

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Geografia

**Determinação de Elementos Terras Raras (ETR) em Drenagem ácida de mina
(DAM) na INB**

João Pedro da Silva Mosna

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Coorientador: Me. Lucas Elias Pellegrini

Rio Claro – SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro – SP

JOÃO PEDRO DA SILVA MOSNA

Determinação de Elementos Terras Raras (ETR) em
Drenagem ácida de mina (DAM) na INB

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas
– Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel e Licenciatura
em Geografia.

Rio Claro – SP

2023

Mosna, João Pedro da Silva
M912d Determinação de elementos terras raras (ETR) em drenagem ácida de
mina (DAM) na INB / João Pedro da Silva Mosna. -- Rio Claro, 2023
37 p. : il., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura - Geografia) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências
Exatas, Rio Claro

Orientador: Amauri Antonio Menegário
Coorientador: Lucas Elias Pellegrini

1. Elementos Terras Raras. 2. ICP-MS. 3. Drenagem ácida de Mina. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e
Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

João Pedro da Silva Mosna

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR) EM DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM) NA INB

Trabalho de Graduação apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel e Licenciatura em Geografia.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário (Orientador)

Me. Lucas Elias Pellegrini (Coorientador)

Me. Luiz Felipe Pompeu Prado Moreira

Dra. Melina Borges Teixeira Zanatta

Rio Claro, 12 de dezembro de 2023.

Assinatura do aluno

Assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço minha mãe Eronirdes e meu pai Gilberto, por terem me apoiado ao longo da vida e mais nessa etapa da minha vida. Minhas irmãs Nayara e Nathalie, por sempre me ouvirem e serem meu porto seguro em diversas situações. Minhas avós que hoje não estão aqui em vida para vivenciar comigo essa vitória, mas sempre carrego elas comigo.

Agradecer ao professor Amauri pela oportunidade e inserção neste mundo Geoquímico, juntamente com meu coorientador Lucas, agradeço por todo acompanhamento, assim como todo o GEMB, agradeço por todo auxílio e paciência, em especial ao Leonardo, Melina e Luiz. Agradeço também o corpo administrativo do CEA.

Agradeço a INB pelo acesso e pela visita, permitindo que essa pesquisa se realize.

Agradeço às minhas amigas de longa data Ana Julia e Anna Carolina que acompanharam mesmo que apesar da distância nunca deixaram de ser importantes para mim.

Agradeço aos meus amigos que adquiri por meio da minha longa estadia na Moradia Estudantil, Rodrigo, ao meu grupo principal, Tatiana, João Porcel, Raquel, David e Diego, obrigado por tudo.

Agradeço as minhas amigas de curso, Inê e Fernanda, parceiras de PIBID, de trabalhos longos e cansativos, de cafés da tarde, longas conversas e aprendizados. Marília, que me acompanhou deste o início da graduação, e Geovana que ao longo do processo veio para agregar mais ainda minha formação.

Agradeço minha amiga Nicolle, por ter aparecido na minha vida como um presente que quero sempre ter por perto.

Agradeço o espaço físico da Moradia Estudantil, por ser minha primeira casa, no qual vivi muito e aprendi muito, assim como agradeço a todas as políticas de permanência estudantil que tive acesso, sem elas não seria possível que esse sonho se torna-se realidade.

E por último, agradeço ao João Pedro (eu) de 17 anos, que sem ao menos imaginar o que seria essa loucura universitária aceitou o desafio e viveu, passou por diversas experiências negativas e muitas positivas, mas persistiu e hoje está aqui.

"Pra quem não sabia contar gotas, você aprendeu a nadar"

Liniker

RESUMO

Os Elementos Terras Raras (ETR) se dividem em três subgrupos: leves (La, Ce, Pr, Nd, Pm), médios (Sm, Eu, Gd) e pesados (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc), tendo como parâmetro de diferenciação sua densidade. Atualmente, pesquisas envolvendo a determinação dos ETR são essenciais, seja para avaliar sua presença no ambiente, geralmente em baixíssimos níveis, ou para o conhecimento de seus comportamentos biogeoquímicos. No planalto de Caldas – MG no ano de 1982 se iniciou o processamento e lavra de minério de U, a principal utilização dos proveitos de urânio trabalhados nesta unidade, era para abastecimento e produção de combustíveis para usinas nucleares. O funcionamento desta mineração resultou na formação de drenagem ácida de mina (DAM) no local. As DAM são recorrentes em ambientes de mineração, tendo sua origem quando rochas são extraídas da crosta, e posteriormente expostas ao oxigênio atmosférico, associado com a ação da água, resultando na sua oxidação. Estudos preliminares mostraram quantidades significativas de ETR em solos provenientes da área de mineração, que em princípio, pode ser afetado pela DAM, apresentando um risco adicional nos efluentes da mina. A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica indicada para a detecção dos ETR devido aos seus baixos limites de detecção, seletividade, ampla faixa linear e capacidade multielementar. Ao analisar os resultados apresentados por meio da técnica empregada e associar com o levantamento bibliográfico aplicados neste seguinte trabalho, se confirma que, em regiões que ocorrem uma DAM, encontra-se altas concentrações de ETR, podendo ser exemplificado nos pontos dos BF 4 e 8, em que em todos os elementos analisados encontraram concentrações acima do LQ instrumental.

Palavras-chave: Elementos Terras Raras, ICP-MS, Drenagem ácida de Mina.

ABSTRACT

The Rare Earth Elements (REE) are divided into three subgroups: light (La, Ce, Pr, Nd, Pm), medium (Sm, Eu, Gd), and heavy (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc), with their density serving as a differentiating parameter. Currently, research involving the determination of REEs is essential, either to assess their presence in the environment, generally at very low levels, or to understand their biogeochemical behaviors. In the Caldas Plateau - MG in 1982, the processing and mining of uranium ore began, with the main use of the proceeds from the uranium being for the supply and production of fuels for nuclear power plants. The operation of this mine resulted in the formation of acid mine drainage (AMD) on-site. AMDs are common in mining environments, originating when rocks are extracted from the crust and subsequently exposed to atmospheric oxygen, combined with the action of water, resulting in their oxidation. Preliminary studies have shown significant quantities of REEs in soils from the mining area, which, in principle, may be affected by AMD, presenting an additional risk in the mine effluents. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a technique recommended for detecting REEs due to its low detection limits, selectivity, wide linear range, and multi-element capacity. Analyzing the results presented through the employed technique and associating them with the literature survey applied in this study, it is confirmed that in regions where AMD occurs, high concentrations of REEs are found, as exemplified in points BF 4 and 8, where all analyzed elements were found to have concentrations above the instrumental quantification limit.

Keywords: Rare Earth Elements, ICP-MS, Acid mine drainage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de um iCAP Q ICP-MS.....	18
Figura 2: Ponto 022 – E	23
Figura 3: Ponto 025 – E	23
Figura 4: Ponto 014 – E	24
Figura 5: Ponto BNF1 – Bota Fora 4	25
Figura 6: Pontos de Coleta.....	26
Figura 7: Fluxograma representando o tratamento até o descarte dos efluentes de DAM, referente aos pontos 022 – E e 025 – E	27
Figura 8: Fluxograma representando o tratamento até o descarte dos efluentes de DAM, referente aos pontos Bota Fora e 014 – E	27

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DAM: Drenagem ácida de Mina.

DUA: Diuranato de amônio.

ETR: Elementos terras raras.

ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

INB: Indústrias Nucleares do Brasil.

LD: Limites de detecção.

LQ: Limites de Quantificação.

TD: Teor dissolvido.

TT: Teor total.

UDC: Unidade de descomissionamento de Caldas.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1. Drenagem ácida de mina (DAM)	16
2.1.1. Efeitos da DAM	17
2.1.2. Tratamento	17
2.2. ICP-MS	18
2.3. Terras Raras	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Acessórios e Equipamentos.....	21
3.2 Área de estudo.....	22
3.3 Geologia	22
3.4 Pontos de coleta.....	23
4. RESULTADOS.....	29
5. DISCUSSÃO	31
6. CONCLUSÃO	33

1. INTRODUÇÃO

Os elementos Terras Raras (ETR ou do inglês *Rare Earth Elements* - REE) pertencem ao grupo 3-B da tabela periódica, onde estes elementos químicos possuem número atômico de 57 a 71 (VIERA, 1997). Os ETR, diferente de sua terminologia, são abundantes na natureza, encontrados geralmente associados a minerais como bastnaesita, monazita, xenotima e apatita (ROSENTAL, 2008). Naturalmente, possuem baixa mobilidade e solubilidade na crosta terrestre, com sua presença respeitando um certo padrão de concentração (TROMMETTER, et al., 2020).

O uso dos ETR para a industrialização iniciou com a produção de camisas de lâmpões a gás, com o avanço da indústria seu uso se adaptou, podendo ser usado como catalisadores, na fabricação de lasers e como materiais luminescentes, tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, assim como em processos industriais (MARTINS, 2005).

Os ETR se dividem em dois subgrupos, usando sua densidade como parâmetro de diferenciação temos: Elementos Leves (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu); e Elementos Pesados (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Os elementos Y e Sc devido as suas propriedades e densidades semelhantes a outros do grupo se enquadram neste mesmo montante, além de que, sua presença na natureza se associa às ETR (VIERA, 1997).

Em 1982 foi iniciado o complexo minero industrial do planalto de Caldas – MG, situado no sul de Minas Gerais, fazendo divisa com os municípios de Poços de Caldas - MG e Andradas – MG, dando início a extração de urânio (U) no Brasil pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Além disso, foi o primeiro empreendimento de lavra e processamento do minério urânio a céu aberto no Brasil. A usina durante seu funcionamento produziu cerca de 1200 toneladas de octóxido de triurânio (U_3O_8) (BAROLLI, J. P., RIBEIRO, M. D. A., ANGIOLLETO, E., et al 2016).

O principal objetivo desta unidade era a mineração e o proveito do minério de U, sendo utilizado para abastecimento e produção de combustível para usinas nucleares. Contudo, teve breve atuação, entre os anos de 1982 e 1995 devido à baixa concentração desta matéria prima, ocasionando no encerramento das atividades de mineração. Atualmente a unidade está em processo de descomissionamento e recuperação ambiental de toda a área, realizado pela INB - Unidade em Descomissionamento de Caldas -

UDC (FERNANDES; FRANKLIN, 2001 ; FRANKLIN, 2007 ; PEDROBOM et al., 2017).

Devido a esta extração, mesmo que momentânea, sucedeu severos danos no meio ambiente. Como exemplo, a mineração de insumos sulfetados tal como o U, em sequência a percolação da água entre as fraturas dos maciços, resultaram na formação de drenagem ácida de mina (DAM) (TARGA et al., 2018). Além deste prejuízo ambiental, a perspectiva é de que as DAM durem por séculos no local de origem, acarretando ainda em um acompanhamento e gastos excessivos, para que tal drenagem não interfira em outro sistema ou se alastre (MURTA et al., 2008).

As DAM são recorrentes em ambientes de mineração, ocorrendo quando as rochas são retiradas do interior da crosta superficial e expostas ao oxigênio atmosférico, juntamente com a reação da água, resultando na sua oxidação. Tal processo não deve ser associado somente como processo erosivo, devido ao seu movimento de solutos em água ácida, sendo eles não necessariamente por escoamento superficial (MELLO et al., 2014).

Nas áreas de DAM, seus efluentes apresentam baixo pH, devido ao seu processo de formação composto pela oxidação de minerais sulfetados, resultando na constituição de ácido sulfúrico. Isto se associa posteriormente à dissolução de metais, com destaque para: Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, U e Zn das matrizes rochosas. Portanto, em consequência desses processos, ocasiona a ampliação de sua biodisponibilidade (MELLO et al., 2014).

Devido à escassez de trabalhos na área de estudo sobre a determinação dos elementos terras raras, se torna necessário o monitoramento destes no ambiente, para que se conheça as concentrações totais e dissolvidas, sua biodisponibilidade, a fim de avaliar os possíveis impactos e riscos que estes elementos podem causar no ecossistema.

Essa necessidade se amplifica na área de estudo, sendo a INB Caldas um dos primeiros locais a se iniciar a lavra e processamento de U no Brasil sem um monitoramento inicial, resultando na DAM. Estudos apresentados por Pedrobom (2016) Barroli *et al.* (2016) e Rubio (2009) trazem discussões e hipóteses sobre o assunto, mas cada um com a sua especificidade.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) se tornou a técnica comumente indicada para determinação de ETR devido sua alta sensibilidade e baixos limites de detecção (na ordem de 0,001 a 0,1 µg/L) (CHAVES, 2008).

O objetivo do presente projeto é a determinação de ETR em amostras de água de DAM, coletadas na Unidade de descomissionamento de Caldas (UDC), em pontos de tratamento e não tratada, os pontos analisados em questão já estão estabelecidos e sendo trabalhados pelo corpo laboratorial da UDC, assim pode ser analisado a eficiência desse trabalho, assim como usá-lo como ponto inicial para o presente trabalho. Assim, como o uso destes pontos em específico se torna estratégico, pois analisa cenários antes do tratamento e posteriormente.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Drenagem ácida de mina (DAM)

A drenagem ácida de mina (DAM), já se enquadra como uma questão ambiental crítica em escala mundial, tendo um grande poder de contribuir negativamente e afetar as condições naturais de águas superficiais e subterrâneas. Sua origem se dá pelo processo de oxidação e hidrólise de sulfetos metálicos (costuma ser mais recorrente com pirita) em concentrados permeáveis à água, ou até mesmo em pilhas de rejeitos despejados na superfície (CASAGRANDE, 2019; GRAY, 1997.).

Este tipo de problema ocorre em números maiores quando em minerações de minérios de sulfureto, minerais associados ao enxofre, cobre, zinco, prata, ouro, chumbo e urânio. Suas características gerais são complexas e tem seu lugar de ação em águas subterrâneas e superficiais com altas concentrações de ferro e sulfato, baixo pH, além de concentrações altas de metais, associados a rocha matriz (GRAY, 1997; KELLY 1988; PARSONS, 1977).

Quanto a formação das DAM, Akcil e Koldas (2006) pontuam que fatores essenciais para sua constituição são: pH, temperatura, concentração de O_2 em suas fases líquidas e gasosas, atuação química do Fe^{3+} , superfície da partícula mineral, processos químicos primários influenciando em atividades bacteriológicas.

Sendo assim, não se pode associar sua formação apenas com processos ligados à mineração, pois pode ser encontrada em materiais sulfurados expostos, em construções e ampliações em rodovias, túneis, além de outros tipos de escavações significativas, ou seja, qualquer que seja a atividade que altere ou modifique materiais mineralizados pode ocasionar em uma DAM (SIMATE; NDLOVU, 2014).

Em casos de mineração, quando a mina está em funcionamento, seus riscos não são tão eminentes, devido o bombeamento d'água deixando o lençol freático baixo. As DAM merecem destaque e acompanhamento em minas desativadas, dado que em muitas delas o processo de bombeamento se encontra desligado, fazendo com que a drenagem atinja os lençóis freáticos (SIMATE; NDLOVU, 2014).

2.1.1. Efeitos da DAM

Um dos princípios que se encontram na DAM é a oxidação de minerais sulfídricos, acarretando a produção de ácido sulfúrico, no qual proporciona em seguida a liberação de uma série de metais. Portanto, a DAM pode apresentar concentrações elevadas de metais dissolvidos, ocasionando diversos problemas ambientais em corpos hídricos superficiais e subterrâneos, pois além da toxicidade para os organismos aquáticos, tem o potencial de devastar ecossistemas, contaminando a água e áreas no entorno (SIMATE; NDLOVU, 2014).

Em seres humanos, os efeitos que podem ocorrer quando houver contato direto ou ser exposto aos poluentes das DAM. Segundo, Garland (2011) mensurar todos os seus riscos é uma tarefa difícil, contudo é possível afirmar que sua composição é perigosa para seres humanos. Contudo, Schneider (2006), apresenta que para mensurar tais riscos é necessário considerar a concentração dos metais detectados nas DAM, bem como o grau de exposição.

Os efeitos adversos, se relacionam com sua exposição funcional, atrelado ao tempo e intensidade com que isso ocorre, não só somente com os poluentes e metais em si, podendo analisar em cenários distintos que isso pode ou ocorre, como em minerações, setores de produção industrial ou agrícola (MUNIZ; OLIVEIRA, 2006).

2.1.2. Tratamento

O tratamento mais comum no Brasil é por meio da adição de calcário, para neutralizar a acidez de solos e áreas afetadas pela mineração. No entanto, existem outros materiais para este uso, como por exemplo, óxido de cálcio, cal hidratada, soda cáustica, carbonato de sódio e hidróxido de amônio. Os seus usos vão de acordo com a situação da DAM, além de outros fatores, como disponibilidade, riscos em seu uso, custos, entre outros, além das características da drenagem, sendo seu fluxo, potencial de acidificação e composição (RUBIO & SILVA, 2009).

Materiais de origem orgânica também trazem alternativas para minimizar sua acidificação, como lodo ativado, compostos de resíduos sólidos urbano, resíduos orgânicos, por exemplo, bagaço de cana, onde o mesmo contribui não somente nos efeitos químicos da DAM, mas na adição de nutrientes com capacidade de troca catiônica, e na

melhoria do aumento da capacidade de acumulação de água e nas formações de agregados de solos (MELLO *et al.*, 2014).

2.2. ICP-MS

Esta técnica se torna necessária para detectar e quantificar elementos em amostras de forma sólida, líquida e gasosa. Ou seja, é uma técnica instrumental de massas, onde a mesma utiliza seu plasma acoplado individualmente (ICP) juntamente com análises de massas (MS), para então realizar suas análises. Seu plasma entra em uso para a ionização da amostra, produzindo então espécies ionizadas, na qual serão alocadas para o analisador de massa, em que serão separados de acordo com suas respectivas razões massa/carga (m/z) (OLESIK, 1991). Sua forma pode variar de acordo os modelos, podendo ser um espectômetro de massas do tipo quadrupolo simples, triplo, entre outros.

Por isso, seu uso se torna necessário para determinar quantitativamente concentrações de elementos em amostras a serem analisadas, assim como medir sua razão isotópicas. Seu uso se torna popular quanto a análises de cunho ambiental e industrial (MOREIRA, 2022).

Contudo, para seu uso instrumental, as amostras precisam passar por um processo de transformação das mesmas em solução, sendo utilizados ácidos, sistemas de digestão abertos ou fechados, variando de acordo com o estado da amostra ou sua estrutura física. Estes processos de preparo das amostras podem gerar alterações no resultado final, assim se torna algo que deve ser trabalhado de forma minuciosa (NAVARRO, 2004).

O uso dessa técnica fornece a possibilidade de vantagem quanto a outras técnicas, devido sua alta sensibilidade, permitindo análises de amostras em baixas concentrações, na faixa de ppb (partes por bilhão) e ppt (partes por trilhão). A possibilidade de determinação isotópica de elementos químicos é também importante para análises de isótopos de carbono e nitrogênio. Além de todos esses atributos, esta técnica também possibilita análises multielementares. Sendo assim, essa técnica em questão se torna multifacetada, tendo seu poder de utilização em diversas áreas da ciência, por conta da sua alta sensibilidade, análise de múltiplos elementos e baixos limites de detecção (MOREIRA, 2022).

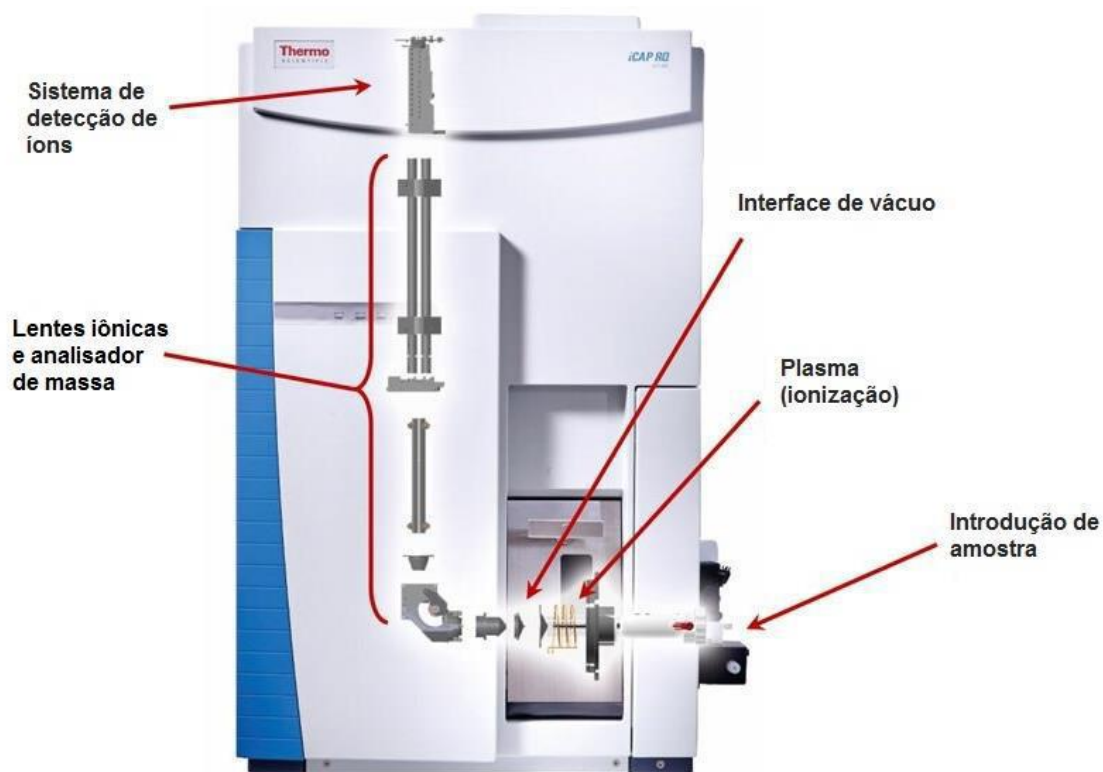


Figura 1: Esquema representativo de um iCAP Q ICP-MS; Fonte: MOREIRA, 2022.

2.3. Elementos Terras Raras

Elementos Terras Raras (ETR) corresponde a um grupo 17 de elementos químicos, com alta distribuição na crosta terrestre, contudo, em baixas concentrações. Suas maiores reservas podem ser encontradas na China, nos Estados Unidos da América, na Índia e na Austrália. O uso desses elementos está associado à produção de catalisadores, ímãs permanentes, ligas metálicas, polidores, fosforescentes e corantes e cerâmicas (ROCIO, SILVA, CARVALHO et al, 2012).

A China, é proprietária de um montante de reservas minerais, controlando cerca de 95% da demanda mundial. A atuação do Brasil neste ramo se deu a partir da década de 1920, sendo um grande exportador de monazita, sendo este um mineral portador de TR. Suas reservas de monazita litorâneas tiveram sua exploração até meados dos anos 1990. Contudo, ao realizar esse procedimento libera-se elementos radioativos no meio ambiente, assim tal aproveitamento da monazita foi abolido. Existem reservas atualmente, localizando-se nos estados do Rio de Janeiro e Minas Gerais, tendo um valor de aproximadamente 31 mil toneladas de metais (ROCIO, SILVA, CARVALHO et al, 2012).

No grupo de metais produzidos mundialmente TR corresponde apenas 0,01%, sendo seu maior uso para à siderurgia (90%). Do ponto de vista econômico, seu mercado representa somente 3% do valor relacionado somente à indústria do cobre. Ao analisar seu uso e constatar que contribuem em pequenas frações, sua importância acaba sendo estratégica, sendo o suficiente para por exemplo como moeda de troca em relação a embargos da China impondo concessões ao Japão. Seus valores consumidos são associados a confecções de produtos tecnológicos (computadores, lâmpadas, celulares etc.), desenvolvimento de tecnologias limpas (veículos híbridos, energias eólica e solar), no craqueamento de petróleo, entre outros usos. Assim, pode se afirmar que, seus usos estão associados a práticas indústrias de cunho desenvolvimentista, podendo mensurar seu consumo com a quantidade de aplicação e incentivo do país em tecnologias. Entretanto, não é somente sua produção que determina ou assegura o desenvolvimento de um país em relação a outros países produtores, pois os mesmos são produtos finais, não matéria prima, assim entra um desafio a ser superado, podendo ser alcançado com o devido incentivo em estudos de suas aplicações e confecções de seus produtos finais por meio de tecnologias nacionais (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Acessórios e Equipamentos

- Espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (Thermo Scientific™, modelo iCAP RQ ICP-MS, Alemanha);
- Capela de fluxo laminar (Telstar Technologies, modelo BV-100, Espanha);
- Sistema de purificação de água (Merck Millipore, modelo Direct-Q® 5 UV, Alemanha);
- Medidor de pH e temperatura (Jenway, Reino Unido);
- Medidor de condutividade elétrica (Jenway, Reino Unido);
- Tubos tipo Falcon de 15 mL e 50 mL (J Prolab, Brasil);
- Seringas plásticas de 20 mL (BD Plastipak, EUA);
- Filtros de seringa com porosidade de 0,45 µm (Nova Analítica, Brasil);
- Vidrarias utilizadas em laboratórios (pipetas graduadas, proveta e béquero).

Será utilizado duas técnicas analíticas: ICP-MS e análises a partir de concentrações totais e dissolvidas. Pretende-se superar interferências decorrentes de íons óxidos e hidróxidos em determinações por ICP-MS usando condições de contorno por desolvatação do aerossol.

As amostras foram coletadas em frascos de polipropileno e tubos cônicos previamente descontaminados em banho ácido e enxaguados com água ultrapura proveniente do sistema milli-Q-Millipore. Uma fração das amostras foram filtradas utilizando filtro de poro 0,45 µm e preservadas em HNO₃. As soluções serão preparadas utilizando água ultrapura e ácido nítrico purificado pelo destilador de ácidos (TROMMETTER *et al.*, 2020).

3.2. Área de estudo

O Complexo Mineiro-Industrial INB Caldas (21° 56' 36 S, 46° 30' 51 W e 21° 58' 31 S, 46° 29' 10 W) se encontra no município de Caldas (MG), Posteriormente às atividades de mineração, se tornou em uma Unidade de Descomissionamento, devido as condições do mercado associados a extração do minério, compreendendo uma área de 1.360 hectares (INB, 2023).

Em 1971, iniciou trabalhos na abertura da mina, sendo realizado análises geológicas, além de sondagens. Porém, apenas em 1981 houve a primeira extração de minério, a partir de três corpos mineralizados, sendo a concentração de urânio na faixa de 675-1700 mg/kg. No ano de 1990 o Governo Federal encerrou os investimentos no setor de mineração, assim, acarretou a suspensão das atividades. Tendo esse cenário, as atribuições da instituição se deram ao gerenciamento ambiental da área, produção de ácido sulfúrico e proteção radiológica (NASCIMENTO, 1998).

Ao comparar o ganho ou seu uso tecnológico associado à exploração de U, com o passivo ambiental proveniente da mineração resulta em diversas fontes de poluição, e sua fonte mais expressiva acaba sendo a DAM. A mesma tem sua gênese logo quando ocorre a oxidação do rejeito estéril (<200 mg/L), sendo conhecido como “bota fora”, e posteriormente exposto a água e oxigênio. Uma drenagem ácida de mina tem o potencial de produzir 300 m³ hora⁻¹ de água com pH ácido (entre 2 e 3), além de altas concentrações dos metais associados. Para tentar conter o impacto ambiental já consolidado, o volume d'água é bombeado e transferido para uma estação de tratamento, no qual é adicionado cal hidratado (NASCIMENTO, 1998).

3.3 Geologia

O Complexo Mineiro-Industrial INB Caldas, se encontra no Planalto de Poços de Caldas, tendo sua forma domica de 30 km de diâmetro, encaixada entre os Estados de São Paulo e Minas Gerais, tendo sua maior porção no estado mineiro, localizando-se nos meridianos 46°24'W e 46°42'W e os paralelos 21°45'S e 22°00' S. Este complexo é considerado como um dos maiores com este tipo de configuração, no qual, sua intrusão encaixada na porção meridional do Escudo Atlântico em terrenos pré-cambrianos contendo biotita gnaisses, além de anatexitos do Maciço Mediano de Guaxupé, rente à

borda nordeste da Bacia do Paraná, (CASAGRANDE, 2019 *apud* FRANKEL, 1985; TEDESCHI *et al.*, 2015).

No maciço de Poços de Caldas encontram-se rochas alcalinas de natureza plutônica, hipoabissais e efusivas, porém, sua composição mineralógica se difere bastante. Na extremidade do planalto, existe afloramento de arenitos referente à Formação Aquidauana, onde eles foram constituídos durante a intrusão do magma alcalino. Em sua porção central deste mesmo maciço é possível encontrar rochas alteradas, resultado de atividades hidrotermais, podendo atrelar com a deposição de elementos TR, urânio e tório (OLIVEIRA, 2011).

3.4 Pontos de coleta

Todos os pontos amostrados se encontram no interior da unidade e a nomenclatura utilizada para identificação destes locais segue a mesma adotada pela INB. As coletas possuem origens diferentes, sendo uma proveniente da DAM, e a seguinte são efluentes de processos químicos da fábrica de diuranato de amônio (DUA) (PEDROBOM, 2016).

O processo de tratamento ocorre pelo bombeamento do efluente da DAM por meio de dutos seguindo até a cava da mina, local onde é depositado, juntamente com águas pluviais. Depois, o mesmo efluente segue sendo bombeado para a estação de tratamento, no qual nesta mesma estação é adicionado cal hidratada, para elevação e correção do pH. Seguindo seu processo de tratamento, após a correção de seu pH, o mesmo segue até uma represa situada nas proximidades, onde à mesma recebe águas do rio Ribeirão das Antas, e por fim é despejada no meio ambiente, sendo o ponto de amostragem 014 (PEDROBOM, 2016).



Figura 2: Ponto 022 – E (Fonte: autoria própria).



Figura 3: Ponto 025 – E (Fonte: Autoria própria).



Figura 4: Ponto 014 – E (Fonte: Autoria própria).

Já no segundo cenário, o efluente também é bombeado, mas para uma represa de contenção, sendo adicionado cal hidratada, posteriormente, direcionado para uma estação de tratamento onde é anexado cloreto de bário (BaCl_2), para que seja possível a precipitação de radionuclídeos, como urânio, tório e cério. Após esse processo, o efluente segue para o ponto de amostragem 022 – E, sendo designados para duas bacias de decantação, para então serem descartado no meio ambiente, correspondendo este o ponto de amostragem 025 – E (PEDROBOM, 2016).

A análise dos pontos 014, 022 - E e 025 – E, foram escolhidos como forma de contra ponto com os posteriores, BNF1 – Bota Fora 4 e Bota Fora 8. No qual, os primeiros citados são locais de tratamento diários, realizados pelo corpo de funcionários da INB, podendo então avaliar a eficácia do tratamento oferecido pela mesma. Já o restante dos pontos, se encontram na gênese da DAM, localizados na base das pilhas de rejeitos que estão sendo expostas na natureza, podendo ser detectado e quantificado a fim de justificar a continuação do processo de descomissionamento da área.



Figura 5: Ponto BNF1 – Bota Fora 4 (Fonte: Autoria própria).

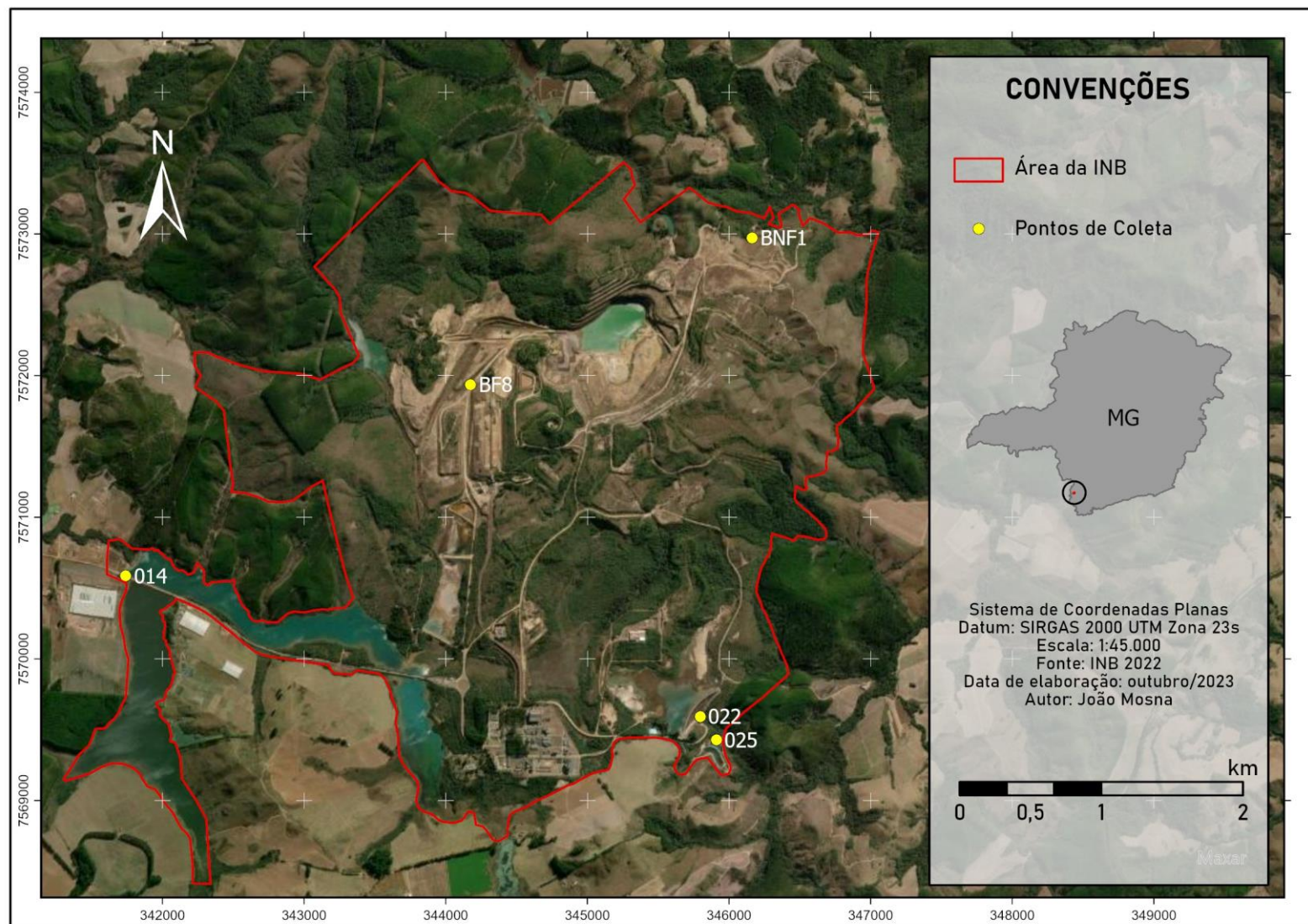


Figura 6: Pontos de coleta e amostragem (Elaborado pelo autor).

A figura 6 se trata de um mapa de localização, onde é possível visualizar de forma espacial a localidade de cada ponto, para que aumente a compreensão e enriqueça a discussão, juntamente com as figuras posteriores.

Nos pontos 022 – E e 025 – E, os seus efluentes são de uma antiga fábrica localizada nas próprias dependências da INB, passando pelos tratamentos necessários onde são a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e posteriormente BaCl_2 (cloreto de bário), até chegar no seu estágio final de tratamento, sendo dispersado no meio ambiente.

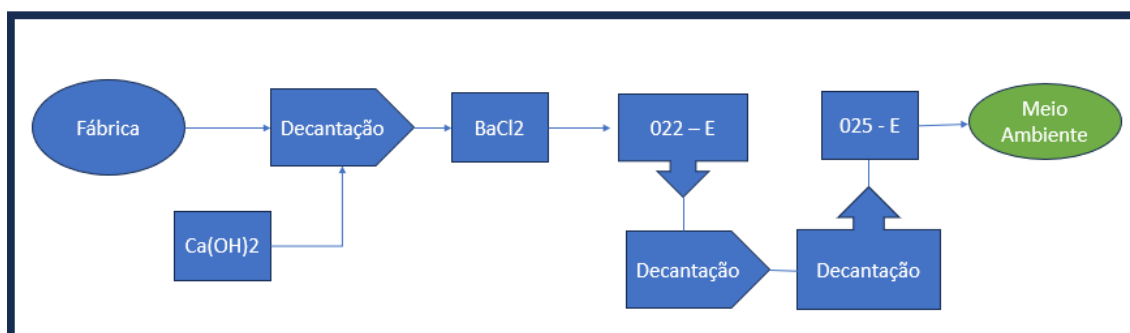


Figura 7: Fluxograma representando o tratamento até o descarte dos efluentes de DAM, referente aos pontos 022 – E e 025 - E (Adaptado de PEDROBOM, 2016).

Já os Bota Fora passam por um processo diferenciado, sendo representados em pontos especiais localizados, contudo, passam pela mesma atividade de tratamento por meio da adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal hidratada).

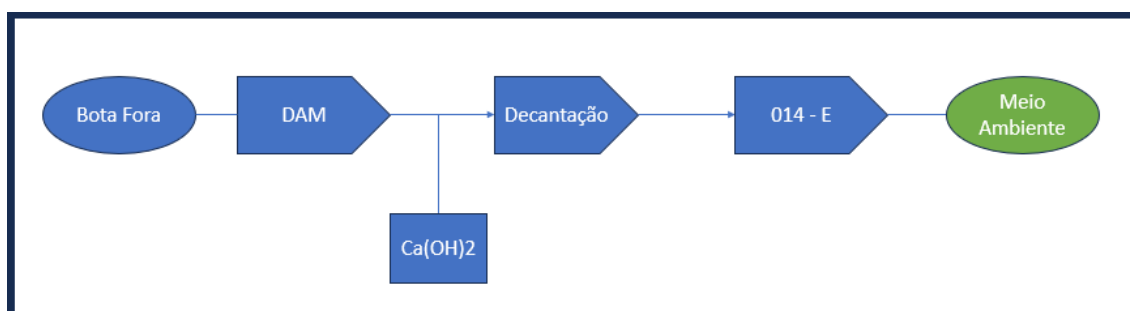


Figura 8: Fluxograma representando o tratamento até o descarte dos efluentes de DAM, referente aos pontos Bota Fora e 014 - E (Adaptado de PEDROBOM, 2016).

4. RESULTADOS

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LD (µg/L)	0,040	0,051	0,010	0,021	0,017	0,015	0,013	0,014	0,012	0,011	0,012	0,012	0,021
LQ (µg/L)	0,132	0,172	0,033	0,069	0,057	0,049	0,045	0,047	0,041	0,035	0,040	0,041	0,069
BF8 TT 100X	7457	742	897	2169	296	95	269	156	26	57	5	27	3
BF8 TD 100x	6835	655	788	2001	283	93	263	143	24	55	5	27	3
BNF1 TT 100x	37274	30480	3963	10060	935	250	806	615	120	289	30	149	18
BNF1 TD 100x	35750	27160	3636	9842	867	228	790	565	112	275	26	135	17

Tabela 1: Elementos TR, nos pontos BF8 e BNF1 – Bota Fora 4.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LD (µg/L)	0,040	0,051	0,010	0,021	0,017	0,015	0,013	0,014	0,012	0,011	0,012	0,012	0,021
LQ (µg/L)	0,132	0,172	0,033	0,069	0,057	0,049	0,045	0,047	0,041	0,035	0,040	0,041	0,069
O14 TT	0,940	0,599	0,080	0,223	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
O14 TD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
O22 TT	0,763	0,174	0,066	0,201	0,019	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
O22 TD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
O25 TT	37,456	4,571	3,438	8,273	0,708	0,142	0,457	0,171	0,022	0,063	<LD	0,032	<LD
O25 TD	0,077	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Tabela 2: Elementos TR, nos pontos O14, O22 e O25.

No presente estudo, analisamos 13 elementos, a saber: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu).

Para cada amostra, determinamos o teor total (TT), que corresponde à coleta completa da amostra retirada no campo, e o teor dissolvido (TD), obtido após a filtração da amostra através de um filtro de seringa com porosidade de 0,45 µm. Os resultados foram então comparados com os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de cada elemento. O LD refere-se à menor concentração identificável acima de zero com confiança, enquanto o LQ é a menor concentração mensurável acima de zero que pode ser relatada com precisão.

5. DISCUSSÃO

Os ETR estão naturalmente presentes na crosta terrestre. No entanto, atividades antropogênicas têm alterado as concentrações destes elementos, desviando-os de seus estados naturais. Um exemplo evidente é a agricultura: o uso de fertilizantes ricos em ETR pode resultar na toxicidade e bioacumulação nos solos e plantas (Li et al., 2018). Outras áreas impactadas incluem zonas de mineração, bem como locais com descarte inadequado de resíduos industriais e domésticos (AMORIM, 2018, Apud RAVICHANDRAN, 1996). No entanto, ainda há desafios em quantificar completamente os efeitos e impactos da toxicidade dos ETR no ambiente (AMORIM, 2018, Apud GONZALEZ et al, 2014). A presença de ETR em Drenagem Ácida de Mina não é tão bem documentada em estudos, portanto, não há tantos resultados acerca de suas concentrações, tampouco suas características no meio ambiente.

Os dados apresentados na Tabela 1 estão relacionados aos pontos Bota Fora 8 (BF8) e BNF1 – Bota Fora 4 (BF4), onde todos os elementos foram analisados e seus valores registrados. Os resultados, notavelmente, exibem valores superiores ao LQ para cada elemento. Vale destacar que tais resultados vêm das áreas de Bota Fora da mina, que são locais de coleta próximos às pilhas de rejeitos com presença de DAM, justificando assim os valores expressivos em ETR.

Quanto aos dados da Tabela 2, muitos estão abaixo do LD instrumental, principalmente nas amostras de TT. No entanto, os valores superam o LQ no ponto 014 para os elementos La, Ce, Pr e Nd. Situação semelhante acontece no ponto 022, ultrapassando os LQs para os elementos La, Ce, Pr, Nd e Sm. No ponto 025, todos os elementos excederam o LQ, exceto Tm e Lu. Ao analisar o TD (teor dissolvido), apenas a amostra do ponto 025 apresentou lantânio.

Diferente dos resultados encontrados no estudo de Zhao et al., 2007 neste estudo alguns locais apresentaram concentrações muito elevadas a ponto de ter um certo grau de preocupação ambiental. Por mais que os resultados obtidos por Zhao et al. Tenha sido considerado altos para o local, não chega perto dos resultados da presente análise, por outro lado a análise do artigo foi para mineração de carvão enquanto no presente estudo é uma mineração de Urânio.

A análise de águas subterrâneas em Poços de Caldas - MG em 1992 já apresentava concentrações altas de ETR, onde o valor mais alto encontrado fora 160 µg/l no furo mais

profundo, em águas próximas a superfícies foram encontradas concentrações ainda maiores, na ordem de mg/L (MIEKELEY et al., 1992). Observando esses dados sobre a mineração de Osamu Utsumi podemos inferir que a mineração tem capacidade muito alta de poluição hídrica, ademais os resultados encontrados no presente estudo coincidem em relação a concentração encontrada no artigo, mostrando que em áreas de mineração a concentração de ETR pode variar dependendo do ponto amostrado e do elemento analisado.

O pH é o principal fator que influencia o conteúdo dos ETR, o valor dos mesmos aumenta logaritmicamente quando o pH fica abaixo de 7 (JANSSEN e VERWEIJ, 2003). De acordo com Olías et al., áreas com pH baixo exibem elevadas concentrações de ETR, originárias da oxidação de sulfetos polimetálicos. Esta acidificação da água, causada pela oxidação dos sulfetos, induz a hidrólise dos argilominerais aluminossilicatos, resultando na liberação dos ETR (OLÍAS et al., 2005). Uma vez liberadas, as terras raras tendem a permanecer em solução. Isso ocorre porque os processos de adsorção catiônica superficial são reduzidos em ambientes ácidos, levando a altas concentrações desses metais em solução. Consequentemente, à medida que a alcalinidade aumenta, os ETR são rapidamente adsorvidos nas superfícies minerais, diminuindo sua concentração em meio aquoso. Embora a acidificação potencialize a liberação de ETR em águas com pH ligeiramente alcalino, a mobilidade destes também cresce devido à formação de complexos carbonatados. No entanto, esse aumento de mobilidade não é tão expressivo quanto o observado em águas ácidas. Essas correlações podem ser encontradas nos resultados do ponto do bota fora 4 (pH 3,42) e no ponto 14 (pH 7,96). É possível perceber a diferença expressiva da concentração dos elementos nesses dois locais distintos, onde o valor mais alto do bota fora 4 foi 37274 µg/L e no ponto 14 foi 0,94 µg/L.

Ao analisar os resultados apresentados por meio da técnica empregada e associar com o levantamento bibliográfico aplicados neste seguinte trabalho, se confirma que, em regiões que ocorrem uma DAM, encontra-se altas concentrações de ETR, podendo ser exemplificado nos pontos dos BF 4 e 8, em que em todos os elementos analisados encontraram concentrações acima do LQ instrumental.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou as concentrações totais e dissolvidas, onde foram analisadas posteriormente por meio do equipamento ICP-MS, obtendo êxito, entretanto é necessário posteriormente em trabalhos futuros analisar neste mesmo local a labilidade desses elementos para detalhar e aprofundar os dados além do aprimoramento de outras técnicas para tal objetivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, A. M. D. (2018). Determinação de elementos terras raras em amostras de água natural.
- BAROLLI, J. P., RIBEIRO, M. D. A., ANGIOLLETO, E. et al (2016). Aplicação de ozônio para remoção de manganês em águas de drenagem ácida de mina na INB/Caldas. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 13(2), 136-140.
- BAROLLI, J.P. et al., Aplicação de ozônio para remoção de manganês em águas de drenagem ácida de mina na INB/Caldas. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 13, n. 2, p. 136-140, 2016.
- CASAGRANDE, M. F. S. Investigação geofísica em pilha de estéril afetada por processo de drenagem ácida na mina Osamu Utsumi, Poços de Caldas-MG, 2019.
- DE MELLO, J. WV; DUARTE, H. A.; LADEIRA, Ana Cláudia Q. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. *Cadernos Temáticos de Química nova na escola*, v. 24-29, 2014.
- DO NASCIMENTO, M. R.L; FATIBELLO-FILHO, O. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE ÁGUAS ÁCIDAS DE MINA COM RESINA DE TROCA IÔNICA. 1998.
- FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R.; VEIGA, L. H., Drenagem ácida de rochas e impactos ambientais radiológicos. Estudo de caso das instalações de mineração e moagem de urânio em Poços de Caldas. *Gestão de Resíduos*, v. 18, n. 3, pág. 169-181, 1998.
- GARLAND, R. Acid mine drainage-can it affect human health?. *Quest*, v. 7, n. 4, p. 46-47, 2011.
- GEMEINER, H., MENEGÁRIO, A.A., WILLIAMS, P.N. et al., Lability and bioavailability of Co, Fe, Pb, U and Zn in a uranium mining restoration site using DGT and phytoscreening. *Environ Sci Pollut Res* 28, 57149–57165 (2021).
- GRADWOHL, R.C.; MOREIRA, L.F.P.P.; ZANATTA, M.B.T; MENEGÁRIO, A.A.; IRRGEHER, J., Overcoming Interferences On Rare Earth Elements Determination By ICP-MS Using APEX System And DGT (2022).

GREY, NF Composição da drenagem ácida de minas e implicações do seu impacto nos sistemas lóticos. Pesquisa sobre Água , v. 32, n. 7, pág. 2122-2134, 1998.

GREY, NF Impacto ambiental e remediação da drenagem ácida de minas: um problema de gestão. Geologia Ambiental , 1997, 30:62-71.

INB, Meio de divulgação, 2023.

JANSSEN, R. P.T; VERWEIJ, W. Geoquímica de alguns elementos de terras raras em águas subterrâneas, Vierlingsbeek, Holanda. Pesquisa sobre Água , v. 37, n. 6, pág. 1320-1350, 2003.

LI, C., DING, S., YANG, L. et al., Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. Environ Chem Lett 17, 801–831 (2019).

LI, J.; VERWEIJ, R. A.; VAN GESTEL, Cornelis AM. Toxicidade do lantânio para cinco espécies diferentes de invertebrados do solo em relação à disponibilidade no solo. Quimiosfera , v. 193, pág. 412-420, 2018.

MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. Química Nova, v. 28, p. 111-117, 2005.

MIEKELEY, N. et al. Elementos de terras raras em águas subterrâneas da mina Osamu Utsumi e locais de estudo análogos do Morro do Ferro, Poços de Caldas, Brasil. Revista de Exploração Geoquímica , v. 1-3, pág. 365-387, 1992.

MOREIRA, L. F. P. P. (2022). Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação e avaliação da biogeodisponibilidade de elementos tecnologicamente críticos utilizando a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) associada a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT).

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. Universitas: Ciências da saúde, v. 4, n. 1, p. 83-100, 2006.

NAVARRO, M. S. (2004). A implantação de rotina, e seu refinamento, para a determinação de elementos terras raras em materiais geológicos por ICP-OES e ICP-MS. Aplicação ao caso dos granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR) (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

OLÍAS, M. et al. Distribuição de elementos de terras raras num aquífero aluvial afectado pela drenagem ácida de minas: o aquífero Guadiamar (SW Espanha). *Poluição Ambiental*, v. 135, n. 1, pág. 53-64, 2005.

OLESIK, J. W. Análise elementar usando icp-oes e icp/ms. *Química Analítica*, 1991, 63.1:12A-21A.

OLIVEIRA, R. L. F. Determinação de manganês em águas no entorno de minerações de urânio. 2012.

PEDROBOM, J.H et al., Especiação in situ de urânio em drenagem de mina ácida tratada utilizando a técnica de gradientes de difusão em filmes finos (DGT). *Chemosphere*, v. 169, p. 249-256, 2017.

ROCIO, M. A. R., SILVA, M. M. D., CARVALHO, P. S. L. D., & CARDOSO, J. G. D. R. (2012). Terras-raras: situação atual e perspectivas. *BNDES Setorial*, n. 35, mar. 2012, p. 369-420.

ROSENTAL, S. (2008). Terras raras. CETEM/MCTI.

RUBIO, J.; SILVA, R. D. R. Tratamento ativo de drenagem ácida de minas de carvão: situação atual e tendências tecnológicas. XXIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA. Gramado/RS, 2009.

SCHNEIDER, C. H. Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina: caso da mina UM II-Verdinho. 2006.

SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 2, n. 3, p. 1785-1803, 2014.

SOUSA FILHO, P. C. D., & SERRA, O. A. (2014). Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, 37, 753-760.

TARGA, D.A.; MOREIRA, C.A.; CAMARERO, P.L. Diagnóstico hidrogeológico da Mina Osamu Utsumi (Poços de Caldas-MG) por meio de análise estrutural e ensaio geofísico. *Águas Subterrâneas*, 2018.

TROMMETTER, G.; DUMOULIN, D.; BILLON, G., Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma

quadrupole mass spectrometry using collision cell. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 171, p. 105922, 2020.

VIERA, E. V.; LINS, F.A.F. Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão. 1997.

YUAN, Y.; DING, S.; WANG, Y.; ZHANG, L.; REN, M.; ZHANG, C. (2018). Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*, (), S0003267018306998–.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance characteristic of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, v. 67, p. 3391-3400, 1995.

ZHU et al., (1996). Investigation of children intelligence quotient in REE mining area: bio-effect study of REE mining area of South Jiangxi. *Chin. Sci. Bull.*, 41 (1996), pp. 914-916.

ZHU et al., (1996). Investigation of children intelligence quotient in REE mining area: bio-effect study of REE mining area of South Jiangxi. *Chin. Sci. Bull.*, 41.