerda, D.L. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais VS garimpo de ouro. **Quim.Nova**,v.20,n.2,p.196-199,mar.1997.
- [6] ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance characteristics of diffusion gradient in thin films for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution.**Anal.Chem.**, v 67,n 19, p.3391-3400,Oct.1995.
- [7] Sergio, Paulo, Tonello. Uso das técnicas de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e ultra-filtração com fluxo tangencial no estudo da labilidade de Al (III) e Cu (II) em sistemas aquáticos, **Tese de doutorado em Química UNESP-Araraquara**. p.124,2009.
- [8] Marcos, Daniel, Bonotto e Gloria, Ene, da Silveira Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais.
- [9] ZHANG, H.; DAVISON, W. Direct *in situ* measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural Waters using diffusive gradients in thin films. **Anal. Chem**, v 72, n.18, p.4447-4457, Sept. (2000).
- [10] Sissom E. Leighton e Donald R. Pitts livro Fenômeno de transporte.

Apêndice A

A.1 Demonstração Matemática da 1ª Lei de Fick.

Difusão é um processo que depende do tempo, isto é, num sentido microscópico, a quantidade de um elemento que é transportado dentro de um outro é uma função do tempo. Às vezes é necessário conhecer o quanto rapidamente a difusão ocorre, ou a taxa de transferência de massa. Esta taxa é frequentemente expressa como um **fluxo de difusão** (J), definido como a massa (ou, equivalentemente, o número de átomos) M que se difundem perpendicularmente por unidade de área através de uma seção reta do sólido por unidade de tempo. Em forma matemática, isto pode ser expresso como.

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (2)$$

Onde A denota a área através da qual a difusão está ocorrendo e t é o tempo no qual a difusão ocorre. Em forma diferencial, esta expressão se torna.

$$J = \frac{dM}{A \cdot dt} \quad (2.1)$$

As unidades de J são quilogramas ou átomos metro quadrado por segundo ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ou $\text{átomos}/\text{m}^2\text{s}$).

Se o fluxo de difusão não varia com o tempo, então existe uma condição de estado estacionário. Um exemplo comum de **difusão em estado estacionário** é a difusão de átomos de um gás através de uma placa de metal para a qual as concentrações (ou pressões) das espécies que se difundem em ambas as superfícies da placa são mantidas constantes.

Quando a concentração C é graficada contra a posição x (ou distância) dentro do sólido, a curva resultante é denominada **perfil de concentração**; a inclinação num ponto particular nesta curva é o **gradiente de concentração**:

$$\text{gradiente de concentração} = dC/dx \quad (2.3)$$

No presente tratamento, o perfil de concentração é suposto linear, assim.

$$\text{gradiente de concentração} = \Delta C / \Delta x = (C_A - C_B) / (x_A - x_B) \quad (2.4)$$

Para problemas de difusão, é usualmente muito conveniente exprimir concentração em termos de massa de espécies difusoras por unidade de volume do sólido (kg/m^3 ou g/cm^3).

A matemática da difusão em estado estacionário numa única direção (x) é relativamente simples, visto que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração através da expressão.

Assim a 1ª Lei de Fick equação 5 pode ser escrita da seguinte forma.

$$J = \frac{-D \cdot \partial C}{\partial x} \quad (5)$$