

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**Sorção de lantanídeos em meio aquoso visando ao estudo de
rejeitos nucleares.**

Jean de Brito Belline

ORIENTADOR – Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso

CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lauro Valentim Stoll Nardi – Instituto de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Pelotas.

Profª Dra. Maria Lidia Medeiros Vignol – Instituto de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre – 2009.

Belline, Jean de Brito

Sorção de lantanídeos em meio aquoso visando ao estudo de rejeitos nucleares / Jean de Brito Belline. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2009.

96 f. : il.

Dissertação (mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2009.

Orientação: Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso

Co-orientação: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

1. Sorção. 2. Elementos Terras Raras. 3. Rejeitos nucleares. 4. Coeficiente de distribuição. I. Título.

CATALOGAÇÃO NA BIBLIOTECA
Biblioteca Geociências - UFRGS
Luciane Scoto da Silva CRB 10/1833

Dedico à Roberta e à Geórgia.

Beta por ser cúmplice de meus sonhos;

Geórgia: não sei se o mundo é “bão”, filha.
mas agora ele está melhor,
desde que você chegou*
e explicou o mundo pra mim.
*(24.12.2008; 14h52)

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro;

Ao Prof. Milton L. L. Formoso, por aceitar a orientação, pela amizade, pelo entusiasmo e exemplo de pesquisador, além de todas as oportunidades proporcionadas ao longo deste trabalho, viabilizando as melhores condições para preparar esta dissertação.

Ao Prof. Rommulo V. Conceição, por me confiar os dados experimentais, pela orientação, pela amizade, pela sua paciência (*de Jô*) e blá, blá, blá ...

Aos professores do Inst. de Geociências que ao longo desses anos me assistiram: Lídia Vignol, Lauro Nardi, Márcia Gomes, André Mexias, Heinrich T. Frank e Léo Hartmann.

Aos funcionários das *n-bibliotecas*, em especial: Luciane Scoto da Silva, Renata Cristina Grün e Veleida Ana Blank, do IGeo/UFRGS; Silvia C Rossi, da Esc. Engenharia/UFRGS e Maria Emilia Frade de Mello da CIN/CNEN.

Aos funcionários da Secretaria do PPGGeo do IG/UFRGS: Roberto Pereira e Letícia Barbosa e aos bolsistas Elen e Samuel, por toda atenção, esclarecimentos e, principalmente, pela paciência. E também à Carmem Peres, pela atenção e bom humor.

Aos amigos e colegas Geocientistas: Tiago “Yellow” Jalowitzki, Leonardo “Potter” Pressi, Fernanda “Nanda” Gervasoni, Leopoldo, Juliana, Gustavo, Eduardo “Duda” Fontana, Ádrio “Sargento” Centeno, Luiz Delfino, Jorge Costa, Cris Lenz, Cris Rivera, Jairo, Luciane “Gringa”, Margarete Simas e Ana Paula (PGCiMat-UFRGS).

Aos amigos do Inst. Física da UFRGS: Carlos E. Lima, *FREDerico* Alabarse e dos amigos de muitas outras “campeiradas”: Airton “Gringo” Kraemer e Luciano L. “Preto” Pereira. Soma-se a essa trupe Marcelo “Costela” Levandoski, pela longa amizade, além dos 15 anos de parceria baixo-batera de muito rock’n’roll e rhythm-blues.

Je tiens à remercier à Mr. Pascal Lelarge par toujours avoir un grand intérêt en essayer enseigner son idiome.

Aos meus pais, Janilton e Leonor, e irmãs, VaNÊSSA e DANIELLA, por tudo.

Em especial, ao meu porto-seguro, Roberta Gomes, que ao longo dos anos e, em especial, neste interstício acadêmico, me motiva, fortalece e como já dedicado, é cúmplice dos meus sonhos.

Consummatum est.

Lista de tabelas

Tabela 1: Características típicas de rejeitos institucionais;	14
Tabela 2: Rejeitos radioativos típicos gerados em centrais nucleares;	15
Tabela 3: Séries das famílias radioativas;	15
Tabela 4: Distribuição eletrônica dos lantanídeos e dos actinídeos;	43
Tabela 5: ETR, Z, raio iônico (Å) e valência	45
Tabela 6: Descrição dos parâmetros físicos das colunas;	53
Tabela 7: Massa envolvida no experimento;	53
Tabela 8: Controle do pH;	54
Tabela 9: Composição química de óxidos da rocha basáltica;	56
Tabela 10: Concentração (ppm) dos elementos traços presentes;	56

Lista de figuras

Figura 1: Construção do depósito de Abadia de Goiás (GO);	13
Figura 2: Confinamento dos rejeitos tratados com barreira de engenharia;	13
Figura 3: Repositório Abadia de Goiás, Goiânia (GO);	13
Figura 4: Mecanismos de sorção;	25
Figura 5: Influência do pH sobre as cargas variáveis;	30
Figura 6: Representação gráfica do modelo da capacitância constante e a relação do potencial eletrostático (Ψ) em função da distância a superfície;	33
Figura 7: Representação gráfica do modelo da camada dupla difusa e a relação do potencial eletrostático (Ψ) em função da distância a superfície;	34
Figura 8: Representação gráfica do Modelo Básico de Stern e a relação do potencial eletrostático (Ψ) em função da distância a superfície;	35
Figura 9: Representação gráfica do Modelo da Tripla Camada e a relação do potencial eletrostático (Ψ) com a distância à superfície;	36
Figura 10: Valência entre os lantanídeos e os actinídeos;	45
Figura 11: Controle dos carbonatos em solução;	46
Figura 12: Ácidos e bases em relação ao pH;	48
Figura 13: (Efeito tétrade) $\log K$ versus ETR(Z);	51
Figura 14: Difractograma de rocha basáltica natural, calcinada e glicolada; (sobrepostos)	57
Figura 15: Difractograma de rocha basáltica natural, calcinada e glicolada; (separados)	58
Figura 16: Difractograma de pó total de rocha basáltica;	59

Resumo

O problema de rejeitos radioativos é uma preocupação de âmbito mundial, uma vez que não há, ainda, um local definido para a construção de um repositório para rejeitos radioativos de alto nível. Uma das etapas preliminares para a escolha do local mais apropriado é o estudo geológico associado a estudos experimentais de adsorção das espécies químicas envolvidas no processo. Neste trabalho foi utilizado uma amostra de rocha basáltica, da região sul da Formação Serra Geral, coletada em Frederico Westphalen (RS), que servirá como candidata à rocha hospedeira para locação de rejeitos radioativos. Foram realizados dois experimentos, a saber: “Batch Test” e percolação, ambos sob pressão atmosférica, à temperatura ambiente de 25°C, com a finalidade de estudar a capacidade de sorção dos elementos terras raras – ETR. Os ETR são utilizados neste trabalho em função de sua analogia com os actínídeos, visando a investigar o comportamento geoquímico e a especiações dos mesmos em águas naturais, buscando a possibilidade de armazenamento geológico de rejeitos radioativos, uma vez que a adsorção dos ETR depende de variáveis do ambiente como pH, força iônica, temperatura e presença de ligantes, como carbonatos e constituintes de superfícies dos minerais. Foi realizado experimento de percolação dos ETR, a 100ppb, no basalto (com granulometria 80 mesh) em soluções com força iônica $I= 0,025\text{ M}$ e $I=0,5\text{ M}$ de NaCl. O pH foi controlado em uma faixa de 5,6 a 7,6 com adição de HNO_3 . As concentrações foram analisadas por ICP-MS. O “Batch Test” é uma eficiente forma de se obter isotermas de sorção/dessorção, além de valores da razão entre as distribuições sólido/solução e estimar a solubilidade. O experimento de percolação, foi realizado sob pH controlado em torno de 6, e permitiu verificar a “preferência” dos ETR pesados em relação aos ETR leves.

Palavras chaves: Sorção; Elementos Terras Raras; Rejeitos nucleares; Coeficiente de partição.

ABSTRACT

The problem of radioactive wastes is a concern of world-wide scope, a time that does not still have a defined local for the construction of a repository for radioactive wastes of high level. One of the preliminary stages for the choice of the place more appropriate is the geologic study associated to the experimental studies of adsorption of the involved chemical species in the process. In this work, a sample of basaltic rock was used, of the South Region of the Formation Serra Geral, collected in Frederico Westphalen Town (RS), that it will be probably a candidate to the rock hostess for location of radioactive wastes. Two experiments have been carried out through, namely: "Test Batch" and Percolating, both under atmospheric pressure, at the ambient temperature of 25°C, with the purpose to study the capacity of sorption of the rare earth elements - REE. The REE are used in this work in function of its analogy with the actinides, aiming at to investigate the chemistry behavior and the speciations of the same in natural waters, searching the possibility of geologic storage of radioactive wastes, a time that the adsorption of the REE depends on variables of the environment as pH, ionic strength, temperature and presence of ligands, as carbonates and constituent of surfaces of minerals. Experiment of percolating of the REE was carried through, 100ppb, in the basalt (with 80 mesh) in solutions with ionic strength $I=0,025$ M and $I=0,5$ M of NaCl. pH was controlled in a range of 5,6 to 7,6 with HNO₃ addition. The concentrations were analyzed by ICP-MS. The "Batch Test" is an efficient form of studying sorption/desorption isotherms, beyond values of the reason between the distributions solid/solution and estimation of the solubility. The percolating experiment, was carried through under pH controlled around 6, and allowed to verify the behaviour of heavy REE in comparison with the light REE.

Key words: sorption, rare earth elements, radioactive wastes, partition coefficient

SUMÁRIO

Listas	5
Resumo	6
Abstract	7
1. Introdução	9
1.1 Os rejeitos radioativos	11
1.2 Panorama da energia nuclear	16
1.3 Depositório para rejeitos radioativos	18
1.4 Rochas apropriadas como hospedeira para repositórios	20
1.4.1 Rochas salinas	20
1.4.2 Rochas cristalinas	21
1.4.3 Folhelhos e argilas	22
1.4.4 Tufos	22
1.4.5 Basaltos	23
2. Análise geoquímica	24
2.1. Mecanismos de esfera interna e esfera externa	26
2.1.1 Caracterização da quimissorção	27
2.1.2 Caracterização da fisissorção	28
2.2 Grupos funcionais	29
2.3 Modelos de complexação superficial	32
2.3.1 Modelo de Capacitância Constante	33
2.3.2 Modelo da Camada Dupla Difusa	34
2.3.3 Modelo Básico de Stern	35
2.3.4 Modelo da Camada Tripla	36
2.4 Isotermas de adsorção	37
2.4.1 Isoterma de Langmuir	38
2.4.2 Isoterma de Freundlich	38
2.4.3 Linearização das equações de adsorção	39
2.5 Troca iônica	40
2.6 Energia Livre de Gibbs	40
3 Elementos terras raras	43
3.1 Os lantanídeos trivalentes (Ln^3)	45
3.2 Relação entre os lantanídeos e os actinídeos	50
3.3 Efeito Tétrade (<i>Tetrad effect</i>)	51
4 EXPERIMENTO	53
4.1 Técnica experimental	54
4.2 Análise de difração de raios-X	55
5 Resultados	60
5.1 Discussão	69
6 Conclusão e sugestões	79
Referências bibliográficas	81
Anexos	92

1. INTRODUÇÃO

Os rejeitos radioativos são oriundos principalmente da geração de energia nuclear, além de produtos radioativos decorrentes de práticas da medicina, da indústria e de pesquisa. Analisar e prever o comportamento de radionuclídeos em depositórios é uma árdua tarefa, em função do grande número de variáveis que governam a situação. Primeiramente, pela duração de suas atividades, os depositórios devem prever o acesso para gerenciamentos posteriores, tendo em vista a possibilidade dos rejeitos se tornarem insumos, futuramente.

Independente do depositório escolhido, o conceito de multi-barreiras é empregado, e estabelece *a priori* dois componentes maiores: uma barreira de engenharia, onde o rejeito é tratado e confinado, utilizando-se de materiais que resistam ao máximo possível a ação de corrosão, e uma barreira geológica, cuja finalidade é impedir a ação de águas-subterrâneas, garantindo a não mobilidade dos radionuclídeos por migração (difusão e/ou dispersão).

A comunidade científica, ao longo dos últimos trinta anos, realizou uma gama de trabalhos e ensaios laboratoriais para compreender a dinâmica que concerne um depositório para rejeitos radioativos com uma série de quesitos como, por exemplo, as características físico-químicas dos elementos (PEPPARD *et al.*, 1970; FIDELIS and SIEKIERSKI, 1971), a formação de complexos em determinadas condições termodinâmicas (CHOPPIN, 1971; ARNÓRSSON *et al.*, 1982; SVERJENSKY, 1984; VIEILLARD and RASSINEUX, 1992; CHOPPIN, 1997), as possíveis interações fluído-rocha e alteração hidrotermal (NERETNIEKS, 1980; STOOP, 1980; WHITE *et al.*, 1985; NORDSTROM *et al.*, 1992; PARNEIX, 1992), a analogia aos radionuclídeos e o respectivo comportamento geoquímico (WOOD, 1990; BLUM and LASAGA, 1991; CHAPMAN *et al.*, 1992; KOEPPENKASTROP and De CARLO, 1992; FREEDMAN *et al.*, 1994; JOHANNESSON *et al.*, 1995; COPPIN *et al.*, 2002; WANNER, 2007), as barreiras de engenharia e os materiais sintéticos (MEUNIER *et al.*, 1992; KIM *et al.*, 2002; BENNETT and GENS, 2008), entre outros aspectos.

A presente dissertação expõe o relato de um ensaio laboratorial referente ao comportamento geoquímico dos elementos terras raras (ETR), em contato com uma rocha basáltica sob duas simuladas ocorrências de ambiente, a saber: alta e baixa força iônica com pH em condições circumneutras.

Na primeira parte da dissertação, apresentam-se as formas dos rejeitos radioativos e suas características físico químicas, dando um enfoque aos produtos originados pela geração de energia nuclear, seguido de uma breve exposição do panorama nuclear mundial e dos depositórios já caracterizados a nível mundial, sucedidos pelos tipos de rochas já classificadas como possíveis hospedeiras para os rejeitos radioativos.

Em prosseguimento, definem-se conceitos relativos aos mecanismos que governam as interações geoquímicas com um aparte em termodinâmica. O desenvolvimento procede com explanação relativa ao comportamento análogo dos ETR em relação à série dos actínídeos.

A seguir, o experimento *Batch Test* (também apresentado na literatura brasileira como “batelada”) é descrito. Caracterização da amostra de rocha hospedeira e o conjunto de dados gerados no experimento é apresentado, seguido de discussão relativa ao comportamento de sorção observado e, por consequência, o estudo da variação da solubilidade dos ETR em função do pH. O fracionamento dos ETR é discutido, sendo inserido no contexto, a possibilidade de ocorrência do efeito tétrede (*Tetrad Effect*).

O conjunto de dados obtidos é comparado com os dados da literatura e discute-se os valores dos coeficientes de partição (K_D) calculados na especiação dos lantanídeos.

1.1 Os rejeitos radioativos

Os rejeitos radioativos são definidos como sendo quaisquer materiais resultantes de atividades humanas que contenham radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção, de acordo com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) em sua norma CNEN-NE-6.02 “Licenciamento de Instalações Radiativas”.

Os rejeitos radioativos são classificados por uma gama de critérios, onde habitualmente empregam-se os termos:

- a) rejeito de nível baixo;
- b) rejeito de nível médio;
- c) rejeito de nível alto;

sendo que as diferenças entre eles são que os rejeitos de baixo nível não necessitam de blindagem para manuseio e transporte, pois há insignificantes quantidades de emissores alfa e baixa emissão de beta e gama; Os rejeitos de nível médio necessitam de blindagem para manuseio e transporte, porque possuem níveis intermediários de emissão beta e gama e, portanto, uma radiotoxicidade intermediária além de uma baixa geração de calor. Os rejeitos de nível alto, além da necessidade de blindagem, requerem resfriamento, pois geram calor. Estes têm alto nível de emissão beta e gama, significantes quantidades de emissores alfa e alta radiotoxicidade.

De acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica – AIEA, o termo vida longa refere-se a radionuclídeos com meia vida usualmente maior que 30 anos e o termo vida curta se refere àqueles com meia vida de no máximo 30 anos. (AGUIAR *et al.*, 2008).

Os produtos gerados pelo ciclo do combustível nuclear, em suas principais etapas, formam rejeitos, a saber (ENOKIHARA, 1980; SÁ, 2001):

- a) rejeitos de mineração;
- b) rejeitos de beneficiamento;
- c) rejeitos de conversão;
- d) rejeitos de enriquecimento;
- e) rejeitos da fabricação do combustível;
- f) rejeitos dos reatores;
- g) rejeitos de processamento;
- h) rejeitos institucionais.

Internacionalmente, não existe ou não é claro um consenso entre categorias de rejeitos radioativos (alto, baixo e intermediário). Uma possibilidade de classificação consiste na meia-vida, na atividade, na origem da fonte, nível de isolamento necessário, por exemplo.

De maneira geral, os rejeitos de baixo nível contêm radionuclídeos com baixa atividade, meia-vida curta e não geram calor. Os rejeitos radioativos de nível médio ou intermediário podem conter radionuclídeos com baixa ou média atividade e meia-vida curta a longa, não gerando calor ou gerando em nível desprezível. Por fim, os rejeitos radioativos de alto nível possuem alta atividade, meia-vida longa e/ou curta e são geradores de calor. As atividades, de acordo com o padrão de unidades do SI, são expressas por: Bequerel (Bq), onde 1Bq corresponde a 27×10^{-12} Ci (Ci = Curie), logo $1\text{Bq} = 27\text{pCi}$ (p=pico= $\times 10^{-12}$)

Todos os rejeitos, no Brasil, são classificados na forma física (líquidos, sólidos e gasosos), na concentração de atividade (Bq/m^3 e/ou Ci/m^3) e nos tipos de emissores presentes (emissores alfa, beta e gama). (CNEN NE-6.05. Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas).

No final da década de 80, o Brasil passou por uma situação inédita. Ocorreu um acidente com material radioativo, envolvendo uma fonte de Cs-137, com um sal na forma de Cloreto de Césio (CsCl), contendo uma massa na ordem de 93g, sendo 19,3g de Cs.

A fonte possuía na ocasião (out./1987) uma atividade na ordem de 1375Ci ($50,9\text{TBq}$) e meia-vida de 30 anos. A cidade de Goiânia vivenciou uma catástrofe decorrente do mau uso de uma fonte radioativa. Foi criado um repositório próximo à superfície, fechado. Trata-se do Repositório de Abadia de Goiás, que foi especialmente projetado e construído para receber os rejeitos radioativos provenientes do acidente de Goiânia.

As figuras de números 1 a 3 apresentam algumas etapas na construção do Repositório de Abadia de Goiás.



Figura 1: Construção do depósito de Abadia de Goiás (GO)



Figura 2: Confinamento dos rejeitos tratados com barreira de engenharia.



Figura 3: “Repositório Abadia de Goiás”, Goiânia (GO).

Fonte: CNEN/ESPOA

A tabela a seguir apresenta algumas características dos rejeitos institucionais:

Tabela 1: Características típicas de rejeitos institucionais

Tipos de rejeito	Rejeito gerado por instalação	
	PESQUISA	
	m ³ /ano	Concentração de Atividade
Líquidos inorgânicos	100 - 500	40kBq/m ³ - 4GBq/m ³
Líquidos orgânicos	0,1 - 1	40kBq/m ³
Resina de troca-iônica	0,5 - 1,5	20 - 40kBq/m ³
Sólidos compactáveis	50 - 100	< 0,1mSv/h
Sólidos não compactáveis	5 - 10	< 0,1mSv/h
	MEDICINA	
	m ³ /ano	Concentração de Atividade
Líquidos inorgânicos	5-50	40kBq/m ³ - 4MBq/m ³
Sólidos compactáveis	50-100	<0,1Sv/h
Fontes seladas	1-2	1-10Sv/h
Agulhas de Rádio	1-2	1-10Sv/h
	INDÚSTRIA	
	m ³ /ano	Concentração de Atividade
Fontes seladas	1-2	1-10Sv/h
Detetores de fumaça	1-2	<0,1mSv/h

Fonte: G. Hiromoto.2003;Modificada

Nota: O símbolo “Sv” corresponde à unidade Sievert, atribuída à dose equivalente, uma grandeza especial para proteção radiológica, onde dose equivalente corresponde a dose absorvida multiplicada por um fator numérico adimensional chamado fator de qualidade, e para uma mesma dose absorvida, o efeito biológico muda de acordo com o tipo de radiação. A dose equivalente anual a que uma pessoa está submetida, devido à radiação natural, é da ordem de 1mSv (1 miliSievert). A unidade anterior ao Sievert era o rem, abreviatura de *radiation equivalent for men*, cuja relação é 1mSv = 100mrem, relacionando energia por massa.

Tabela 2: Rejeitos radioativos típicos gerados em centrais nucleares

Tipos de rejeito	Volume (m³/ano)	Atividade (Bq/m³)
Rejeitos sólidos		
Concentrado do evaporador	60	4-80
Lama de filtros	10	2
Carvão ativado	2-10	0,4
Resina de troca-iônica	2	2000-8000
Sólidos secos	130-200	0,4
Rejeitos líquidos	10	400

Fonte: G. Hiromoto. 2003; modificada

Rejeitos de pequena e média atividade, embora contenham somente uma fração pequena da atividade total produzida em escala mundial, representam mais que 90% do volume total de rejeito radioativo (IAEA, 2002; AGUIAR *et al.*, 2008).

Os produtos gerados pelo consumo do combustível nuclear formam as séries dos elementos apresentados na tabela 3:

Tabela3: Séries das famílias radioativas.

Série do Urânio	Série do Actínio	Série do Tório
Urânio-238	Urânio-238	Tório-232
Tório-234	Tório-234	Rádio-228
Protactínio-234	Protactínio-234	Actínio-228
Urânio-234	Actínio-227	Tório-228
Tório-230	Frâncio-223 Tório-227	Rádio-224
Rádio-226	Rádio-223	Radônio-220
Radônio-222	Radônio-219	
(...)	(...)	(...)
Polônio-210	Polônio-211	Polônio-212
Chumbo-206	Chumbo-207	Chumbo-208

1.2 Panorama da energia nuclear

De acordo com a Eletronuclear, existem em 13 países, 439 reatores nucleares, tendo como capacidade instalada, 372.234GW. Os Estados Unidos da América (EUA), França e Japão são os que apresentam as maiores quantidades de reatores instalados (218 unidades).

A participação da geração nuclear em cada país mostra, em 2007, a França como maior geradora, com 76,85% do total de energia produzida pelo País, por fonte nuclear. O Brasil tem aproximadamente 3% de sua geração total de energia, de origem nuclear.

Os EUA, em 2007, produziram, aproximadamente (em termos de energia por origem nuclear), o equivalente ao dobro do que foi produzido por todas as fontes disponíveis no Brasil, no mesmo período.

FYFE (2004) observa que a maior parte da energia mundial é oriunda de recursos naturais esgotáveis e são não sustentáveis e que, de modo geral, há pouca alteração nas tecnologias de combustão, sendo previsível os potenciais impactos de mudança climática decorrente da alteração química da atmosfera e por consequência, um incremento antrópico no efeito estufa.

A geração de energia elétrica através do núcleo atômico é uma das alternativas menos poluentes, pois permite a obter uma grande quantidade de energia em um espaço físico relativamente pequeno e ainda, a instalação de usinas perto dos centros consumidores, reduzindo o custo de distribuição de energia (KRAUSKOPF, 1988; FROIS, 2008).

De outra maneira, fontes de energia alternativas, como solar e/ou eólica, ainda são de exploração cara e com capacidade limitada, ou seja, sem utilização em escala industrial. Os recursos hidráulicos também apresentam limitações, além de provocar grandes impactos ambientais. Por isso, a energia nuclear torna-se mais uma opção para atender com eficácia à demanda energética no mundo moderno (CNEN).

Contudo, o problema de destinação do resíduo nuclear ainda não foi claramente resolvido. O combustível nuclear passa por etapas para ser utilizado. E assim como em outros setores energéticos, promove resíduos e rejeitos.

O combustível nuclear para ser formado passa por etapas. Suas principais etapas consistem em (SÁ, 2001; HIROMOTO, 2003 e CARDOSO, 2008):

a) extração do minério de urânio; concentração do minério; purificação do minério (que possuem como objetivo providenciar um concentrado de urânio na forma de diuranato de sódio – $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ - ou de amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ – usualmente tratado por “*yellow-cake*”);

b) conversão do minério *pechblend* (U_3O_8) para o hexafluoreto de urânio (UF_6), o “yellow-cake” é calcinado para obtenção do U_3O_8 , que sofre uma redução com hidrogênio (H_2) para obtenção de UO_2 , que por sua vez irá reagir com ácido fluorídrico (HF), convertendo em UF_4 . Posteriormente, é colocado em reação com flúor gasoso (F_2) para UF_6 ;

c) enriquecimento isotópico (foram desenvolvidos vários processos de enriquecimento de urânio, entre eles o da Difusão Gasosa e da Ultracentrifugação - em escala industrial; o do Jato Centrífugo - em escala de demonstração industrial - e um processo a Laser - em fase de pesquisa.) e nesta fase o isótopo ^{235}U deve estar presente em teores mais elevados que o naturalmente encontrado 0,7%;

d) reconversão do UF_6 para dióxido de urânio (UO_2);

e) fabricação do combustível que é confinado dentro de tubos (“varetas”) de 4m de comprimento, feitos de uma liga especial de zircônio, denominada “zircalloy”. Varetas de combustível é a primeira barreira que serve para impedir a saída de material radioativo para o meio ambiente;

f) sua queima no reator e;

g) o reprocessamento.

1.3 Depositórios para os rejeitos radioativos

De acordo com DANTAS (2008), o conceito internacionalmente consagrado (diretrizes da Agência Internacional de Energia Atômica – AIEA) para confinamento dos rejeitos de alta atividade compreende duas fases: resfriamento e novo destino (reprocessado ou preparado para armazenagem – intermediária ou definitiva).

A aceitação de um conceito para depósito geológico subterrâneo com intenção de isolamento de rejeitos radioativos depende da habilidade de identificar, estudar e interpretar corretamente depósitos análogos ao de nosso interesse.

No Brasil, o problema do armazenamento dos rejeitos radioativos de baixa e média atividade é preocupante, porém, não atinge o nível em que se encontram países mais desenvolvidos, tais como França, Alemanha, Grã-Bretanha, Japão e os EUA (LIMA *et all.* 2007).

A Eletronuclear, em seu sítio eletrônico, informa que as produções físicas anuais de rejeitos nucleares oriundos das usinas “Angra 1” e “Angra 2” são, respectivamente, 100m³ e 8m³.

No Primeiro Encontro Técnico-Científico Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), realizado entre os dias 25 e 28 de abril de 2006, no Instituto Latino-Americano de Estudos Avançados (ILEA) da UFRGS, o Diretor de Pesquisa e Desenvolvimento da CNEN, Prof. Alfredo Tranjan Filho, em sua palestra “A questão dos rejeitos nucleares no Brasil”, dia 26 de abril de 2006, informou que todo rejeito de alto nível produzido pelas Usinas “Angra 1” e “Angra 2”, desde o início de suas atividades, permanecem no interior de cada usina, em caráter provisório, e ainda, existe espaço físico para uma autonomia de mais dez anos de produção.

A preparação de um local físico para deposição dos rejeitos nucleares, requer um importante conhecimento geológico, enfatizando em dados de geoquímica, hidrogeologia, geologia estrutural, geofísica e fenômenos de transportes, por exemplo (RIOS *et all.*, 2003).

Ao longo dos últimos vinte anos, estudos realizados por diversas nações apontaram algumas possibilidades de locais para depósito de rejeitos radioativos, considerando o conceito de multi-barreiras e, principalmente, a rocha hospedeira e suas características.

Na Suécia, uma longa história da seleção de local, conduziu à identificação e à investigação de dois locais, Forsmark e Laxemar/Simpevarp, baseados em uma estratégia de

combinar a terra firme favorável com o consentimento da população local. Uma proposta a respeito de quais os locais que seriam mais apropriados para o desenvolvimento de um repositório, em alta profundidade (500m), será submetido ao órgão regulador das autoridades governamentais em 2009 (MILNES *et al.*, 2008).

Atualmente somente a Finlândia optou por uma solução definitiva. A seleção do local pelo parlamento finlandês, em maio 2001, foi desenvolver um depósito em Eurajoki, próximo da usina nuclear Olkiluoto, acompanhado de extensivas investigações de subsuperfície. Possui expectativa de ser completado em 2010. O túnel de acesso à rocha cristalina subterrânea (embasamento cristalino) possui profundidade entre 400m e 500m. A licença de construção para o repositório será submetida em 2012 (MILNES *et al.*, 2008).

LIMA *et al.* (2007) observaram que a experiência dos EUA mostrou a necessidade de um período entre 20 e 30 anos de estudos prévios para decisão da escolha definitiva de um sítio apropriado para guardar os rejeitos radioativos de alto nível. Dentre esses, os primeiros a serem desenvolvidos são os geológicos, a exemplo da escolha de rochas adequadas para a implantação dos repositórios (KRAUSKOPF, 1990; FYFE, 1999; NORTH, 1999; PINEDO, 2005 e REMPE, 2007).

AHEARNE (1997) apresentou um histórico de 50 anos sobre a produção de rejeitos radioativos nos Estados Unidos além de um prognóstico para 2020. A maioria dos rejeitos ainda é confinada onde foi gerada e esse, por sua vez, não suportará a recepção de mais cargas por muito tempo. Na região noroeste de Nevada, está localizado um sítio para potencial depósito, denominado Projeto “Yucca Mountain”, que consiste em tufos vulcânicos. Iniciado em 1993, possui previsão de funcionamento para 2020. E na região sudeste do Novo México, em 1999, iniciou o trabalho de confinamento de rejeitos de nível médio e meia-vida longa, em rochas salinas.

Na região sul de Bar-le-Duc, França, estudos iniciados em 2000 sobre a formação de argilito com 130m de espessura, situado entre 420m e 550m abaixo da superfície, direcionam o local como potencial depósito para rejeitos de alto nível com meia-vida longa e nível médio.

Ainda na Europa, a Alemanha possui dois projetos de depósitos, um em Gorleben, de rocha salina, e outro próximo a Salsgitter, em uma mina de ferro (Konrad).

No leste europeu, a Rússia ainda mantém, da antiga União Soviética, um projeto que injetou, em camadas de arenitos localizados a 100m de profundidade, na ordem de $5 \times 10^4 \text{m}^3$ de líquidos radioativamente contaminados, oriundos de reprocessamento de rejeitos.

A CNEN e a Eletronuclear produziram um programa de gestão de rejeitos, em que, em 2014, está previsto o início de um depósito definitivo para cargas de baixa e média atividades, com operação prevista para 2018. O depósito intermediário de longa duração (500 anos) está previsto funcionamento em 2026, sendo: validação do projeto para 2013; seleção do local para o repositório em 2017 e construção com início em 2019.

1.4 Rochas apropriadas como hospedeira para repositórios

A rocha hospedeira e as formações geológicas que cercam um repositório subterrâneo representam as barreiras naturais dentro do sistema multi-barreiras. O papel dessa rocha hospedeira se relaciona com a eliminação de rejeitos radioativos de meia-vida longa.

Embora nenhum tipo da rocha seja ainda favorecido, a IAEA apresenta possibilidades com depósitos de sal, os sedimentos argilosos, as formações de rochas cristalinas, rochas ígneas ou metamórficas, tufos e folhelhos como sendo adequados para o emprego de retenção de radionuclídeos. A orientação geral da IAEA é simplesmente que um depósito deve ficar situado em um meio geológico com uma rocha e na profundidade apropriada para as categorias e as quantidades de rejeitos radioativos a serem empregados.

1.4.1 Rochas salinas

Na década de 1950, um comitê da “U.S. Nuclear Regulatory Commission” (NRC), dos E.U.A., recomendou a rocha salina como um meio provável para a construção do repositório, e a rocha salina tornou-se o principal favorito. A sua existência é uma resposta da não existência e/ou atuação de águas subterrâneas, independente da profundidade onde se encontra (KRAUSKOPF, 1988).

Já EMPSON *et all.* (1969), mostraram algumas vantagens do uso de rochas salinas:

- a) Distribuição larga e grandes reservas;
- b) Boas propriedades estruturais - o sal tem a força do concreto;
- c) Custo relativamente baixo de desenvolver o espaço no sal;
- d) Condutibilidade térmica - o sal tem uma condutibilidade térmica elevada quando comparada com a maioria de materiais geológicos;
- e) Os depósitos de sal são situados nas áreas de baixa sismicidade;
- f) O sal é essencialmente impermeável à passagem da água e dos outros líquidos.

1.4.2 Rochas cristalinas

A rocha cristalina, ígnea ou metamórfica, é uma outra variedade muito recomendável como rocha hospedeira do repositório.

BREDEHOEFT e MAINI (1981) mostraram que uma estratégia para a eliminação de rejeito é propor que o repositório localize-se em uma rocha cristalina abaixo de uma camada de rochas sedimentares, subentendendo que as características de fluxo da água subterrânea sejam bem compreendidas, corroborando o conceito de barreiras múltiplas para isolamento de rejeitos radioativos da biosfera. Numa visão genérica para este conceito, um conjunto de vantagens seria:

- a) o fluxo da água subterrânea dentro das rochas sedimentares pode ser investigado e modelado por convencional;
- b) sob circunstâncias favoráveis, o sistema de fluxo opera como uma barreira ativa, de modo que um longo trajeto da migração ocorra com baixa taxa de fluxo à biosfera;
- c) a possibilidade futura de intrusão humana seja minimizada.
- d) sejam estáveis em relativamente altas temperaturas;
- e) tenham uma condutibilidade térmica razoavelmente elevada;
- f) na ausência de fraturas, tem a permeabilidade muito baixa;
- g) sejam rochas abundantes dentro da crosta.

O sistema da fratura dentro da rocha cristalina domina o fluxo da água subterrânea, mas por causa de uma compreensão pobre de abertura da fratura, de sua orientação, do afastamento, e de sua continuidade. Embora o fluxo de água subterrânea possa ser distorcido pela distribuição e natureza das fraturas, em grande escala, o fluxo dentro das rochas cristalinas é controlado por sedimentos sobrejacentes.

Nem a teoria e nem a tecnologia do campo exigida para medir ou modelar as características de fluxo do sistema de água subterrânea em um meio fraturado é muito avançada. Há incertezas nas previsões dentro de tempo e espaço.

1.4.3 Folhelhos e argilas

Folhelhos são rochas sedimentares argilosas, que apresentam fissilidade. As argilas têm vantagens como meios para a eliminação de rejeitos radioativos, porque têm uma capacidade elevada de sorver íons e também por serem relativamente impermeáveis. Possuem variação na composição e estrutura. O possível efeito deletério de aquecimento é a objeção mais incitada ao uso dos folhelhos. Folhelhos esmectíticos são encontrados a grandes profundidades (~3500m), mas podem ser encontrados a baixas, devido ao soerguimento. São dúcteis, possuem baixa permeabilidade, alta superfície específica, alto grau de diagênese e elevada reatividade.

1.4.4 Tufos

Como o folhelho, a cinza vulcânica consolidada tem as virtudes de baixa permeabilidade e de uma capacidade marcada por sorver íons de solução. Pode ocorrer a presença de zeólitas, naturais ou mesmo sintéticas, como por exemplo: modernita (poros grandes – ~7,5Å), chabazita e clinoptilolita (poros pequenos – ~4,5Å) que são utilizadas no tratamento de resíduos nucleares (SHINZATO, 2007).

1.4.5 Basaltos

Uma outra possibilidade para um repositório é no interior de um derrame de lava muito espesso. Com exceção das fraturas, seria altamente impermeável, e na possibilidade da água penetrar por suas fraturas, essa estaria bem tamponada, dado o pH levemente alto.

2. Análise geoquímica

Para minimizar ou atrasar o movimento de substâncias radioativas de um depósito à superfície, duas garantias devem ser priorizadas:

- a) o rejeito deve estar protegido do contato com águas subterrâneas;
- b) a rocha hospedeira deve manter o movimento do material dissolvido em baixa taxa de dispersão.

O entendimento do item 'a', supra citado, é por uma barreira de engenharia, ou seja, garantir o máximo possível a não ocorrência de corrosão. O local onde for confinado o rejeito deve possuir uma baixa permeabilidade, além da forma pouco solúvel do rejeito. Já o segundo item, consta de uma barreira geológica, ou seja: o local escolhido deve possuir rochas com uma grande capacidade de reter os radionuclídeos, suas águas subterrâneas com composição não corrosiva, com movimento lento e distante da superfície, além, evidentemente, de uma baixa atividade sísmica.

Os processos físico químicos que ocorrem em formações geológicas levam a transferir elementos radioativos do meio aquoso para fase sólida através de sorção, troca iônica com cátions dos minerais e a formação (ZAKHAROVA *et al.*, 1996).

Uma parte do problema de caracterização para o depósito de rejeitos radioativos é compreender os mecanismos que irão governar os nuclídeos, visando a impedi-los de chegar à superfície do meio ambiente.

Esses contaminantes podem formar novas espécies pela interação com o meio que os circundam. De acordo com PÉREZ e CAMPOS (2003), não existe um conceito internacionalmente aceito para especiação, o que ocorre é uma definição genérica: *identificação e quantificação de diferentes e específicas espécies, formas ou fases sob as quais um dado elemento ocorre em um dado sistema*. Discriminar as concentrações de diferentes espécies em equilíbrio é uma forma de quantificar a especiação (RODELLA, 2006).

Entender o conceito de equilíbrio químico é irrefutável para se trabalhar com os sistemas aquosos, em especial, os naturais. O comportamento dos elementos químicos, principalmente íons metálicos, pode ser caracterizado através de modelos.

Modelos que retratam o comportamento desses íons metálicos interagindo com o meio em função dos parâmetros que os governam; Esses parâmetros serão descritos posteriormente no desenvolvimento desta dissertação.

As espécies químicas são naturalmente introduzidas nos sistemas aquosos por diversas fontes, incluindo interação água-rocha, biodegradação, deposição atmosférica e atividade vulcânica. (HOCELLA and WHITE, 1990).

Não considerando o mecanismo pelo qual se estabelece, mas o ato de reter espécies, é denominado de sorção. Esse termo inclui fenômenos como adsorção, absorção e precipitação dos elementos químicos, que por sua vez, podem ser precipitados ou retidos em superfícies, caracterizando a retirada desses elementos em solução.

A figura 4 ilustra os três fenômenos supra mencionados.

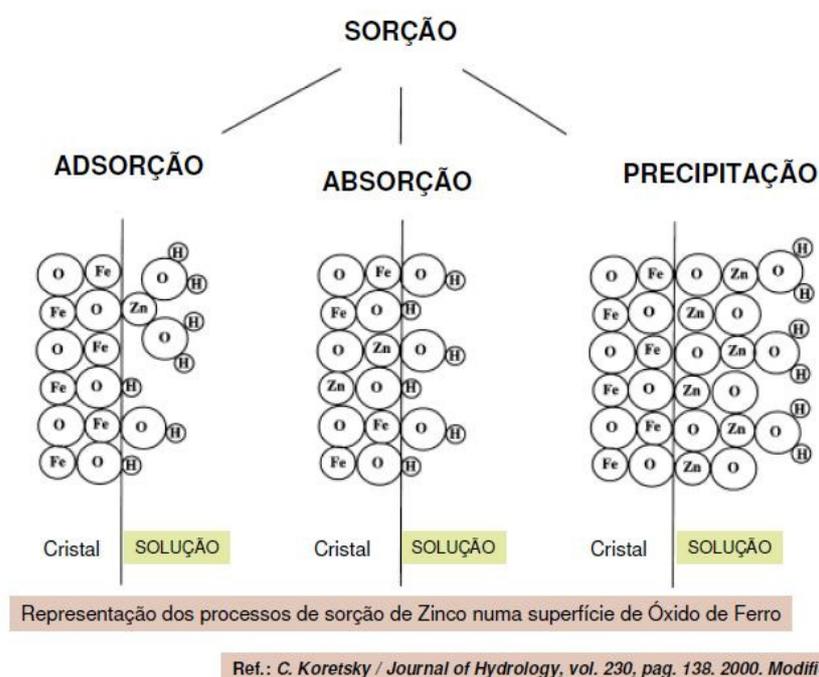


Figura 4: Mecanismos de sorção.

Na adsorção, a substância é concentrada somente na superfície e não penetra através da superfície do adsorvente, enquanto na absorção, a substância é distribuída uniformemente durante todo o volume do sólido.

Os processos de sorção dependem de vários parâmetros incluindo as propriedades das soluções (pH, força iônica, concentração da espécie química e complexos ligantes) a as características da fase de sorção (composição, área de superfície, sítios de sorção, densidade e a carga de superfície) além da influência da temperatura e do Eh (AKÇAY, 1995).

2.1 Mecanismos de Esfera Interna e de Esfera Externa

Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Ocorre com todos os tipos de interface e se apresenta em dois formatos: adsorção química (quimissorção ou da língua inglesa: *chemical adsorption or chemisorption*) e a adsorção física (fisissorção ou da língua inglesa: *physical adsorption or physisorption*), desencadeando-se em diferentes sistemas como o sólido-gás, o sólido-líquido ou o líquido-gás.

A adsorção química, de acordo com SHINZATO (2007), consiste na interatuação entre uma espécie química adsorvida e uma superfície adsorvente, estabelecendo um complexo de adsorção, devido a presença de grupos funcionais (OH⁻) criarem fortes ligações químicas, além da esfera de hidratação.

Essa adsorção é também tratada por adsorção específica, pois envolve uma ligação química de alta energia entre os grupos funcionais da superfície sólida e as espécies em solução, caracterizando um processo menos reversível (BRUNO, 2000; SOARES, 2004), também denominado por complexo de esfera interna (da língua inglesa: *inner-sphere*).

Entre as diversas variáveis que governam esses mecanismos de formação de complexos de esfera interna e/ou esfera externa, como por exemplo, a sorção de cátions em óxidos na interface óxido líquido, uma das variáveis é a força iônica.

Dependendo do sistema envolvido, a adsorção de cátions pode aumentar ou diminuir com o acréscimo da força iônica. Se a adsorção possuir insensibilidade à força iônica, existe indicação de complexação na superfície da esfera interna e, o decréscimo da adsorção em função do aumento da força iônica tem sido interpretado como complexação na superfície de esfera externa. (LÜTZENKIRCHEN, 1997).

2.1.1. Características da quimissorção:

a) alta especificidade: a quimissorção é altamente específica e somente ocorrerá se existir alguma possibilidade de ligação química entre o adsorvente e o adsorbato. Por exemplo, o oxigênio é fixado em metais em virtude da formação do óxido e o hidrogênio é fixado pelos metais de transição devido à formação do hidreto;

b) irreversibilidade: como a quimissorção envolve a formação de compostos, é geralmente irreversível na natureza. A quimissorção é igualmente um processo exotérmico, mas o processo é muito lento em baixas temperaturas por causa da alta energia de ativação. Como a maioria de mudanças químicas, a adsorção aumenta frequentemente com ascensão da temperatura;

c) área de superfície: como a adsorção física, a quimissorção aumenta igualmente com aumento da área da superfície do adsorvente;

d) Entalpia da adsorção: A entalpia da quimissorção é elevada porque envolve a formação da ligação química.

Na adsorção física, observa-se normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato (o material concentrado) sobre a superfície adsorvente (a fase que adsorve), prevalendo-se por forças eletrostáticas e pelas forças de Van der Waals, que operam nos três estados físicos. Não se forma uma interação forte com a superfície (MARTINS, 2008).

Uma adsorção não-específica apresenta reações rápidas e reversíveis, pois ocorre na interação de um íon ao sofrer influência de uma superfície sólida dotada de uma carga elétrica superficial de orientação contrária ao íon (SOARES, 2004), processo conhecido por complexo de esfera externa (da língua inglesa: *outer-sphere*).

2.1.2. Características da fisissorção:

a) falta da especificidade: na superfície de um adsorvente não mostra nenhuma preferência;

b) natureza do adsorbato: a quantidade de íons fixada por um sólido depende da natureza desses íons. Geralmente, íons são fixados mais facilmente em decorrência das forças de Van der Waals, por serem mais fortes em temperaturas críticas;

c) natureza reversível: A adsorção física de um íon por um sólido é geralmente reversível. Assim, desde que a adsorção é um processo exotérmico, a adsorção física ocorre prontamente na baixa temperatura e diminui com o acréscimo da temperatura [Na relação gás-sólido: Princípio Le Châtelier (*)].

d) área da superfície do adsorvente: a extensão da adsorção aumenta com o aumento da área de superfície do adsorvente. Assim, os metais finamente divididos e as substâncias porosas que têm grandes áreas de superfície são bons adsorventes.

e) entalpia da adsorção: como a adsorção física é um processo exotérmico, sua entalpia de adsorção é completamente baixa

(*) Princípio Le Châtelier se aplica aos equilíbrios dinâmicos em sistemas fechados e pode ser enunciado assim: *"quando um sistema em equilíbrio é submetido a uma força, ele tenderá a se reajustar, reagindo de maneira a minimizar o efeito dessa força"*.

2.2 Grupos funcionais

Os grupos funcionais de superfície têm um papel significativo em processos da adsorção. Um grupo funcional de superfície é uma unidade molecular quimicamente reativa, limitada na estrutura de um sólido tal que os componentes reativos dessa unidade podem estar inseridos num fluido. Os grupos funcionais de superfície podem ser unidades moleculares orgânicas ou inorgânicas (SPARKS, 1995).

Por exemplo, tetraedros de sílica na superfície externa de argilominerais 2:1 apresentam um plano de átomos de oxigênio e hidroxilas chamado “*superfície siloxane*”, cujas cavidades na *superfície siloxane* ocorrem em intervalos regulares e são sítios reativos para a formação de complexos de superfície com cátions hidratados e não-hidratados. Os cátions não-hidratados situam-se dentro da cavidade siloxane (exemplo de um complexo de esfera interna). Já os cátions hidratados situam-se sobre a cavidade siloxane e nessa ocorrência a ligação é mais fraca e os cátions podem ser substituídos na solução (SPOSITO, 1989).

Os principais grupos funcionais inorgânicos de superfície nos solos são:

- a) as superfícies dos siloxanes, que são associadas com os planos dos átomos de oxigênio limitados à camada tetraédrica do silício de um filosilicato; e
- b) de grupos de hidróxidos que são associados com as superfícies de minerais inorgânicos, como a caolinita, materiais amorfos, óxidos metálicos, oxi-hidróxidos e hidróxidos.

Os grupos funcionais de superfície podem ser protonados ou desprotonados pela adsorção de H^+ e de OH^- , respectivamente. Os sítios de ácido de Lewis estão presentes nos óxidos metálicos e também nos argilominerais, que, por sua vez, são coordenados pelo grupo OH.

Na borda da camada octaédrica, o grupo OH é coordenado pelo cátion trivalente de alumínio (Al^{3+}), chamado por aluminol (AlOH) e para camada tetraédrica, o grupo OH é coordenado pelo Si^{4+} , analogamente, tratado por silanol (SiOH) (SPARKS, 1995).

Os argilominerais possuem ambos os grupos: aluminol e silanol. A caolinita possui três tipos de grupos: aluminol, silanol e sítios de ácido de Lewis.

Uma outra característica é a classificação dos tipos de cargas;

- a) cargas permanentes;
- b) cargas variáveis.

As cargas permanentes originam-se da substituição isomórfica nos minerais e são distribuídas por um plano superficial. Nessa ocorrência, não há alteração nas ligações químicas, logo também não se altera a afinidade química, caracterizando uma interação puramente eletrostática. As cargas permanentes não são dependentes do pH.

Por outro lado, as cargas variáveis dependem das condições da solução pela qual estão inseridas, e como consequência, dependem do pH. Os grupos funcionais que se ionizam e têm afinidade por íons H^+ localizam-se na superfície de óxidos metálicos e matéria orgânica, por exemplo. Esses grupos podem ser comparados a ácidos fracos, e com isso definindo-se um grau de ionização (RODELLA, 2006).

A figura 5 apresenta um gráfico comparativo entre as cargas permanentes e variáveis com suas respectivas dependências para com o pH.

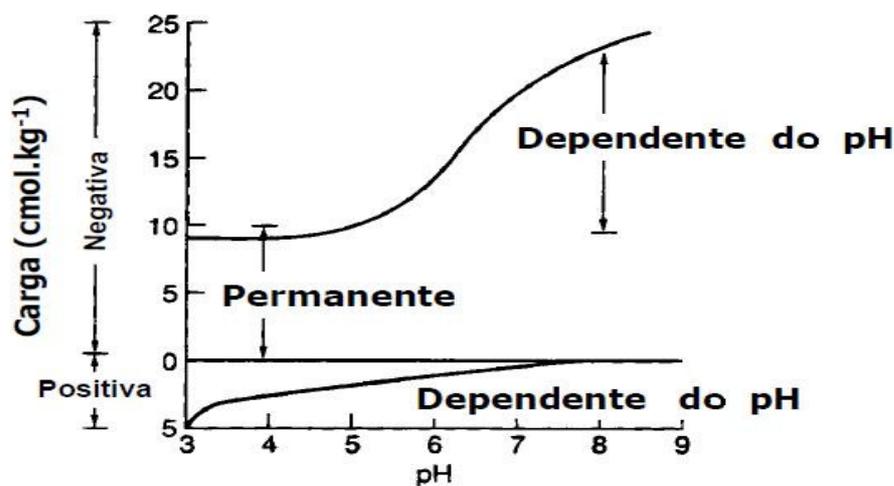


Figura 5: Influência do pH sobre as cargas variáveis.

Na aquisição de carga elétrica variável, os complexos de esfera interna e de esfera externa ajudam a neutralizar o excesso de carga negativa, promovendo um balanço de carga através da camada dupla difusa.

A influência do pH nos processos de adsorção das espécies é altamente significativa em todas as reações químicas associadas com formação, alteração e dissolução de minerais, uma vez que exista uma competição entre os íons H^+ e os cátions pelos sítios de ligação das superfícies adsorventes dos materiais (BRUNO, 2000).

Os modelos eletrostáticos se constituem sob influências das superfícies carregadas sobre a solução e também de variações da solução sobre a superfície. E são igualmente conhecidos por:

- a) modelos de complexação superficial ou
- b) modelos de carga variável.

Contudo, os modelos não-eletrostáticos negligenciam as influências do modelo eletrostático. Esses modelos (também classificados como *empíricos*) baseiam-se em uma relação matemática envolvendo as concentrações entre as fases líquida e sólida, sob um equilíbrio definido pelos potenciais químicos dessas fases. São exemplos as isotermas.

2.3 Modelos de complexação superficial

A geometria da superfície pode variar entre plana, esférica ou cilíndrica, e como característica, pode existir uma contracarga inserida numa camada difusa em solução e a acumulação de cargas em planos na superfície sólida, conseqüentemente atribuindo relações entre o potencial e as cargas elétricas.

Os modelos de complexação superficial também podem ser: modelo de capacitância constante, modelo de camada difusa, modelo básico de Stern e modelo da tripla camada.

Esses diversos modelos, organizados sobre o tema de complexação de superfície, associando conceitos químicos de coordenação e dupla camada elétrica com intuito de analisar qualitativamente as interações decorrentes da adsorção específica de prótons e hidróxidos, cátions e ânions sobre as superfícies dos óxidos e hidróxidos, além das influências concomitantes sobre a carga de superfície, se diferem pela descrição em que propõem a interface sólido-solução como, por exemplo, o estado de hidratação dos íons adsorvidos, assim como a distribuição dos contra-íons na vizinhança da superfície.

A existência de cargas na superfície modifica a repartição dos íons em solução e os íons de cargas opostas (os contra-íons) se acumulam na vizinhança da interface a fim de que o conjunto se torne eletricamente neutro (carga global).

Um conceito pertinente nos modelos de complexação superficial é o do ponto isoelétrico, que corresponde ao valor de pH para qual se tem tanto espécies carregadas positivamente quanto espécies carregadas negativamente.

.3.1. Modelo de capacitância constante.

Neste modelo ocorre uma variação linear do potencial elétrico em função da distância à superfície sólida. Atua de forma completamente oposta àquela no modelo da dupla camada, no que tange o mecanismo da adsorção.

Suas suposições são (i) que a superfície do adsorvente é um plano uniforme de carga; (ii) os íons adsorvidos são considerados pontos de carga elétrica (partículas pontuais) que interagem com o adsorvente para formar somente complexos de superfície de esfera interna; (iii) a densidade da superfície de carga (σ) é proporcional ao potencial (Ψ_0) na superfície da partícula.

A figura 6 apresenta uma representação desse modelo e a relação gráfica entre o potencial eletrostático e a distância à superfície.

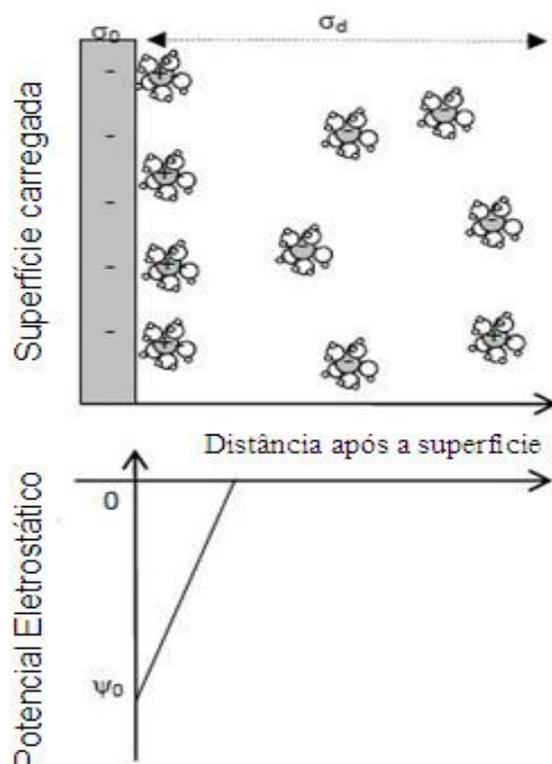
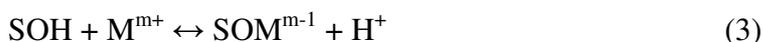


Figura 6: Representação gráfica do modelo da capacitância constante e a relação do potencial eletrostático (Ψ) em função da distância a superfície.

Adotando o modelo de HOHL et all. (1980), considere-se S = superfície do óxido; SOH= superfície do hidróxido protonado ou desprotonado; M = metal; L = ligante e “m” e “n” = valências. E com isso, as reações químicas propostas são:



2.3.2 Modelo da camada dupla difusa.

Um dos modelos para descrever o comportamento de sorção é baseado na Teoria da Dupla Camada Elétrica, proposta entre 1910 e 1913 por G. Gouy e D.L. Chapman, respectivamente. Esse modelo (Teoria de Gouy-Chapman) assume que a distância entre colóides e os contra-íons no líquido excedem as dimensões da molécula.

Os contra-íons não existem em forma homogênea na superficial coloidal, mas sim como uma nuvem difusa, que por sua vez contém íons de mesmo sinal como uma superfície, ou co-íons, e também os contra-íons (SPOSITO, 1988; SPARKS, 1995; RODELLA, 2006). A figura 7 ilustra essas características.

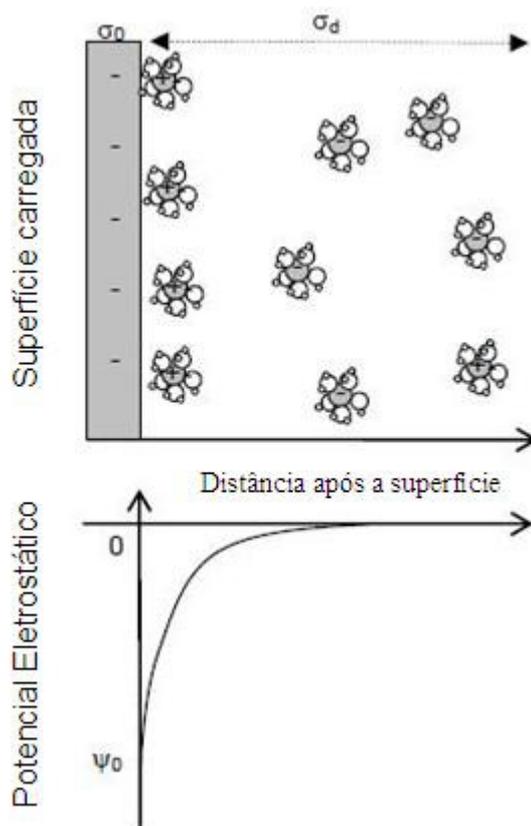


Figura 7: Representação gráfica do modelo da camada dupla difusa e a relação do potencial eletrostático (Ψ) em função da distância a superfície.

2.3.3 Modelo Básico de Stern.

De certa forma esse modelo segue a Teoria de Gouy-Chapmann, uma vez que considera a formação de uma camada de contra-íons relativos à superfície do sólido, região denominada por Camada de Stern.

O tamanho finito dos íons que podem se aproximar da superfície é proporcional ao raio hidratado, e nessa superfície, formam-se complexos de esfera interna, sabendo que a partir da região delimitada pelo complexos de esfera interna, o potencial decresce até zero. A figura 8 ilustra essas características.

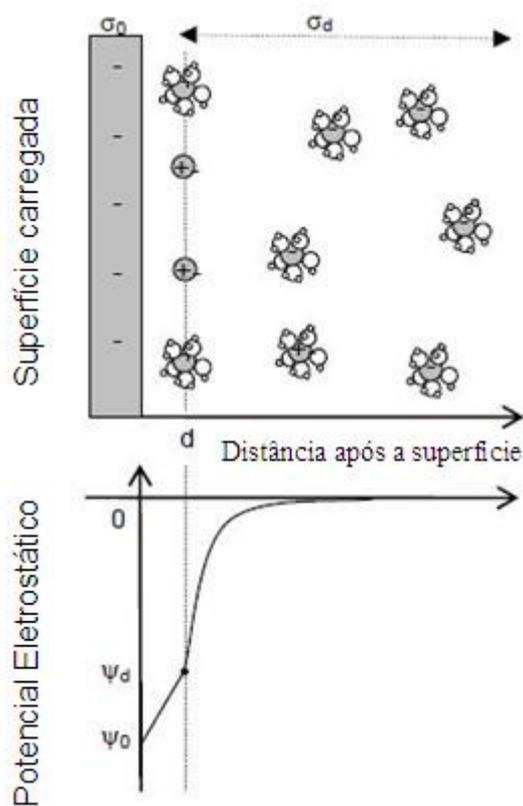


Figura 8: Representação gráfica do Modelo Básico de Stern e a relação do potencial eletrostático (Ψ) em função da distância a superfície.

2.3.4 Modelo da Tripla Camada.

É dotado de duas camadas de capacitância e uma camada difusa. Sua prerrogativa consiste que todos os cátions e ligantes são retidos como complexos de esfera externa e somente H^+ e OH^- são adsorvidos como complexos de esfera interna.

Na primeira camada, ocorre a adsorção dos íons H^+ e OH^- (quando a superfície é um óxido) determinadores de potencial; na segunda camada, ficam os contra-íons desidratados que são fortemente ligados ou especificamente adsorvidos e, por fim, na terceira camada deste modelo, localizam-se os íons que são fracamente associados à superfície, íons também tratados por indiferentes. A figura 9 apresenta as camadas supra mencionadas.

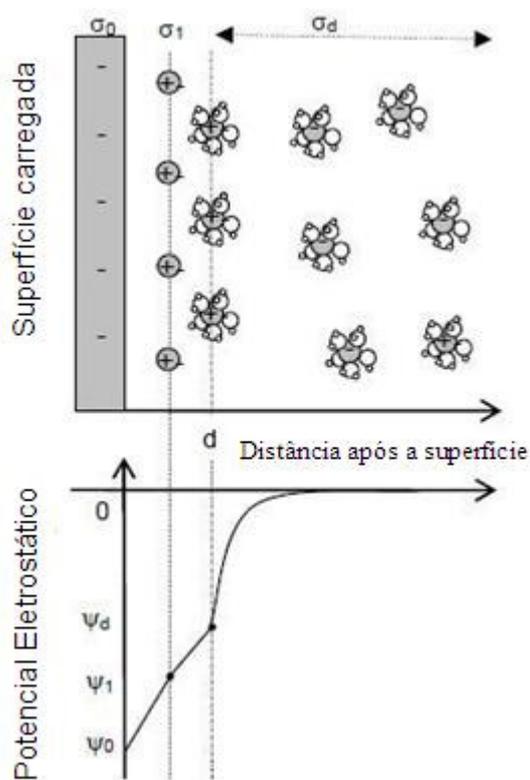
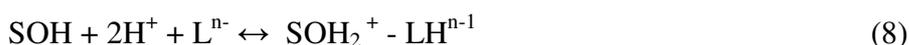


Figura 9: Representação gráfica do Modelo da Tripla Camada e a relação do potencial eletrostático (Ψ) com a distância à superfície.

As suposições para este modelo são: (i) prótons e hidróxidos formam complexos de esfera interna; (ii) as reações de adsorção iônica formam tanto complexos de esfera interna quanto de esfera externa; (iii) íons oriundos dos eletrólitos de fundo (*background electrolyte*) formam complexos de esfera externa; (iv) a superfície é caracterizada por três camadas.

De acordo com HOLH (1980), as equações para reações de complexação que formam complexos de esfera interna são descritas pelo Modelo de Capacitância Constante enquanto para se formar os complexos de esfera externa se faz necessário:



2.4 Isotermas de adsorção

A análise de isotermas é uma poderosa ferramenta matemática com habilidade de descrever de maneira quantitativa, por exemplo, a adsorção de solutos por sólidos e avaliar a remoção de cátions pesados em solução.

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (SILVA, 2006).

Os processos de adsorção foram primeiramente observados em sólidos porosos que tinham a capacidade de captar seletivamente grandes quantidades de gás em seus vazios. Conforme a quantidade de adsorbato presente no gás, existirá a quantidade definida de adsorbato presente na fase adsorvida. Isto ocorre quando se atinge o equilíbrio.

Essas relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos que se correlacionam matematicamente como quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante.

Alguns exemplos dessas isotermas são as de Langmuir e as de Freundlich, que são bastante utilizadas. Essas isotermas:

- a) descrevem o equilíbrio entre as fases sorvida e a dessorvida;
- b) apresentam um gráfico da concentração da espécie sorvida em função da espécie dessorvida;
- c) sua forma é consistente com o mecanismo de sorção;

2.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi proposta em 1916, por Irving Langmuir, desenvolvida para descrever a adsorção, em monocamadas, de um gás sobre uma superfície sólida e homogênea, sob uma dada temperatura, livre de interações das moléculas sorvidas, onde a adsorção torna-se máxima quando uma camada molecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

A equação característica da isoterma de Langmuir é:

$$Q_e = q_m \cdot b \cdot K \cdot (1 + b \cdot K)^{-1} \quad (9)$$

Onde:

Q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em (mg/g);

q_m = constante de capacidade máxima de adsorção, expressa em (mg/g);

b = constante de energia de adsorção, expressa em (L/mg);

K = concentração do cátion em equilíbrio, expressa em (mg/L).

Seus coeficientes consideram somente a ocorrência do fenômeno de adsorção; portanto, deve-se considerar na interpretação dos resultados que não somente a adsorção, mas também a precipitação pode estar ocorrendo (PIERANGELI, 2007).

2.4.2 Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich ocorre sobre uma superfície heterogênea, assume a existência de multicamadas, redução exponencial da energia de adsorção à medida que o adsorvato cobre a superfície.

A equação para isoterma de Freundlich é dada por:

$$Q_s = K_F \cdot C^n \quad (10)$$

Onde;

Q_s = quantidade adsorvida pelo equilíbrio, expressa em (mg/g);

K_F = constante da capacidade de adsorção, expressa em (mg/g);

C = concentração no equilíbrio, expressa em (L/mg);

n = constante de intensidade de adsorção. ($n > 1$, adsorção favorável)

2.4.3 Linearização das equações de adsorção

A equação de Langmuir (9) é a seguinte:

$$Q_e = q_m \cdot b \cdot K \cdot (1 + b \cdot K)^{-1} \quad (9)$$

onde b indica a energia de ligação e q_m é a capacidade máxima de adsorção do íon (CMAI).

Invertendo os termos da equação:

$$(1/Q_e) = (1/K q_m b) + 1/K \quad (9.1)$$

Multiplicando a equação (9.1) por K , tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir

$$(K/Q_e) = (1/b q_m) + K/q_m \quad (9.2)$$

Considerando K/Q_e como variável dependente e K como variável independente, obtêm-se os valores de q_m e b , onde $(1/b \cdot q_m)$ é o coeficiente linear e $(1/q_m)$ é o coeficiente angular da reta.

A equação de Freundlich (10), aplicando propriedades logarítmicas, verifica-se:

$$\log Q_F = \log K_F + n \log C \quad (10.1)$$

Fazendo-se o gráfico de $\log Q_F$ versus $\log C$, obtêm-se os valores de K_F e n , onde $\log K_F$ é o coeficiente linear e n é o coeficiente angular da reta.

2.5 Troca iônica

Com relação às superfícies de cargas permanentes, modelos de adsorção eletrostática reversível são denominados íons trocáveis.

A troca dos íons de uma superfície adsorvente entre os contidos na solução obedece uma ordem de preferência, expressa pela seletividade.

2.6 Energia Livre de Gibbs

A adsorção é um fenômeno físico espontâneo, ocorrendo uma diminuição da energia livre superficial ($\Delta G < 0$). Considerando que a molécula (ou íon) adsorvida possui menor liberdade rotacional que a mesma na fase fluida, a mudança de entropia na adsorção (S) é necessariamente negativa, de maneira que

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (11)$$

apresenta um processo exotérmico ($\Delta H < 0$).

Onde “ ΔG ” corresponde à energia livre de Gibbs; “ ΔH ” é a entalpia; “ T ” a temperatura e “ ΔS ” a entropia

Do ponto de vista termodinâmico, a variação de energia livre vinculada ao processo de adsorção ($\Delta G_{\text{ADSORÇÃO}}$) é escrita como a soma de dois termos:

$$\Delta G_{\text{ADSORÇÃO}} = \Delta G_{\text{INTRÍNSECA}} + \Delta G_{\text{COULOMBIANA}} \quad (12)$$

Sendo que:

$$- \Delta G_{\text{ADSORÇÃO}} = - 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \log K_{\text{APARENTE}} \quad (12.1)$$

onde K_{APARENTE} é a constante aparente da reação, escrita em concentrações;

$$- \Delta G_{\text{INTRÍNSECA}} = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \log K_{\text{INTRINSICO}} \quad (12.2)$$

onde $\Delta G_{\text{INTRÍNSECA}}$ corresponde ao termo de interação química, independente da carga de superfície, termo válido para uma superfície não carregada, que representa o estado hipotético padrão para as espécies de superfície.

$\Delta G_{\text{COULOMBIANA}}$ representa o trabalho necessário para conduzir um íon desde o centro da superfície até o limite do potencial elétrico Ψ_0 e esse termo eletrostático (coulombiano) é quantitativamente descrito pela equação 12.3:

$$\Delta G_{\text{COULOMBIANA}} = F \cdot \Psi_0 \cdot z \quad (12.3)$$

Sendo “F” a constante de Faraday ($F = 96.485 \text{ C/mol}$); “ Ψ_0 ” o potencial da superfície (medido em volt) e “z” a carga do íon.

Relacionando as equações de (12) à (12.3), verifica-se:

$$\log K_{\text{ADSORÇÃO}} = \log K_{\text{INTRINSICO}} - [(F \cdot \Psi_0 \cdot z) / (R \cdot T \cdot \ln 10)] \quad (12.4)$$

Observação: $\log K_{\text{adsorção}} = \log K_{\text{aparente}}$

Com a isoterma de Langmuir é possível determinar de forma quantitativa a adsorção de íons presentes na estrutura de uma matriz dada e obter a constante “b” (Eq. 9 – Isoterma de Langmuir) relacionada com a energia livre de Gibbs e ter a possibilidade de examinar a espontaneidade da reação de adsorção.

$$\Delta_{\text{int}} G = - R T \ln b \quad (13)$$

Onde “R” é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}$) e “T” é a temperatura em escala absoluta.

Todavia, a energia livre de Gibbs intrínseca também é descrita em termos da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS):

$$\Delta_{\text{int}} G = \Delta_{\text{int}} H - T \cdot \Delta_{\text{int}} S \quad (14)$$

Utilizando-se de álgebra simples, relaciona-se a equação (11) com a equação (13) e verifica-se a nova igualdade:

$$\ln b = [(\Delta_{\text{int}} H - \Delta_{\text{int}} S) / R] T^{-1} \quad (13.1)$$

A constante de equilíbrio (K) também pode ser associada à Eq. 13, onde executando álgebra simples (aplicar exponencial nos dois lados da equação), constata que:

$$K = \exp[-\Delta G / (R.T)] \quad (13.2)$$

Atribuindo, ainda, uma análise matemática, no que tange uma função exponencial, e correlacionando as equações 11 e 13.2, verifica-se:

$$K = \exp [(-\Delta G) / (R.T)] = \exp [- (\Delta H - T.\Delta S) / (R.T)]$$

$$K = \exp \{[- \Delta H/(R.T)] + (\Delta S/R)\}$$

$$K = \exp [- \Delta H/(R.T)] \cdot \exp (\Delta S/R) \quad (13.3)$$

Nota-se que o termo $\exp (\Delta S/R)$ é independente da temperatura (T). O termo $\exp [- \Delta H/(R.T)]$ aumenta com o aumento da temperatura se ΔH for positiva e diminui se for negativa. Portanto, a constante de equilíbrio de uma reação endotérmica (ΔH positiva) aumenta se a temperatura for aumentada e, de forma análoga, a constante de equilíbrio de uma reação exotérmica (ΔH negativa), diminuirá se a temperatura for aumentada.

3. Elementos Terras Raras

Os Elementos Terras Raras (ETR) consistem em quatorze elementos da tabela periódica, do bloco f, iniciando no lantânio ($_{57}\text{La}$) e findando no lutécio ($_{71}\text{Lu}$), sendo que os elementos que vão do cério ($_{58}\text{Ce}$) ao $_{71}\text{Lu}$ são tratados por série dos lantanídeos, devido à semelhança a química do lantânio. Ainda em relação ao bloco f, os elementos químicos da segunda série, que estão compreendidos entre os números atômicos $Z = 90$ e $Z = 103$, são tratados por série dos actinídeos, incluindo-se o actiníio ($_{89}\text{Ac}$).

A tabela abaixo apresenta as duas séries de elementos químicos supra citadas com as suas respectivas configurações eletrônicas:

Tabela 4: Distribuição eletrônica dos lantanídeos e dos actinídeos.

Lantanídeos		Actinídeos	
Elemento	Camada de Valência	Elemento	Camada de Valência
	M°		M°
La	$4f^0 5d^1 6s^2$	Ac	$5f^0 6d^1 7s^2$
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	Th	$5f^0 6d^2 7s^2$
Pr	$4f^3 5d^0 6s^2$	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$
Nd	$4f^4 5d^0 6s^2$	U	$5f^3 6d^1 7s^2$
Pm	$4f^5 5d^0 6s^2$	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$
Sm	$4f^6 5d^0 6s^2$	Pu	$5f^6 6d^0 7s^2$
Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	Am	$5f^7 6d^0 7s^2$
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$
Tb	$4f^9 5d^0 6s^2$	Bk	$5f^8 6d^1 7s^2$
Dy	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	Cf	$5f^{10} 6d^0 7s^2$
Ho	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	Es	$5f^{11} 6d^0 7s^2$
Er	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	Fm	$5f^{12} 6d^0 7s^2$
Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	Md	$5f^{13} 6d^0 7s^2$
Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	No	$5f^{14} 6d^0 7s^2$
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	Lw	$5f^{14} 6d^1 7s^2$

Observação: Camada de valência para Xenônio $[\text{Xe}] = 4f^x 5d^y 6s^z 6p^0$.
(Modificada de JONES, 2002 – pág. 31)

Os orbitais “4f” na série dos lantanídeos estão situados no interior dos orbitais e não participam das ligações químicas (EDELSTEIN, 1995). O comportamento da coordenação dos ETR é interessante em função de algumas características (CHOPPIN, 1997):

- a) a densidade de carga dos cátions é relativamente alta ;
- b) a natureza das ligações é fortemente eletrostática;
- c) variedade de números de coordenação atingidos em diferentes complexos

Conforme verificado na tabela 4, os ETR têm como característica comum o preenchimento do subnível interno “4f” à medida que o número atômico varia de 57 a 71, constituindo, portanto, um grupo de elementos de transição interna, já que o orbital “4f” é preenchido de maneira gradativa, enquanto a configuração externa permanece sensivelmente inalterada nos subníveis $6s^2$ ou $5d^1, 6s^2$ (BRANDÃO, 1994).

Geralmente ocorre uma subdivisão entre os ETR, a saber: os leves (ETRL) e os pesados (ETRP), onde os ETRL estão compreendidos entre o La e o Eu e os ETRP, entre o Gd e o Lu. Os ETRP apresentam tendência em formar complexos solúveis, de maneira que a precipitação do Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu se torna progressivamente menos completa.

BRANDÃO (1994) mostrou uma classificação dos ETR em função da solubilidade, classificando-os por grupos e pela solubilidade:

Quadro 1: Sub-classificação dos ETR quanto à solubilidade

GRUPO DO CÉRIO	GRUPO DO TÉRBIO	GRUPO DO ÍTRIO
La	Eu	Dy
Ce	Gd	Ho
Pr	Tb	Er
Nd		Tm
Sm		Yb
		Lu
		Y
INSOLÚVEIS	POUCO SOLÚVEIS	SOLÚVEIS

A contração dos lantanídeos é decorrente do preenchimento do antepenúltimo nível pelo elétron diferenciador com o aumento do raio atômico, promovendo uma redução do raio iônico. (FORMOSO, NARDI e HARTMANN, 1989).

3.1 Os lantanídeos trivalentes (Ln^{III})

Com exceção do cério(IV) e Eu(II), todos os lantanídeos ocorrem na natureza como espécie Ln(III).

A figura 10 apresenta as valências dos lantanídeos e dos actinídeos

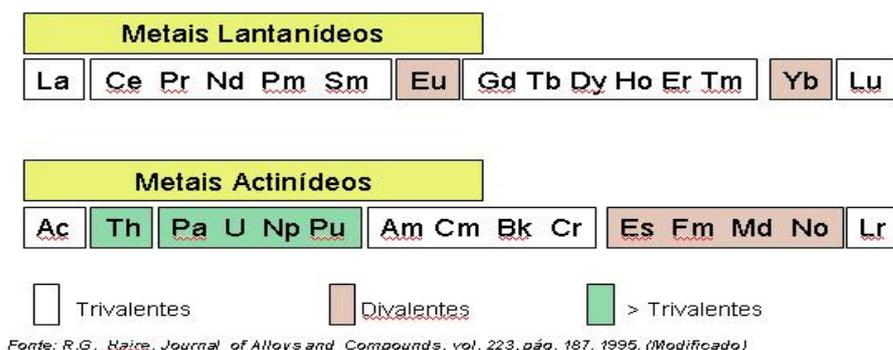


Figura 10: valência entre os lantanídeos e os actinídeos.

Os ETR têm recebido grande atenção sobre as últimas décadas porque seu comportamento químico permite ser usado como traçador de uma variedade de processos geoquímicos (BROOKINS, 1989).

Avaliando os raios iônicos dos ETR (*ver tabela 5*), esses são comparáveis aos do Ca²⁺ e Na⁺; são superiores ao do Si⁴⁺, Al³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺, de maneira que os ETR têm tendência a ocorrerem em posições interfoliares, podem ser adsorvidos e com isso substituir íons alcalinos e alcalino-terrosos, que são íons de grande raio (FORMOSO, NARDI e HARTMANN, 1989).

Tabela 5: ETR, Z, raio iônico (Å) e valência.

ELEMENTO	SÍMBOLO	RAIO IÔNICO	VALÊNCIA
Lantânio	La	1,032	+3
Cério	Ce	1,01	+3
		0,87	+4
Praseodímio	Pr	0,99	+3
Neodímio	Nd	0,983	+3
Promécio	Pm		
Samário	Sm	0,958	+3
Európio	Eu	1,17	+3
		0,947	+2
Gadolínio	Gd	0,938	+3
Térbio	Tb	0,923	+3
Disprósio	Dy	0,912	+3
Holmio	Ho	0,901	+3

Érbio	Er	0,89	+3
Túlio	Tm	0,88	+3
Itérbio	Yb	0,868	+3
Lutécio	Lu	0,861	+3

As anomalias de “Ce” e de “Eu” podem ser definidas pela razão do teor do ETR normalizado pelo teor do ETR obtido por interpolação linear entre seus “vizinhos conjugados”, ou seja, no caso do “Ce”, usa-se a interpolação linear entre o La e o Nd, e para o caso do “Eu”, usa-se o Sm e o Gd.

O comportamento de coordenação dos lantanídeos é interessante por causa da densidade de carga relativamente elevada dos cátions, da natureza fortemente eletrostática de sua ligação, e da variedade de números de coordenação alcançada em diferentes complexos (CHOPPIN, 1997). A estabilidade dos complexos aumenta com a carga do cátion e na ocorrência de carga igual, a estabilidade irá aumentar em função da redução do raio, o que permite concluir, *a priori*, que os “ETR pesados” formam complexos mais estáveis que os “ETR leves”, em decorrência da contração dos lantanídeos.

Os cátions dos lantanídeos comportam-se como ácidos duros de Lewis e ligam-se fortemente às bases duras (altamente eletronegativas), tais como o oxigênio e o flúor, de maneira a formar complexos como, por exemplo, F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} e OH^- , assim explicando sua elevada afinidade pela água (WOOD, 1990). Como exemplo, a distribuição das espécies dos carbonatos em função do pH é ilustrada na figura 11.

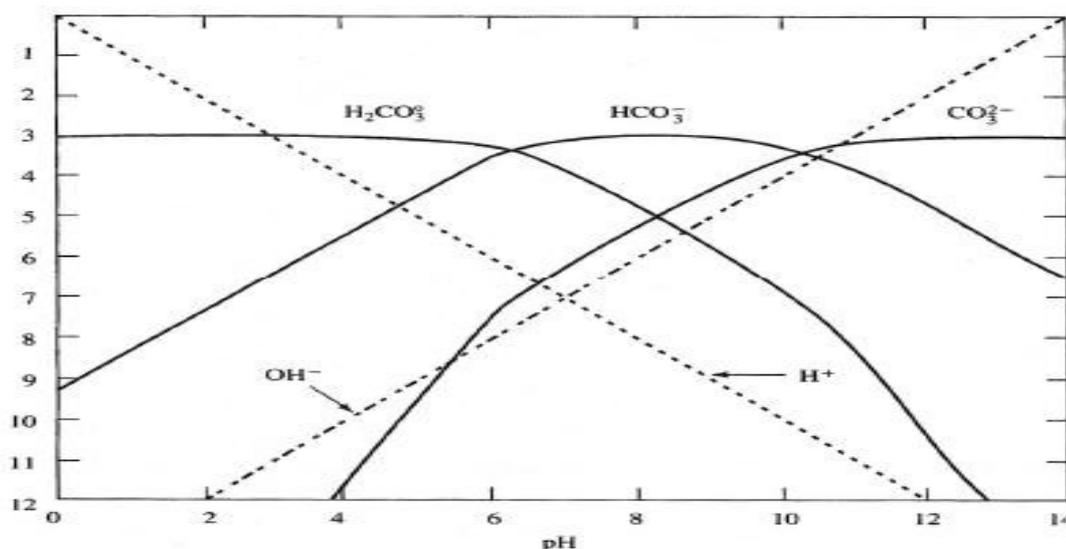


Figura 11: Controle dos carbonatos em solução

Nas últimas décadas, diversos trabalhos sobre o comportamento dos elementos terras raras em diversas águas naturais (águas subterrâneas, águas de rios, águas de chuva e oceanos, por exemplo) têm sido realizados para tentar entender as mudanças que ocorrem com esses elementos metálicos.

O interesse na termodinâmica dos ETR em águas naturais é entender as mudanças que ocorrem com esses elementos quando são submetidos às variações de pH, pressão, temperatura e força iônica, por exemplo, uma vez que o comportamento geoquímico é fortemente influenciado pelas soluções químicas. (BYRNE and LI, 1995)

Outros interesses envolvem evidências da mobilidade dos ETR em processos geológicos, como formação hidrotermal de minérios e metamorfismo, além de serem utilizados como análogos dos actínídeos trivalentes (raios iônicos similares e mesma valência), dado seu comportamento em soluções aquosas visando ao estudo na segurança de depositórios de rejeitos radioativos.(CHOPPIN, 1986; WOOD, 1990).

A geoquímica que trata deste comportamento se refere às especiações dos ETR e a formação de seus complexos, orgânicos e inorgânicos, em função da termodinâmica que governa tais eventos, considerando a interação iônica, a temperatura, o Eh e o pH.

Em termos da composição das águas subterrâneas, uma pequena fração de solutos está presente em concentrações maiores que 5mg/l (bicarbonato, cálcio, cloreto, sulfato, magnésio e sódio, por exemplo), são chamados elementos maiores, e os solutos em concentrações entre 0,01 a 10mg/l, os constituintes menores (boro,carbonato, fluoreto, ferro, nitrato, potássio e estrôncio, por exemplo), além dos elementos traços, com concentrações menores do que 0,01mg/l. (KEHEW, 2001)

A solubilidade dos ETR em sistemas hidrotermais é geralmente dominado por complexos carbonatos e fluoretos, embora em baixo pH os complexos de sulfatos e cloretos podem ser importantes (LEWIS, 1998).

Estudos realizados em formação de complexos dos ETR mostram que ligantes como Cl^- , F^- , OH^- , CO_3^{2-} , entre outros (nitratos e sulfatos, por exemplo) são potencialmente importantes em sistemas naturais.

O valor do pH é a característica mais significante nas águas subterrâneas que contribui para a variação na concentração dos ETR. Águas subterrâneas e águas dos rios não exibem padrões uniformes dos ETR (POURRET et all., 2007). A figura 12 ilustra de forma qualitativa a relação do pH com o meio.

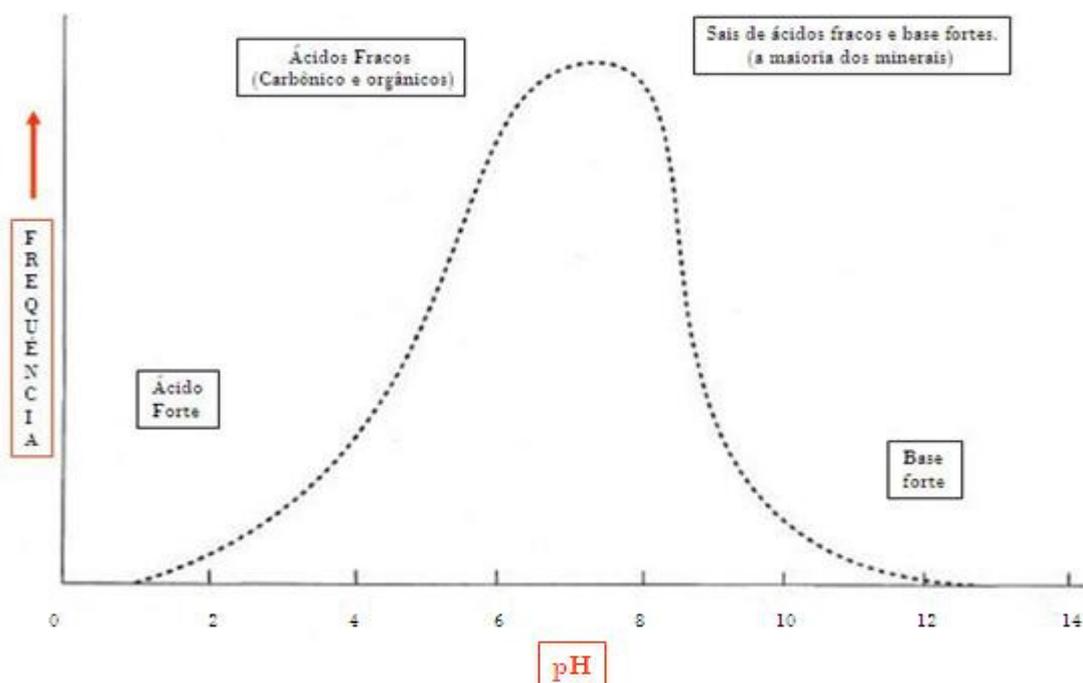


Figura 12: Ácidos e bases em relação ao pH.

As interações químicas desenvolvem-se a partir da Termodinâmica. A atividade e a concentração são as grandezas químicas inicialmente envolvidas. A formação de complexos aquosos na solubilidade dos ETR em fluidos, sob determinadas condições geológicas, pode ser quantitativamente calculada, uma vez de posse de dados termodinâmicos.

Medidas experimentais para as constantes de associação na formação de complexos inorgânicos dos ETR são apresentadas na literatura para uma vasta gama de ligantes à temperatura ambiente (25°C) e à pressão atmosférica.

A especiação dos ETR pode ser modelada usando interação iônica que por sua vez, necessita de constantes de estabilidade confiáveis, como função de temperatura e força iônica. A formação de complexos dos ETR trivalente (Ln^{3+}) com diversos ligantes inorgânicos (X) pode ser expressa por: $\text{Ln}^{3+} + m\text{X}^{n-} \leftrightarrow \text{LnX}_m^{3-mn}$. (LUO and MILLERO, 2004)

São exemplos de alguns complexos formados em solução: (ligantes inorgânicos) LnX_2^+ (X = F, Cl, Br, I); LnX_2^+ (X = Cl, Br); LnClO_4^{2+} ; LnNO_3^{2+} ; ; $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^+$; $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$; $\text{Ln}(\text{P}_2\text{O}_7)^{(3-4n)+}$ (n=1, 2); $\text{Ln}(\text{SO}_4)^+$; $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^+$.

Cálculos de especiação que representam ambientes subterrâneos indicam uma forte dependência na especiação entre o número atômico do ETR e o pH associado, por exemplo, LEE e BYRNE (1992) constataram que no pH entre 7 e 9, os complexos ETR pesados (ETRP), como o $\text{M}.\text{PO}_4^0$, pode estar mais presente que o MCO_3^+ e $\text{M}(\text{CO}_3)_2^-$; para os

ETR leves (ETRL) em $\text{pH} \leq 9$, as concentrações de complexos MCO_3^+ podem exceder as concentrações de complexos MPO_4^0 e, num grupo de $\text{pH} \leq 6$, concentrações de M^{3+} excedem as concentrações dos íons complexos. ($M = \text{cátion de um ETR trivalente}$).

O gráfico abaixo ilustra a predominância das espécies complexas dos ETR com carbonatos.

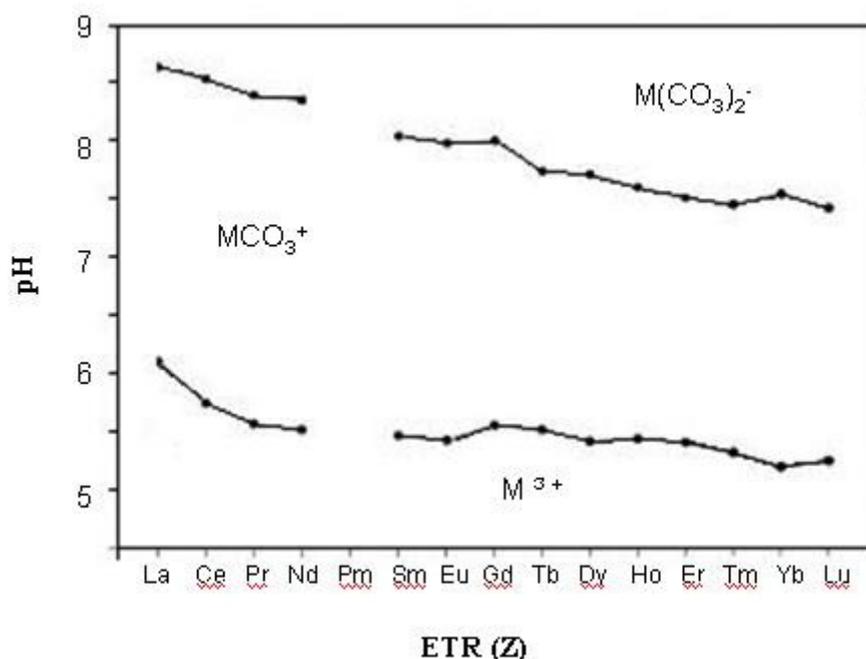


Gráfico: diagrama de predominância de complexos ETR em relação ao pH

LEE e BYRNE (1992) usaram complexos de fosfatos, complexos de carbonatos e os ETR hidrolisados em águas subterrâneas em seus experimentos, verificando que os complexos de fosfatos exibem um baixo papel na especiação dos ETR em água do mar, de maneira que, usando 3×10^3 como a razão representativa da concentração iônica de carbonato/fosfato em água do mar ($[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}] \approx 3 \times 10^3$), os cálculos por eles realizados indicam que ($[\text{MCO}_3^+]/[\text{MPO}_4^0] > 100$, e $[\text{CeCO}_3^+]/[\text{CePO}_4^0] \approx 450$).

No que toca a nomenclatura dos complexos, em especial ao papel dos ligantes, na ocorrência do ligante possuir apenas um átomo doador como, por exemplo, Cl^- , esse recebe o nome de ligante *monodentado*, para dois átomos doadores num mesmo ligante, *bidentados* e, acima de dois átomos doadores, recebem o nome de *polidentados*.

3.2 Relação entre os lantanídeos e os actinídeos

As espécies complexas formadas pelos íons dos actinídeos (número atômico 89 - 103) são frequentemente similares às aquelas formadas pelos íons dos lantanídeos. Os actinídeos diferem dos lantanídeos na predominância de estados de oxidação estáveis mais elevados na região Th-Pu (170, 180, 270), mas entre os elementos mais pesados (Am-Lw), o estado tripositivo torna-se mais estável em solução aquosa que nos demais compostos do estado sólido.

O amerício (Am^{III}), ao contrário de seu análogo eletrônico, európio (Eu^{III}), não é redutível ao estado dipositivo (Am^{II}), mas é oxidável no estado tetrapositivo (Am^{IV}).

Assim, a maioria das comparações diretas na química de coordenação envolve o actínio e os actinídeos mais pesados. Assim algumas diferenças são esperadas porque os orbitais 5f estão mais disponíveis para a ligação que os orbitais 4f.

AJA (1998) mostra que os radionuclídeos nos rejeitos radioativos de alto nível incluem elementos do segundo grupo de elementos de transição, como ^{90}Y , ^{91}Y , ^{93}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{106}Rh , os lantanídeos como ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{152}Eu e ^{154}Eu e os actinídeos como ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}U , ^{241}Pu , ^{241}Am e ^{244}Cm . E ainda, os lantanídeos além de serem análogos aos actinídeos trivalentes, são importantes produtos de fissão nuclear.

No trabalho de COPPIN et al. (2002), verifica-se que o coeficiente de partição (K_D) entre os ETR em alguns argilominerais são idênticos, comportamento também verificado para os actinídeos, inclusive (salvo as proporções) nos trabalhos de BEALL et al. (1979) e HASS et al. (1995).

3.3 Efeito Tétrade (*Tetrad effect*)

O fracionamento dos ETR tem sido estudado nas últimas décadas. FIDELIS and SIEKIERSKI (1966) informaram que mudanças no fator de separação (*razão entre os coeficientes de extração de dois ETR adjacentes: D_{Z+1}/D_Z , que por sua vez corresponde à razão das respectivas constantes de estabilidade de complexos, K_{Z+1}/K_Z*) no sistema HEH ϕ P – HCl_{aq}, onde HEH ϕ P corresponde ao ácido 2-etil hexil fenil-fosfônico, mostra algumas regularidades dependentes do número atômico dos lantanídeos e que as regularidades encontradas, subdivisão dos ETR em dois grupos: La-Gd e Gd-Lu, são causadas pela mudança na entropia. Essas regularidades têm, em cada sub-grupo, dois pontos de máximos e dois pontos de mínimos.

PEPPARD, MASON e LEWEY (1969) interpretam o comportamento dos lantanídeos em sistemas de extração líquido-líquido como sendo o efeito da camada semi-preenchida, tendo dois grupos com oito elementos cada e o gadolínio sendo o elemento comum. Executando a relação $\log K_D$, dos cátions trivalente dos Ln, com o respectivo número atômico, ocorre quatro curvas com quatro pontos cada, sendo essas constituídas por: La-Ce-Pr-Nd; Pm-Sm-Eu-Gd; Gd-Tb-Dy-Ho e Er-Tm-Yb-Lu. PEPPARD *et al* (1969) mostram uma analogia para mesma relação com o grupo dos actinídeos, nominando o efeito por tétrade.

A figura 13 ilustra a visualização de PEPPARD, MASON e LEWEY (1969).

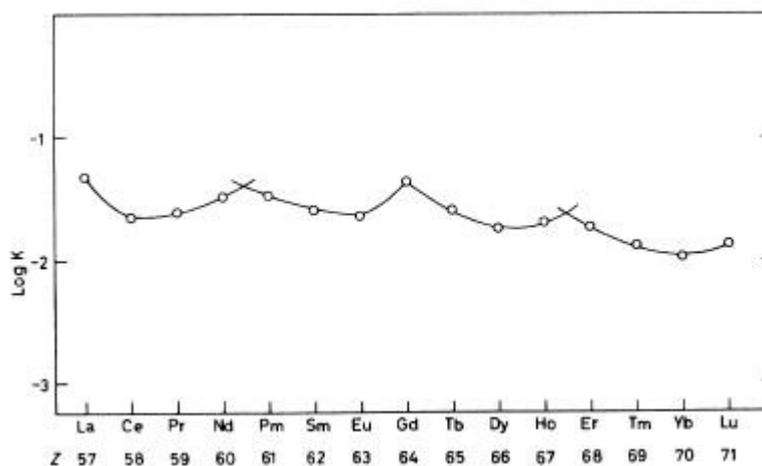


Figura 13: (Efeito tétrade) $\log K$ versus ETR(Z).

No trabalho de SIEKIERSKI (1970) foi apresentado um experimento em uma coluna cromatográfica, usando os ETR e HEH ϕ P como agente de extração, onde os valores da

energia livre padrão de formação dos complexos é associada analiticamente com a mesma grandeza definida por interpolação linear. Como resultado foi verificado uma associação em entre os conjuntos La-Nd, Pm-Gd, Gd-Ho e Er-Lu.

NUGENT (1970) usou fundamentos da mecânica quântica para explicar a ocorrência do efeito tétrade. Segundo Nugent, o efeito ocorre principalmente pela energia de repulsão inter-eletrônica de um elétron “q” em cada configuração eletrônica $4f^q$ (lantanídeos) e $5f^q$ (actinídeos), podendo ser descritos por *Parâmetros de Racah* (intensidade de absorção em função do comprimento de onda) E^1 e E^3 da repulsão inter-eletrônica e também pela dependência dos coeficientes desses parâmetros pelos números quânticos secundário (L) e spin (S) em estado eletrônico básico para cada íon Ln(III) e An(III).

MASUDA *et al.* (1987) chamaram de tipos W e M as duas possíveis ocorrências de efeito tétrade na natureza, sendo o efeito tétrade do tipo W observado em águas naturais e materiais relacionados, sugerindo que o efeito tétrade do tipo M pode ser observado provavelmente em sólidos que permanecem após lixiviação no meio aquoso.

Para MCLENNAN (1994), o efeito tétrade resulta do aumento da estabilidade no preenchimento completo, três quartos do preenchimento, metade do preenchimento e um quarto do preenchimento da camada eletrônica 4f, sendo interpretado em termos da teoria de energia de pareamento do spin, onde pode-se associar um “refinamento” da Regra de Hund, no que tange à distribuição eletrônica.

MINAMI e MASUDA (1998) relacionam o número de coordenação (CN) ao efeito tétrade. Eles verificaram que o efeito tétrade no raio iônico dos Ln^{3+} com CN=6 é maior do que o ocorrido com CN=8, sendo explicado pela configuração eletrônica dos elétrons 4f e suas interações com os ligantes. Concluem que a repulsão inter-eletrônica dos elétrons 4f relatados para o efeito tétrade é provavelmente estabelecida pelo estado de coordenação dos compostos Ln e a intensidade da união Ln^{3+} - ligantes.

4. Experimento

Objetivamente este experimento consiste na avaliação da capacidade de sorção dos ETR por uma amostra de rocha basáltica em função do pH e da força iônica. Utilizam-se colunas para realizar os testes de percolação e *Batch Test* (também tratado na literatura brasileira por *batelada*).

Na coluna de *Batch Test*, não há fluxo, a mesma é preenchida com os reagentes e solução e aguarda-se a reação acontecer. A fração sorvida é determinada pela diferença entre as concentrações inicial e final. Já em uma coluna (ou reator) de fluxo contínuo, essa é continuamente suprida com a alimentação ao mesmo tempo em que igual volume é descarregado, garantindo o mesmo nível dentro da coluna, logo a composição da corrente efluente é idêntica aquela que permanece dentro da coluna.

No experimento de percolação, a solução envolvida é infiltrada por entre a amostra de rocha basáltica depositada na coluna, sendo a solução analisada antes e depois da percolação. Os dados do experimento são apresentados nas tabelas 6 e 7:

Tabela 6: Descrição dos parâmetros físicos das colunas.

Massa do Basalto	1,377	g
Densidade do Basalto	2,9	g/cm ³
Tamanho da Coluna	17,9	cm
Diâmetro Interno	0,24	cm
Volume total	0,809776922	cm ³
Volume do Basalto	0,474827586	cm ³
Volume de água	0,334949336	cm ³
Porosidade	41,3631615	%
Densidade da coluna a seco	1,700468317	g/cm ³
Vazão (Q)	0,736	ml/min

Tabela 7: Massa envolvida no experimento

Massa da amostra:	(g)
coluna vazia	4,549
coluna cheia	5,925
Basalto	1,376

O experimento foi realizado no *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie da Université Paul-Sabatier*, em Toulouse, na França. A solução foi analisada por ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer – *(ICP-MS) Quadripolaire, 7500 CE, Agilent Technologies*) na própria instituição.

4.1 Técnica experimental

As condições de trabalho foram fixadas em temperatura ambiente ($T=25^{\circ}\text{C}$) e pressão atmosférica. Cada sequência do experimento foi realizada com uma solução contendo uma concentração inicial de 100 ppb de ETR, com eletrólitos de cloreto de sódio para ajustar a força iônica da solução em $I_1=0,025\text{ mol/L}$ e $I_2=0,500\text{ mol/L}$, classificadas no experimento como baixa e alta força iônica, respectivamente. A escala de pH situa-se na faixa de 2,7 a 7,9. E a amostra de rocha basáltica foi moída com granulometria de 80 mesh (0,18mm).

Para avaliar a capacidade de sorção dos reatores envolvidos no experimento, realizou um ensaio “em branco”, com interesse em quantificar a adsorção nas paredes internas das colunas. Durante quatro dias, controlou-se a o pH nas duas forças iônicas.

As soluções foram diluídas e acidificadas com ácido nítrico (2%) e, em seguida, analisadas por ICP-MS, onde foi usado “Re” e “In” como padrão interno para corrigir uma eventual instabilidade instrumental.

No *Batch Test*, o controle de pH foi realizado durante dois dias de experimentos e o mesmo é apresentado na tabela 8:

Tabela 8: Controle do pH

Set	Controle do pH após adição da solução com ETR	
	0,025 M (Serie 2)	
	15/7	19/7
1	5,03	5,61
2	2,73	2,7
3	4,35	4,67
4	7,28	7,76
5	6,54	6,86
Set	0,5 M (Serie 1)	
	15/7	19/7
1	4,7	5,4
2	2,63	2,67
3	4,12	4,42
4	7,19	7,49
5	6,31	6,54

4.2 Análise de difração de raios X

O equipamento utilizado é um Difratorômetro de Raios-X da marca SIEMENS-BRUKER-AXS, Modelo D5000, ano 1992, fabricado na Alemanha, com goniômetro θ - 2θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA.

A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada tipo de análise é a seguinte:

Amostra do Pó: 1 segundo para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $72^\circ 2\theta$.

Amostra Orientada Natural: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$.

Amostra Orientada Glicolada: 3 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$.

Amostra Orientada Calcinada: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$.

As configurações especiais utilizadas nas análises:

Fenda mecânica de 0,2 mm

Fenda Divergente de 1°

Fenda Antidivergente de 1°

Monocromador de grafite.

As amostras de basalto foram preparadas de acordo com o protocolo do Laboratório de Difratorometria de Raios-X, do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, pertencente ao Instituto de Geociências da UFRGS.

A rocha basáltica foi moída e em seguida é colocada em recipiente para ser desagregada pelo agitador orbital por 24h, onde a amostra recebe água bideionizada.

Visualmente, verifica-se a ocorrência de floculação, e em caso negativo, adiciona-se um floculante e a amostra ainda passa pelo ultrassom. Em seguida, é colocada para ser centrifugada. Após essa etapa, aguarda-se um período para decantação (16h), logo após, ocorre a pipetagem e deposição em lâminas, que após a secagem natural serão levadas ao difratômetro para análise. As análises foram realizadas natural, calcinada a 540°C e glicolada.

Essa amostra de rocha basáltica é proveniente da região sul da Bacia do Paraná, localizada no Estado do Rio Grande do Sul (*Mapa no anexo 1*). Para identificar a composição mineralógica da amostra foi realizada difração de raios X. A composição química de óxidos e dos elementos traços da amostra de rocha basáltica são apresentadas nas tabelas 9 e 10:

Tabela 9: composição química de óxidos da rocha basáltica

Óxidos	Percentual
SiO ₂	49,61
Al ₂ O ₃	12,49
Fe ₂ O ₃	15,34
MnO	0,21
MgO	4,10
CaO	8,19
Na ₂ O	2,64
K ₂ O	1,67
TiO ₂	3,62
P ₂ O ₅	0,58
LOI	1,68
Total	100,13

Tabela 10: concentração (ppm) dos elementos traços presentes

Elemento	Ba	V	Sr	Zr	Y	Sc
Concentração (ppm)	500	430	416	243	38	32

As figuras 14 e 15 apresentam os difratogramas obtidos para a rocha basáltica. Pelo difratograma de “Pó Total” (fig.15), verifica-se a presença de plagioclásio, clinopiroxênio, argilomineral [saponita] e carbonato [ankerita [Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂]].

Figura 14: Difratoograma de rocha basáltica (natural, calcinada e glicolada) – Todos sobrepostos..

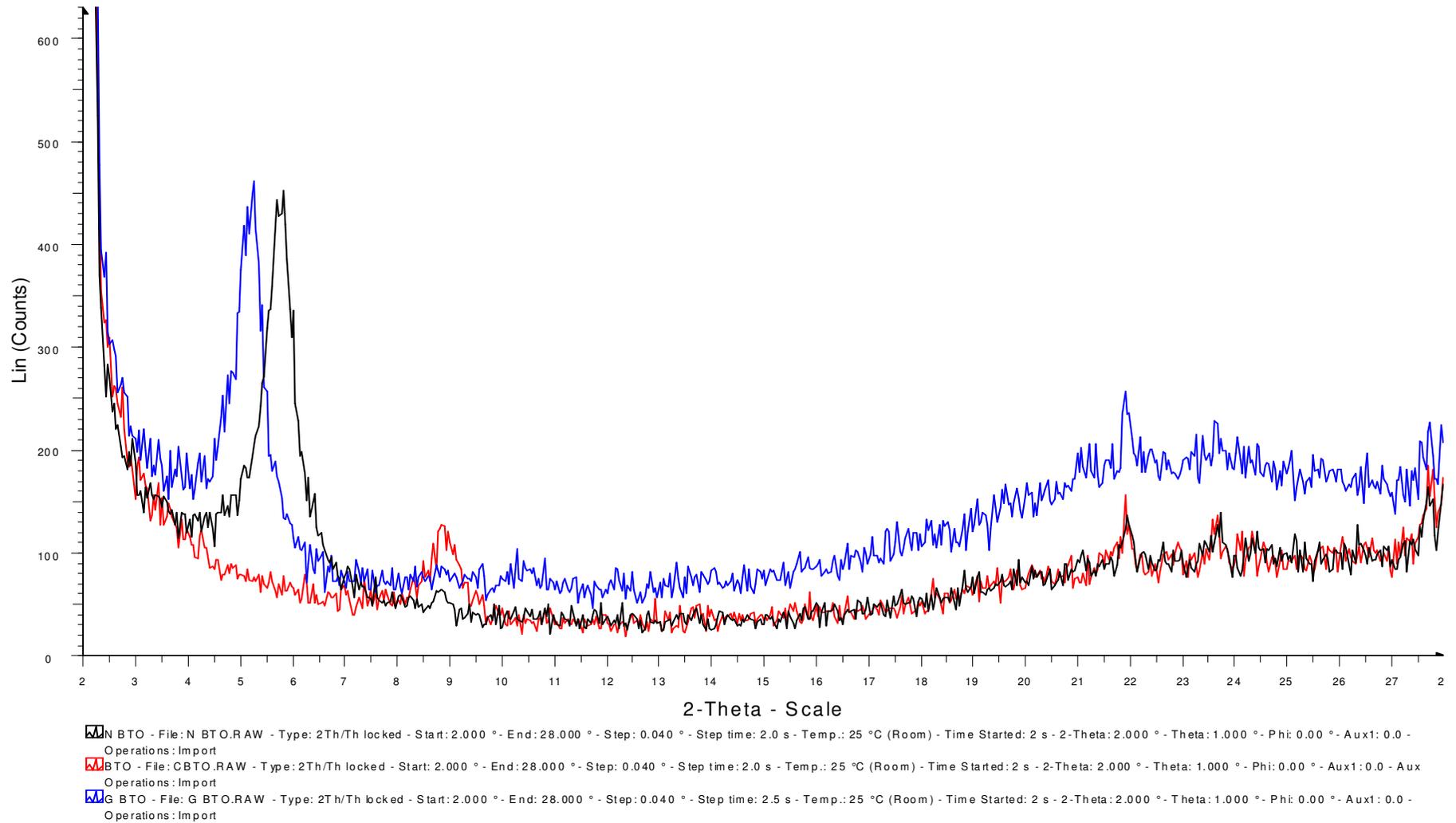
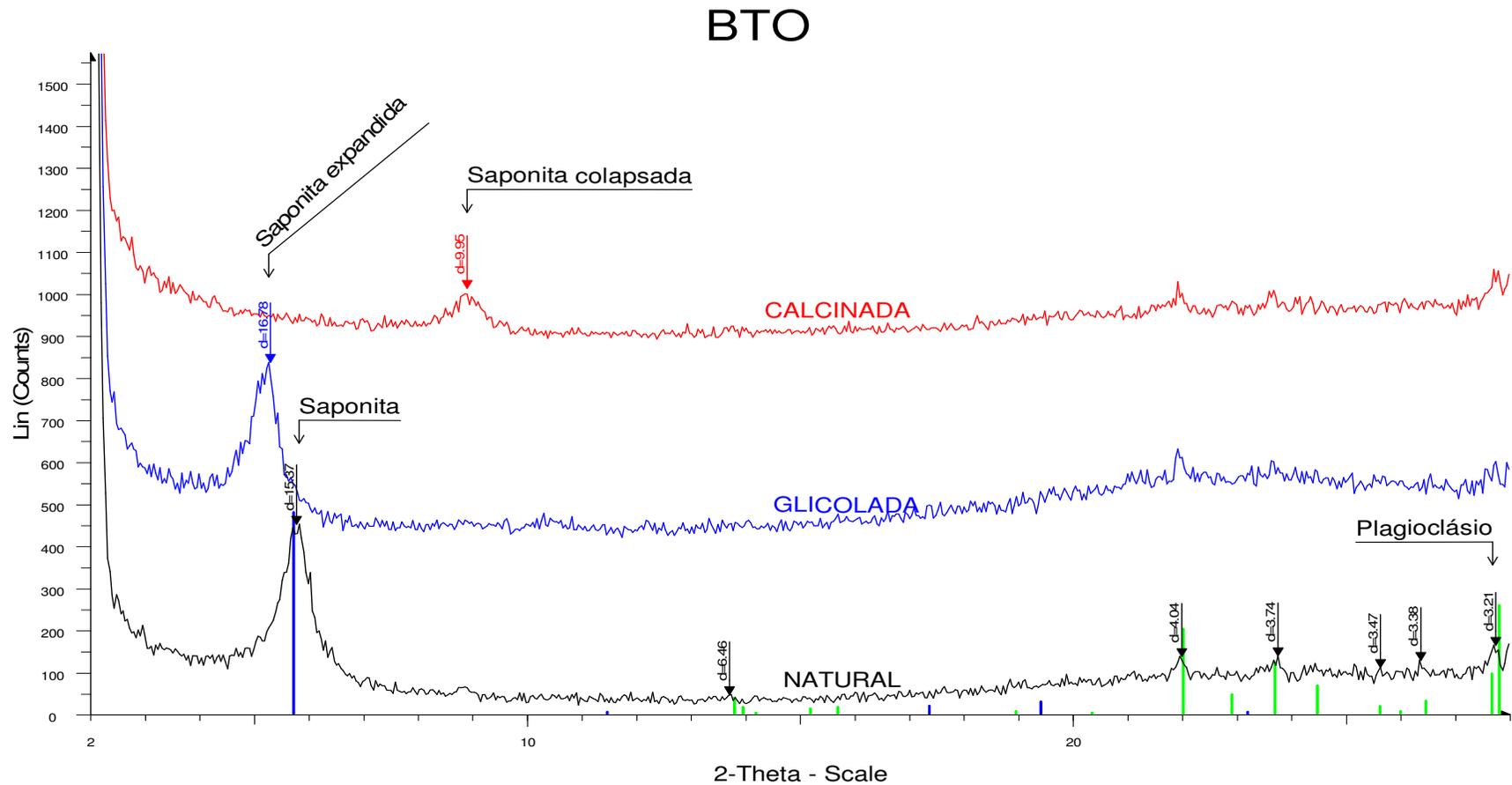
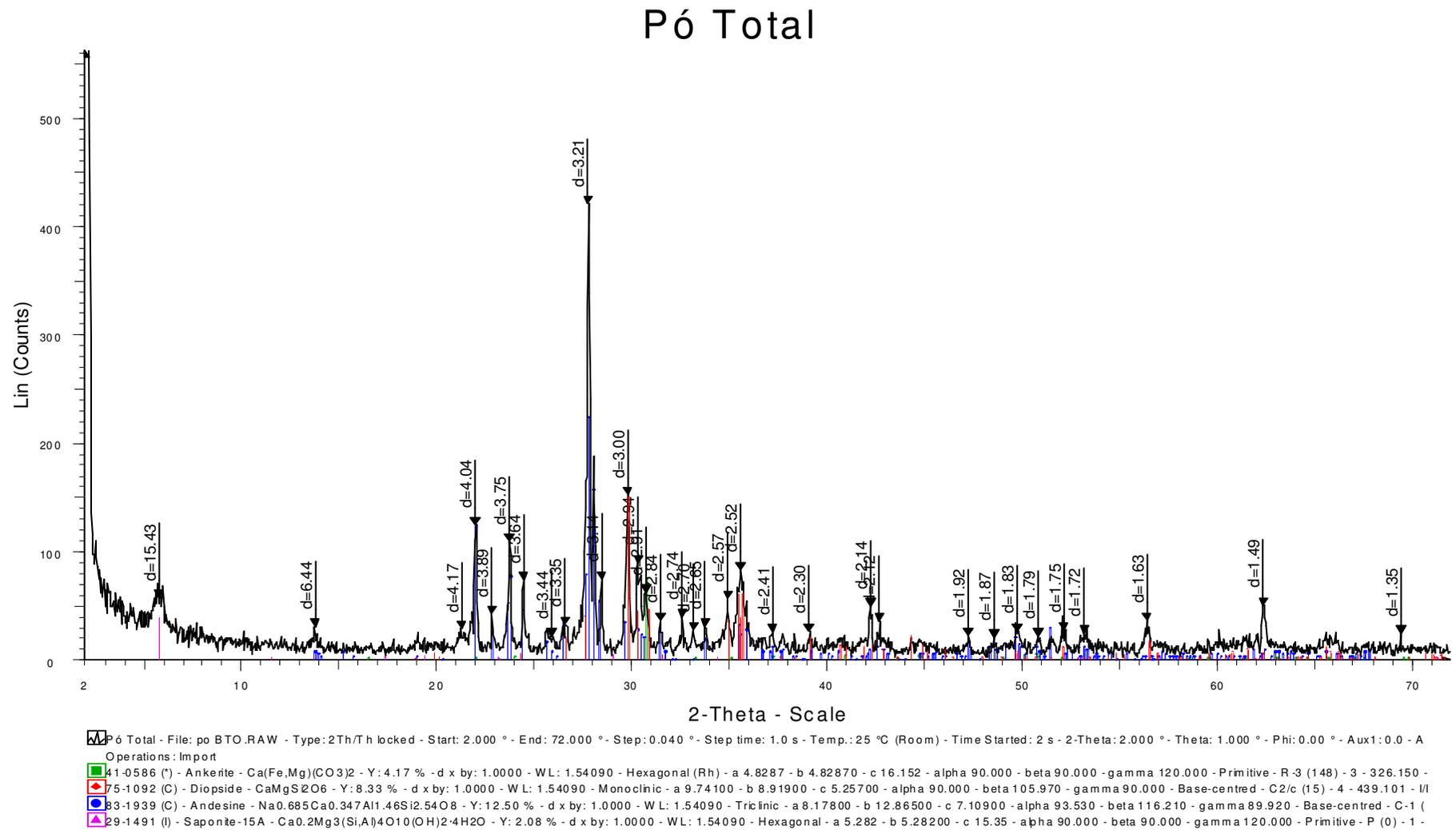


Figura 15: Difratograma de rocha basáltica (natural, calcinada e glicolada) – Separados.



■ BTO - File: CBTO.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.00 ° - End: 28.00 ° - Step: 0.04 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.00 ° - Theta: 1.00 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Au
 Operations: Y Scale Add 875 | Import
■ G BTO - File: G BTO.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.00 ° - End: 28.00 ° - Step: 0.04 ° - Step time: 2.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.00 ° - Theta: 1.00 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0
 Operations: Y Scale Add 375 | Import
■ N BTO - File: N BTO.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.00 ° - End: 28.00 ° - Step: 0.04 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.00 ° - Theta: 1.00 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0
 Operations: Import
■ 00-029-1491 (I) - Saponite-15A - $\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Y: 9.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal -
■ 01-071-1150 (C) - Albite high - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ - Y: 5.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic - I/lc PDF 0.6 -

Figura 16: Difratograma de pó total da rocha basáltica.



5 Resultados

Os gráficos 1 e 2, a seguir, apresentam as respectivas concentrações, em ppb, dos ETR, submetidos às duas forças iônicas em função do pH, no *Batch Test*, sem a presença do basalto.

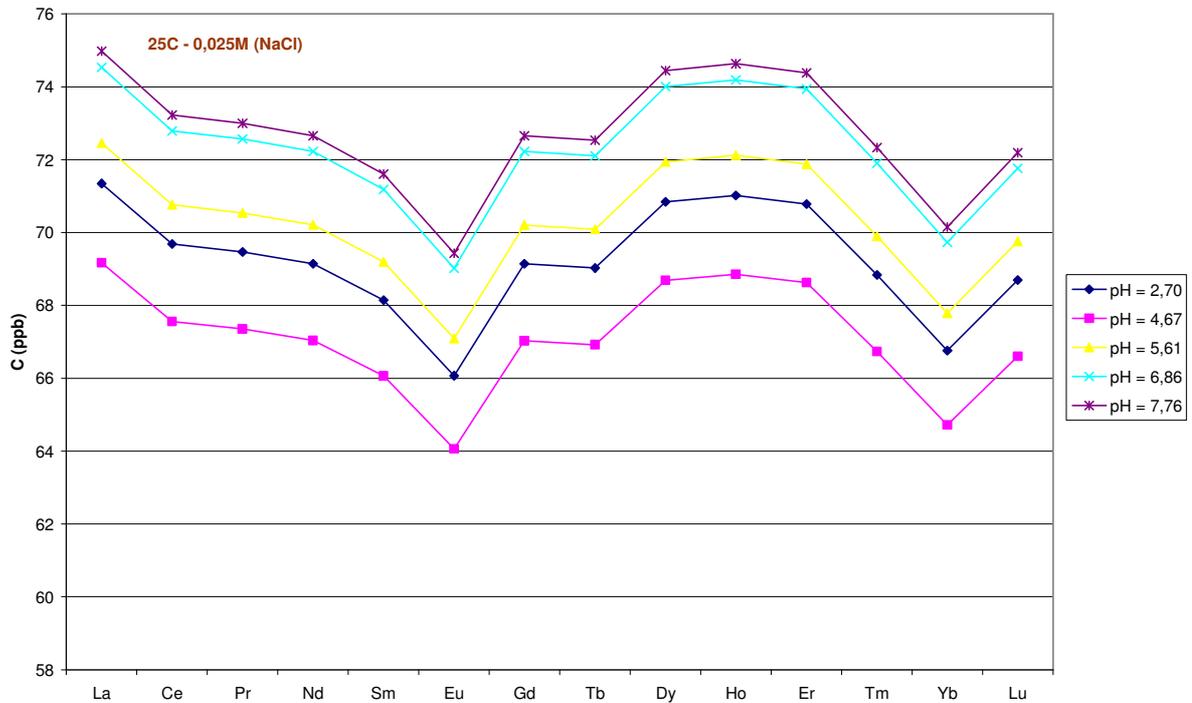


Gráfico 1: Concentração dos ETR, em solução inicial, sem interação com o basalto. I=0,025M

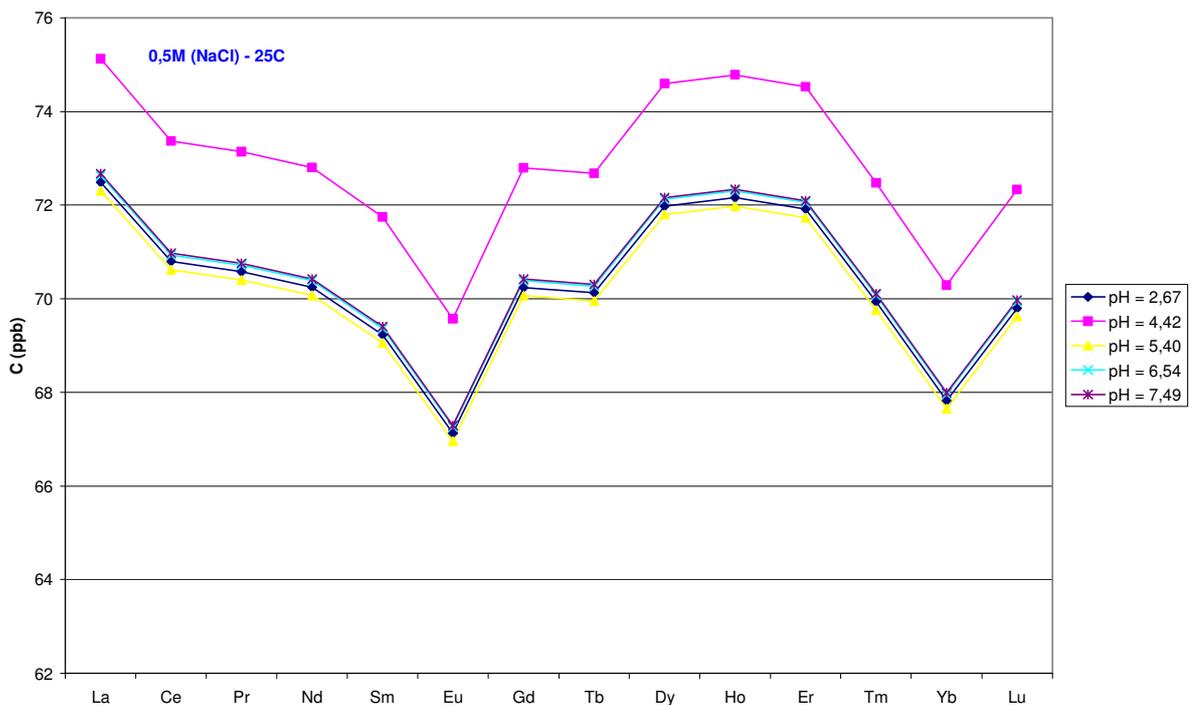


Gráfico 2: Concentração dos ETR, em solução inicial, sem interação com o basalto. I=0,500M

Os experimentos foram realizados para verificar a interação dos ETR com as paredes das colunas. Verifica-se, macroscopicamente, a similaridade entre os gráficos.

Em prosseguimento, os gráficos 3 e 4, ilustram as respectivas concentrações, em ppb, dos ETR, submetidos às duas forças iônicas em função do pH, no *Batch Test*,

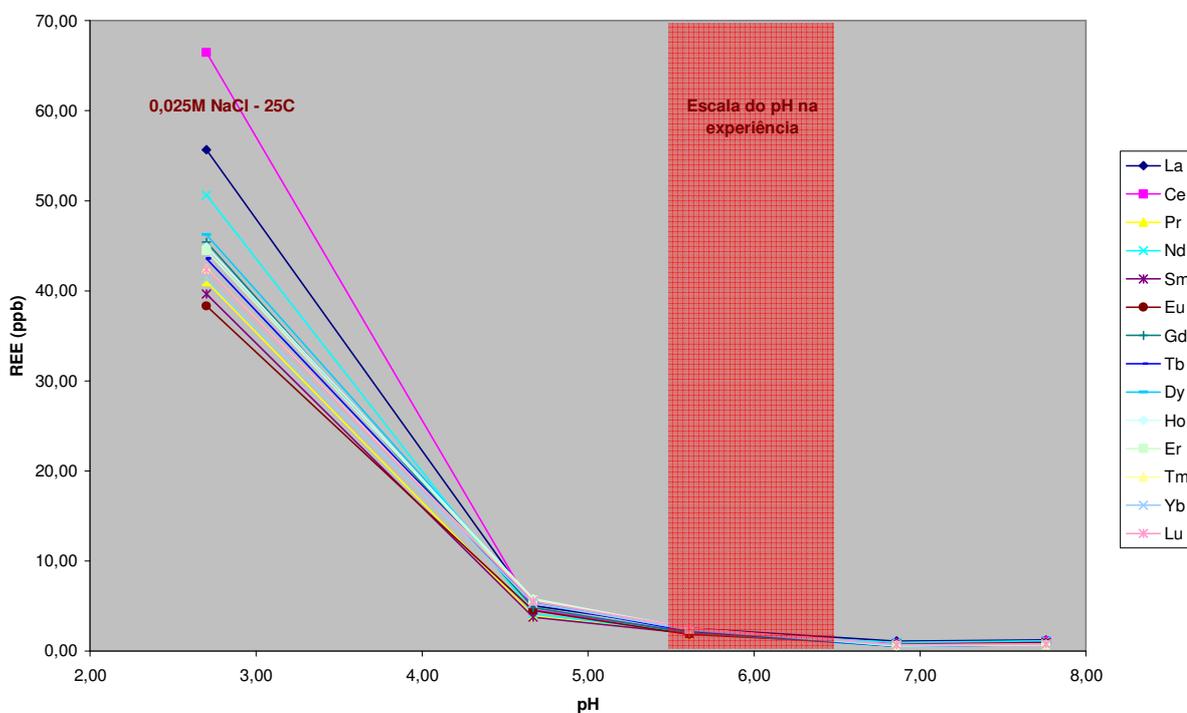


Gráfico3: *Batch Test*. Concentração (ppb) versus pH, em baixa força iônica ($I = 0,025 \text{ M}$)

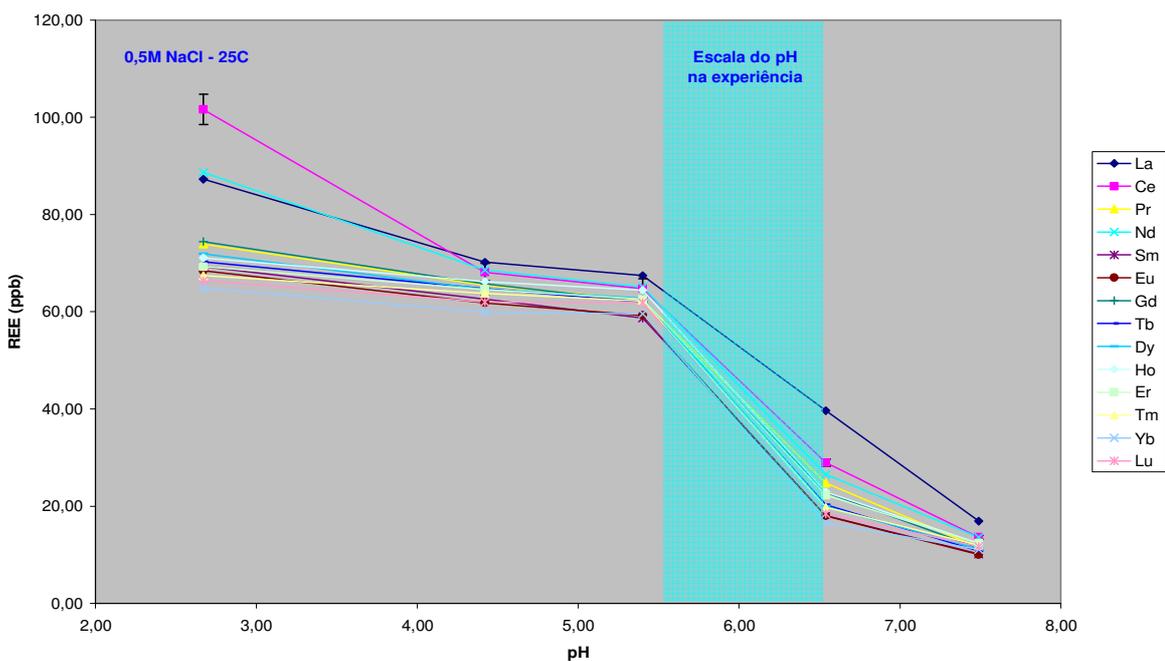


Gráfico4: *Batch Test*. Concentração (ppb) versus pH, em alta força iônica ($I = 0,500 \text{ M}$)

Realizando a mesma análise, porém, visualizando (gráficos 5, 5.1 e 6) o comportamento de cada ETR em função do pH, para as mesmas condições de força iônica.

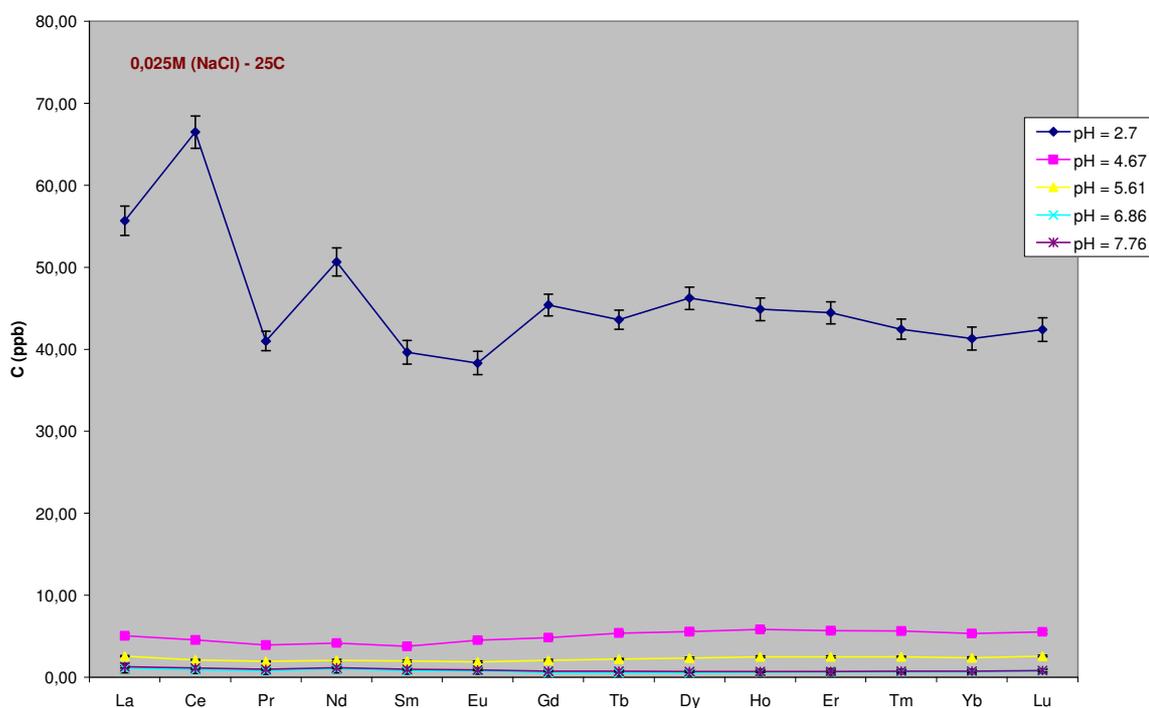


Gráfico 5: *Batch Test*. Concentração inicial (ppb) versus ETR (Z), (I= 0,025 M).

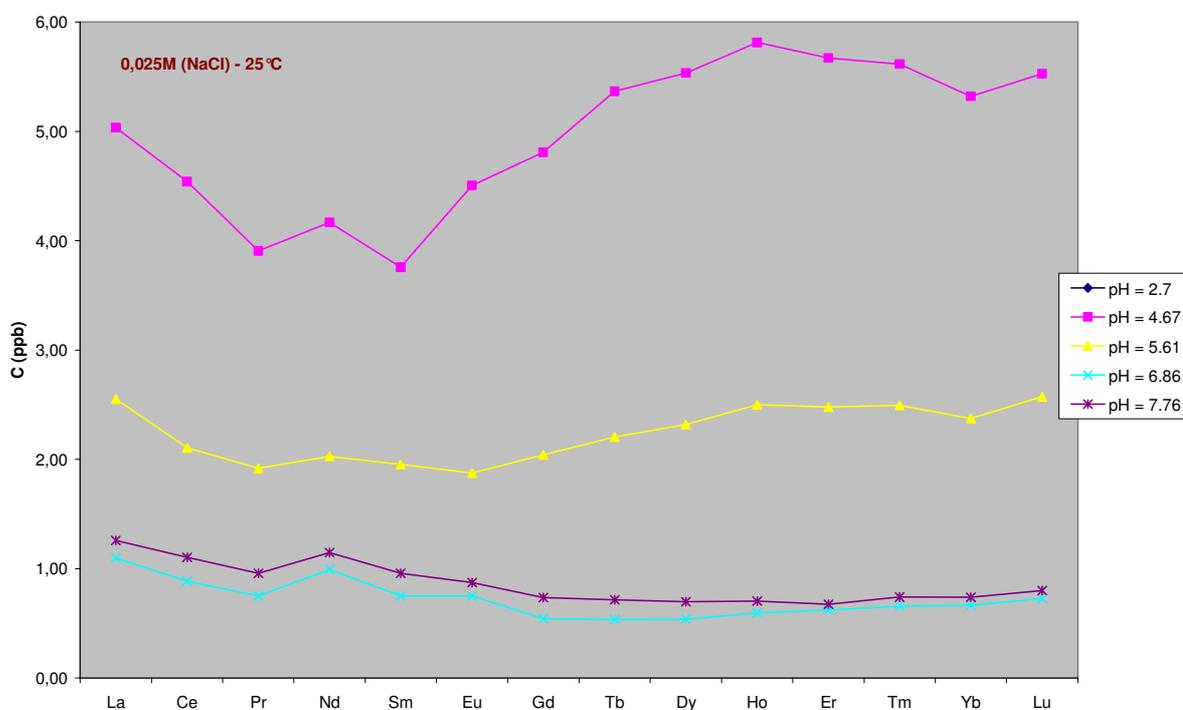


Gráfico 5.1: *Batch Test*. Concentração inicial (ppb) versus ETR (Z), (I= 0,025 M) com escala modificada.

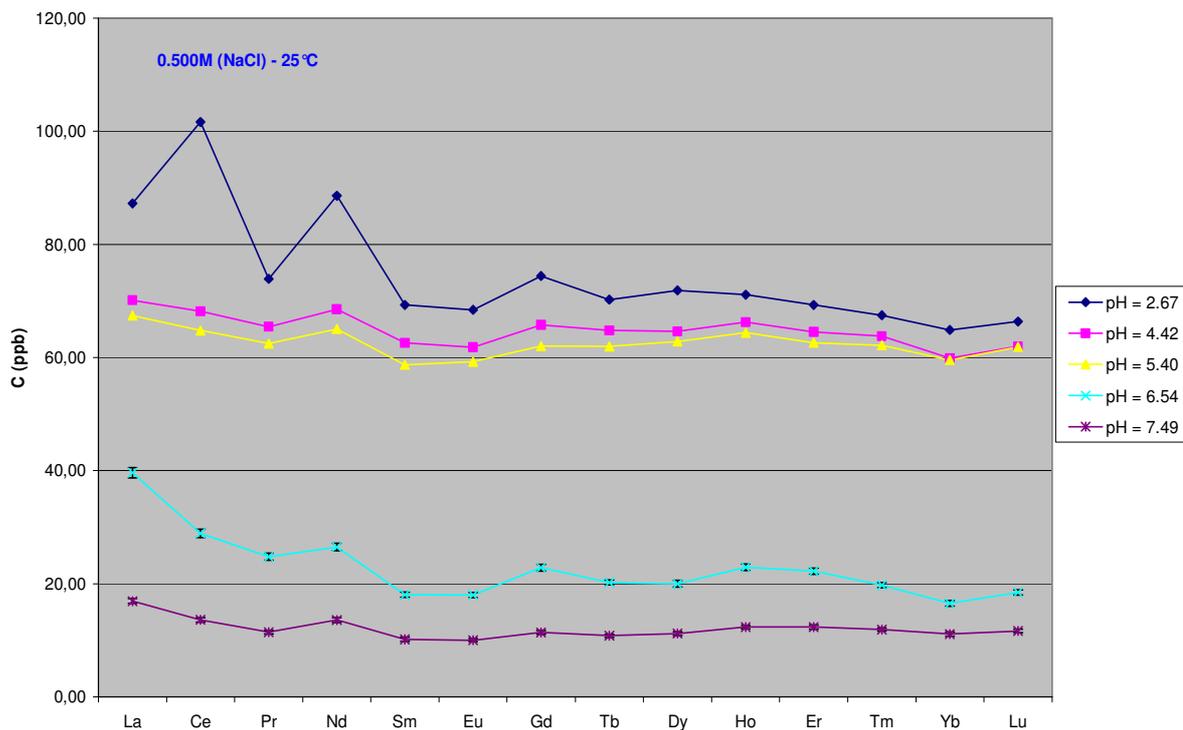


Gráfico 6: *Batch Test*. Concentração inicial (ppb) versus ETR (Z), (I= 0,500 M).

Verifica-se que em baixa força iônica, o processo de sorção torna-se mais efetivo em condições ácidas. Os gráficos com os percentuais de sorção corroboram essa constatação.

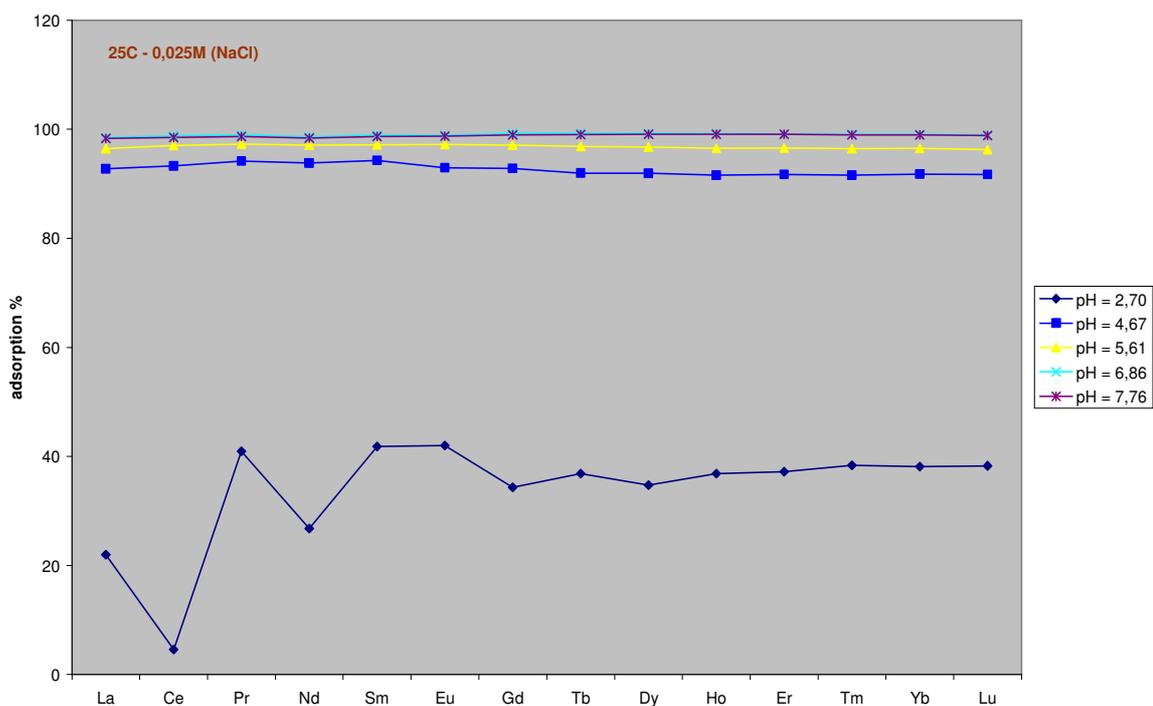


Gráfico 7: percentual de adsorção dos ETR(Z) em função do pH. (I=0,025M)

O gráfico 8 corresponde ao gráfico 7, entretanto uma mudança na escala do eixo do percentual de adsorção (adsorption %) é aplicada para uma melhor visualização do comportamento dos elementos analisados e nessa nova escala atribuída; a escala de pH = 2,70 fica excluída.

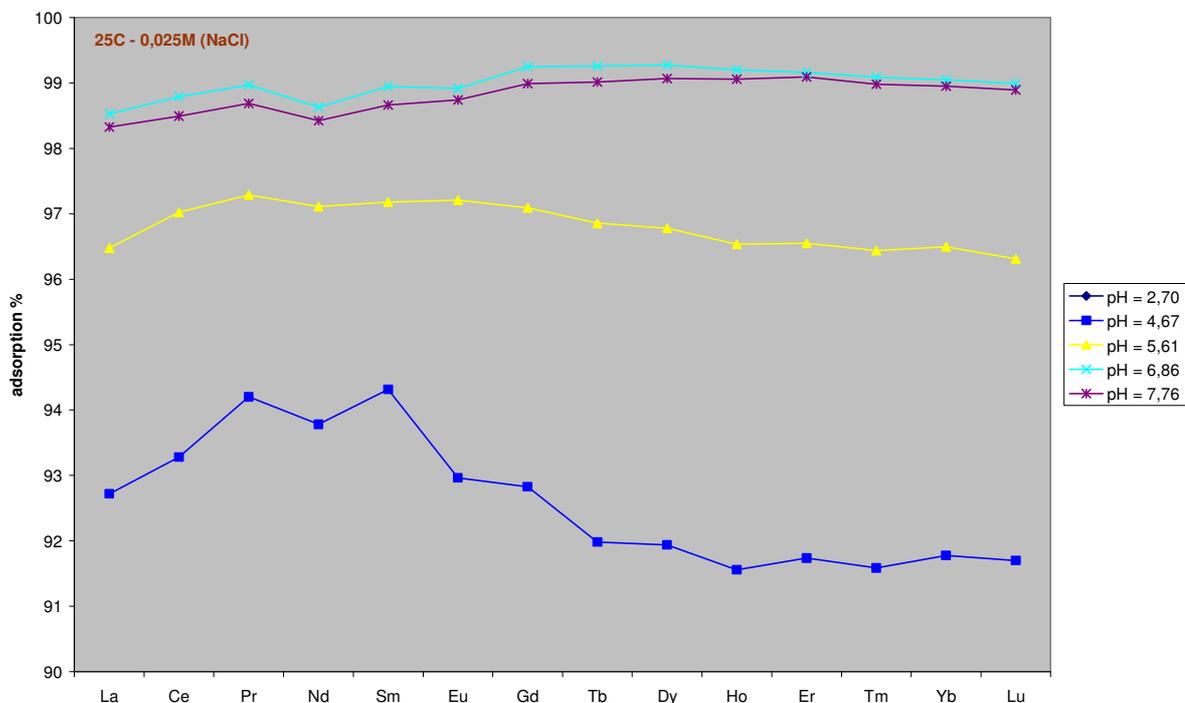


Gráfico 8: percentual de adsorção dos ETR(Z) em função do pH. (I=0,025M)

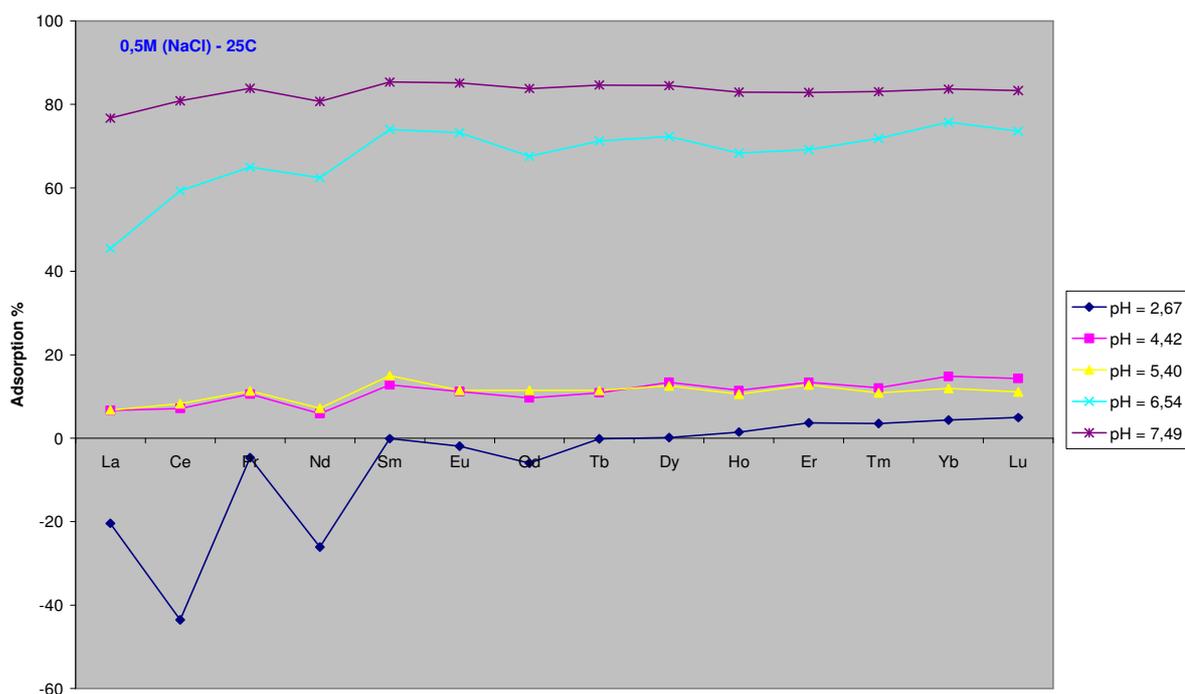


Gráfico 9: percentual de adsorção dos ETR(Z) em função do pH. (I=0,500M)

Os experimentos de percolação foram realizados em função do tempo. Mantida as mesmas características de temperatura, força iônica e intervalo de pH. O gráfico 10 apresenta o percentual de adsorção dos ETR pelo basalto, com pH em torno de 6, em função do tempo.

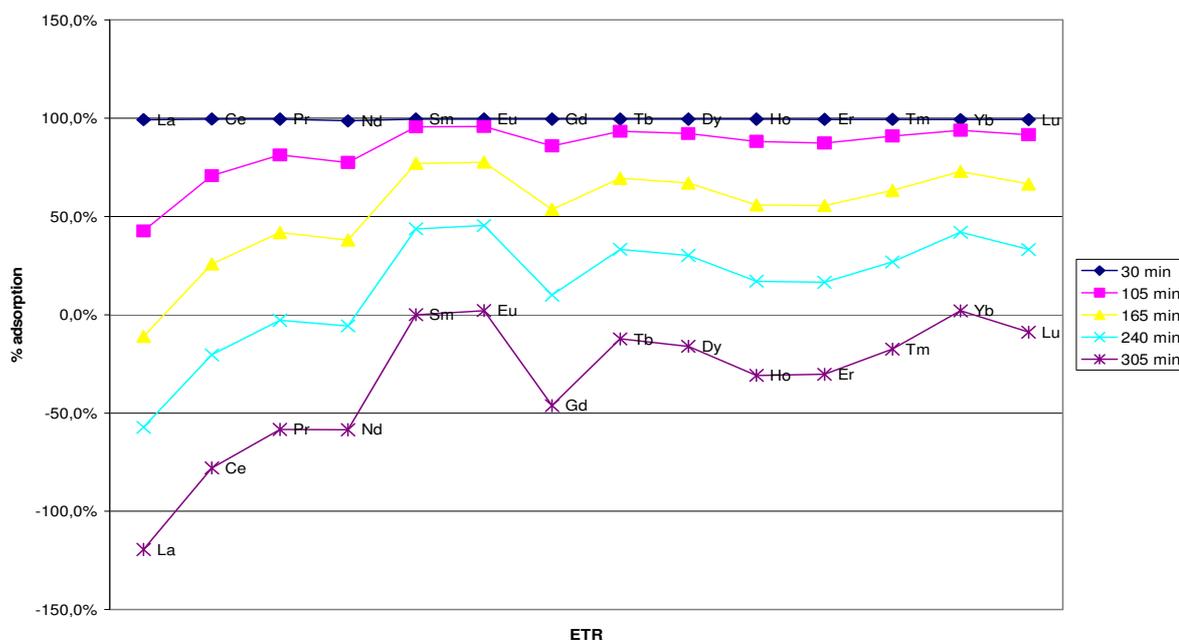


Gráfico 10: Percentual de adsorção dos ETR, em função do tempo.

O comportamento dos ETR permite, numa análise macroscópica, que numa faixa de pH próximo de 6 (circumneutro), há “preferência” em sorção pelos ETR pesados em relação ao ETR leves.

O gráfico 11 ilustra à força iônica $I=0,025M$, o percentual de adsorção dos ETR em função do tempo, numa escala de tempo superior àquela proposta no gráfico 10. A ordem do intervalo de tempo está entre 50 e 80 horas, aproximadamente. E conforme informado anteriormente, o pH foi controlado para ser estabilizado em torno de 6.

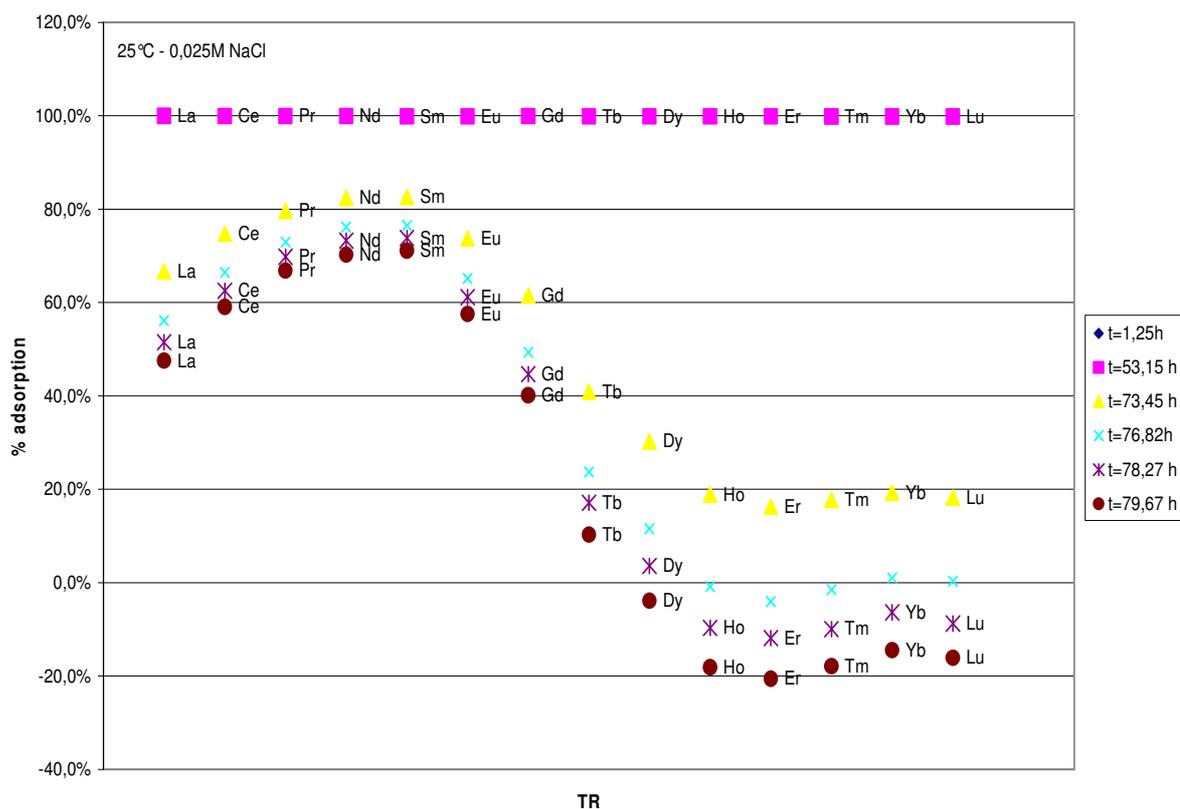


Gráfico 11: Percentual de adsorção dos ETR, em função do tempo. Escala de tempo maior. Força iônica $I=0,025M$ (NaCl)

Alterando a força iônica, mudando-a para $I=0,500M$ (NaCl) e com tempo de percolação variando de 0,8h a 32h, aproximadamente, o comportamento dos ETR é mostrado no gráfico 12.

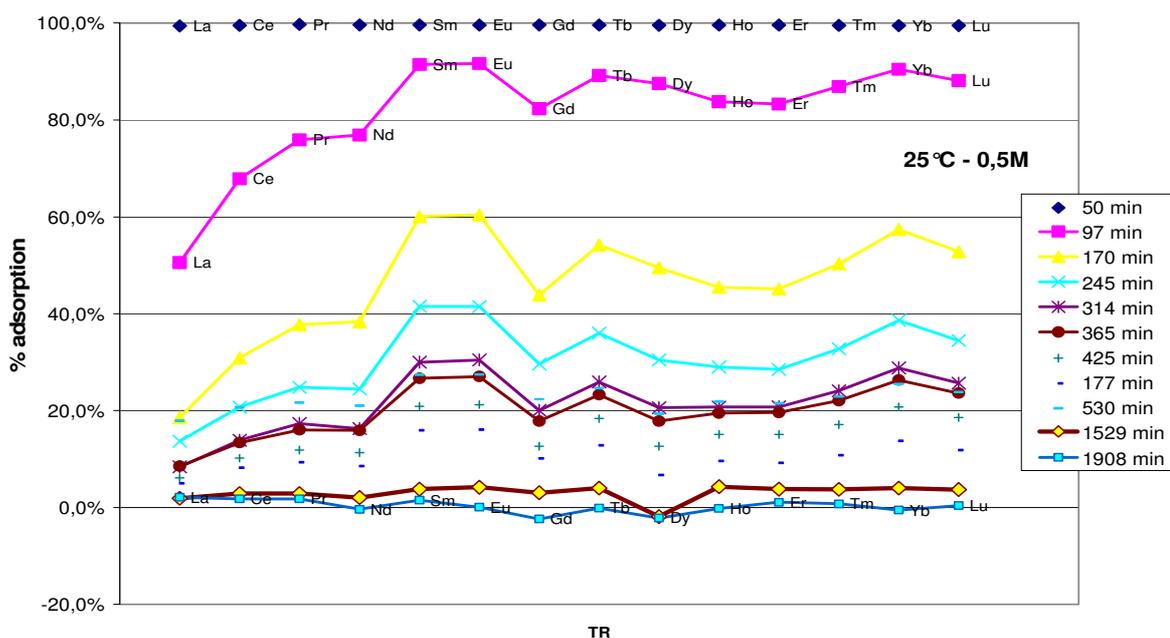


Gráfico 12: Percentual de adsorção dos ETR, em função do tempo. Escala de tempo maior.

Uma segunda análise realizada foi a capacidade de dessorção. Em relação ao gráfico 10, o dados relativos à dessorção, compreendidos por um intervalo de tempo variável de 6 a 25 horas, aproximadamente, é ilustrado pelo gráfico 13.

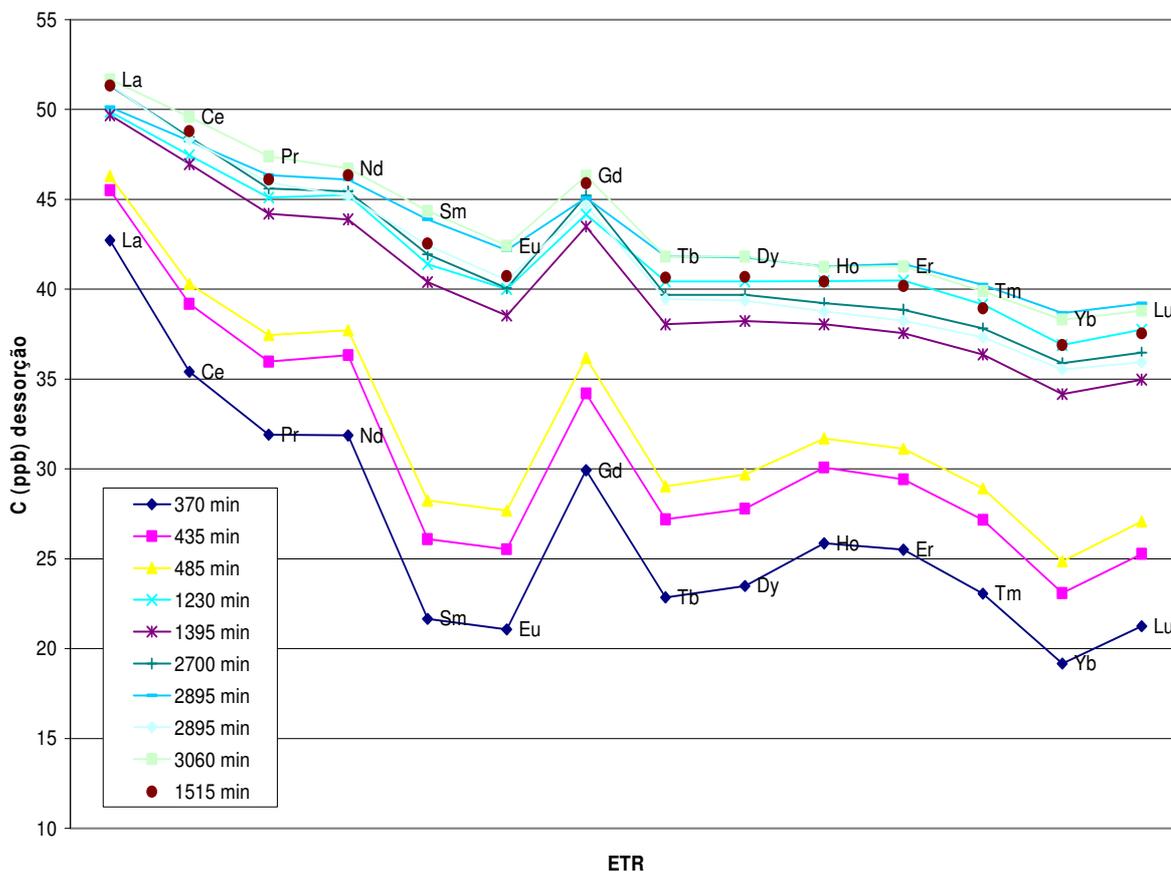


Gráfico 13: Dessorção dos ETR em função do tempo.

O comportamento dos ETR em relação à dessorção mostrada no gráfico 13 indica a preferência pelos ETR pesados na superfície do basalto.

Os gráficos 14 e 15 reportam, respectivamente, as concentrações de dessorção dos ETR em função do tempo, nas forças iônicas forte ($I=0,500M NaCl$) e fraca ($I=0,025M NaCl$).

Gráfico 14: (Dessorção) Concentração em função do tempo. ($I=0,500M NaCl$)

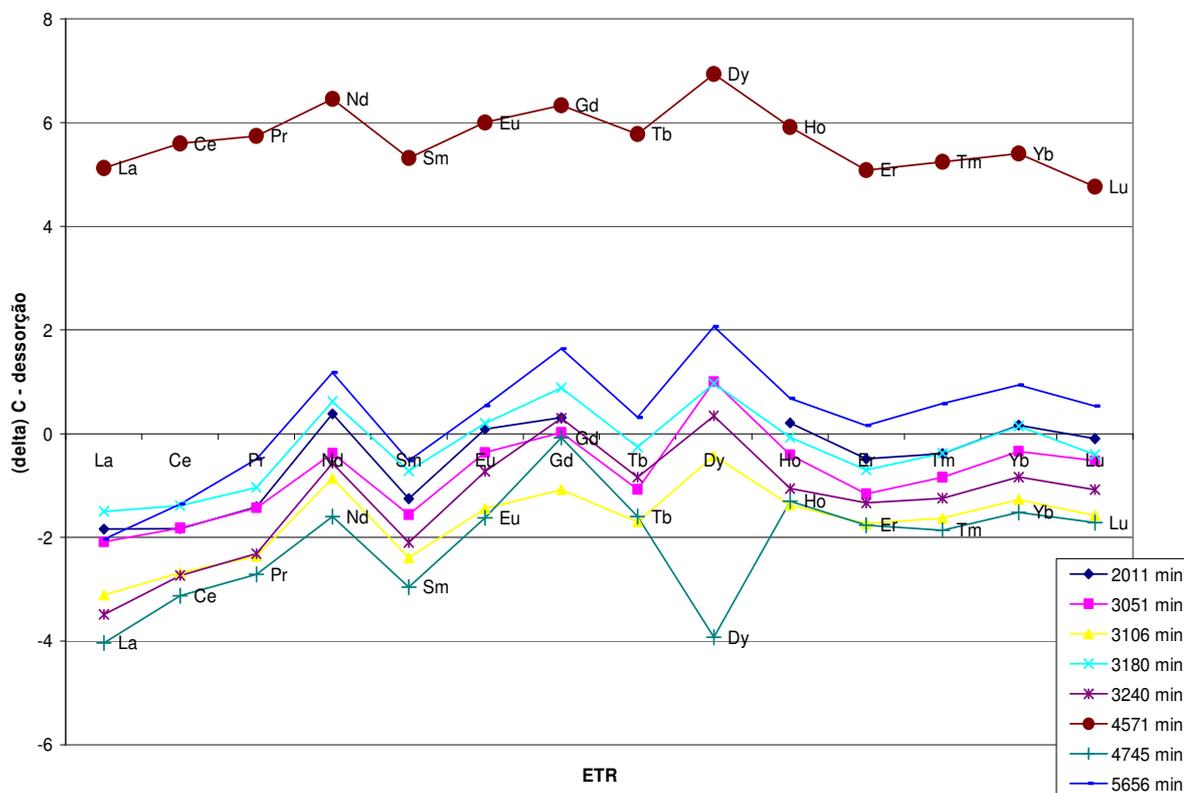
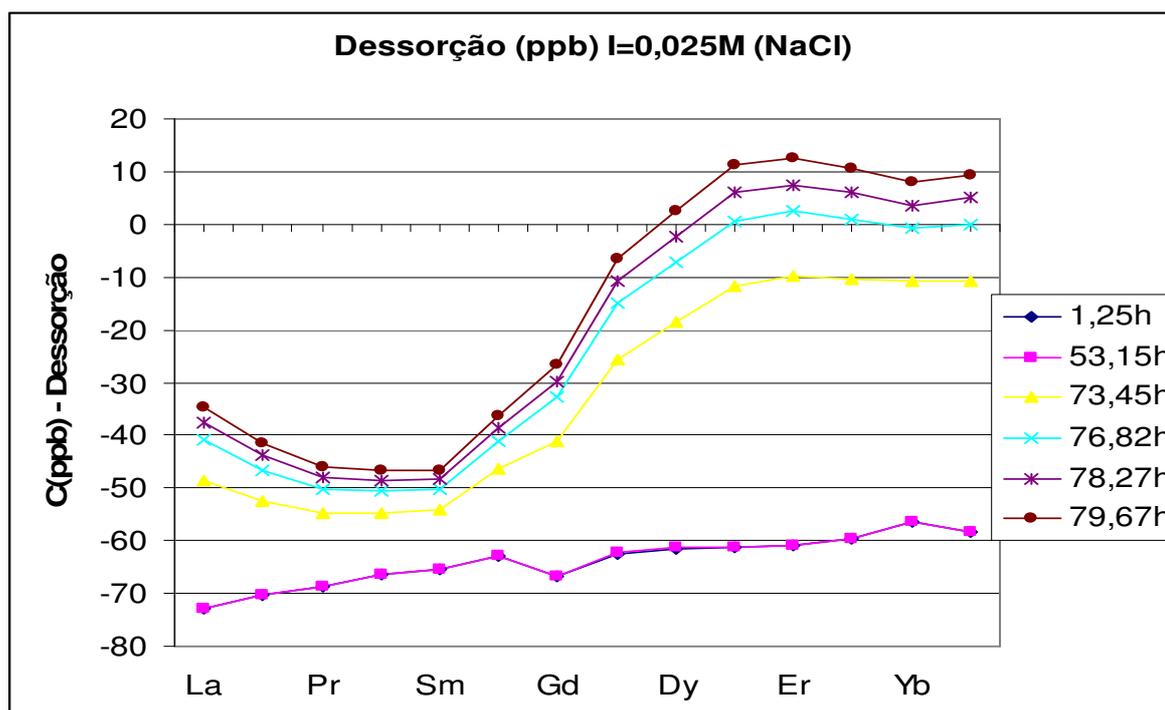


Gráfico 15: (Dessorção) Concentração em função do tempo. ($I=0,025M$)



5.1 Discussão

Diversos estudos têm focado nos diferentes aspectos dos mecanismos de sorção: relação com a capacidade de troca catiônica; natureza dos cátions situados nas intercamadas; competições com os eletrólitos de fundo e efeito do pH.

Realizar um modelamento de superfície envolve parâmetros como capacidade de complexação e densidades de sítios reativos específicos, por exemplo. Com a variabilidade na densidade dos sítios reativos é de se prever modelos diversos de complexação de superfície.

A concentração dos ETR em solução pode ser influenciada por reações de complexação, por ligantes aniônicos, pela dissolução e/ou precipitação de minerais que contém ou que incorporam os ETR em suas superfícies, assim como as reações de redox. (COPPIN *et al*, 2002).

Segundo SPOSITO (1984), adsorção específica consiste na formação do complexo de esfera interna, que envolve a perda de pelo menos uma molécula de água da esfera de hidratação do íon, o que resulta em ligação direta do íon ao grupo funcional presente na superfície do composto. Os complexos de esfera interna são tanto de natureza covalente como iônica e se ligam muito mais fortemente que os complexos de esfera externa.

Adsorção não-específica consiste na interação eletrostática entre o íon e a superfície coloidal, a partir da formação do complexo de esfera externa. A precipitação dos cátions na forma de hidróxidos ou sais diversos, que pode ocorrer em condições de pH elevado, o que representa outro importante mecanismo de retenção de metais pesados.

Sobre as concentrações dos metais, em pequenas concentrações, todos os cátions metálicos são adsorvidos às superfícies das partículas minerais. Com o aumento das concentrações, ocorre uma competição e seletividade entre os cátions. Isto ocorre por dois motivos: um devido ao tipo de interação do íon com a superfície mineral, na qual a retenção pode ocorrer por ligações eletrostáticas ou a retenção ocorre por ligações covalentes.

Contudo, para determinar os valores de concentração de todos os elementos presentes na solução, utiliza-se técnicas de espectrofotometria e cromatografia, por exemplo, porém essas técnicas não informam sob quais formas esses elementos se apresentam e se estão sob a forma de íons livres ou ligados a outros ou ainda, se estão complexados com moléculas (MEURER, 2000). Tais técnicas não foram executadas nesse trabalho.

Os dados avaliados não mostram conclusões definitivas, mas aspectos elementares na sorção dos ETR^{3+} em basalto, sob condições de temperatura ambiente e duas intensidades de força iônica.

O método "Batch" tem sido bastante empregado em estudos que visam a determinar a sorção de elementos em determinados meios. Esse método consiste na determinação da quantidade sorvida de elementos através da diferença entre a concentração de uma solução inicial e a concentração da mesma solução após um período de equilíbrio com o meio.

Outro método utilizado para determinar a capacidade de sorção é o método do fluxo em colunas de vidro preenchidas com a amostra, também conhecido como percolação. Neste método, uma solução com uma concentração conhecida é percolada através da coluna. O movimento da espécie química do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até a saída na base da coluna, pode ser descrito através de uma linearização gráfica.

E com isso, duas aproximações teóricas têm sido comumente utilizadas:

- a) equações (semi) empíricas para isotermas de adsorção (Freundlich, Langmuir)
- b) modelos da superfície de complexação (MCS)

O ajuste dos dados por modelos matemáticos empíricos, como Freundlich e Langmuir, fornece coeficientes que quantificam a fase sorvida, assim como o grau de linearidade desta reação, porém, por considerar a sorção um fenômeno instantâneo, reversível e que ocorre sob condições de equilíbrio, este método tem sido bastante questionado.

Um método conveniente de representar os dados de sorção é o coeficiente de partição, K_D , definido como a razão das concentrações do sólido/solução. Os valores de K_D , em ml/g, são normalizados pela razão sólido/volume da solução, de acordo com a equação:

$$K_D = [(C_i - C_f)/C_f] \cdot (V/M) \quad (14)$$

sendo os sub-índices "i" e "f" correspondentes à inicial e final, respectivamente. As unidades das grandezas são expressas por $C = [\mu\text{g/l}]$; $V = [\text{ml}]$ e $M = [\text{g}]$.

Se todos os sítios de superfícies de sorção avaliados são insaturados, os valores numéricos de K_D não dependem de V/M . Para a determinação das isotermas de equilíbrio, é realizada uma série de ensaios variando-se a concentração inicial da substância. Os resultados

desses ensaios são, então, locados em gráficos que relacionam a quantidade de soluto sorvida pelos sólidos ($C^*=C_i-C$) e a concentração final do soluto na solução (C) após o equilíbrio.

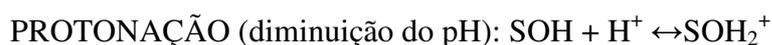
Caso exista uma correlação diretamente proporcional entre os valores de C e C^* , a isoterma será linear e seu gráfico é uma linha reta cuja declividade represente o coeficiente de partição K_D :

$$K_D=C^*/C \quad (15)$$

A escala de valores significativos de K_D é limitada pela exatidão da análise da solução. Quando a sorção é fraca, K_D não pode ser determinado pela equação acima se a C_{Final} é menor que 5% da $C_{Inicial}$. Isto porque a concentração da variação na solução está abaixo das incertezas experimentais estimadas. Quando a sorção for elevada, a medida de K_D é limitada pelo espaço em branco do protocolo experimental ou o limite de detecção do método analítico.

Conforme apresentados nos capítulos anteriores (Cap. 2.3), diversos são os modelos de complexação de superfície. A superfície basáltica é composta por, pelo menos, três grupos, sendo eles: aluminol (AlOH), ferruminol (FeOH) e silanol (SiOH). De acordo com dados da literatura (COPPIN et al., 2002; TERTRE *et al.* 2006), o aluminol pode ser considerado anfótero e o silanol pode ser neutro ou negativo, de acordo com o intervalo de pH estudado.

Quando ocorre o aumento do valor do pH da solução, ocorre a desprotonação dos grupos funcionais de superfície; e quando o valor do pH diminui ocorre a protonação do grupo funcional. Isto gera uma mudança no estado de cargas desses grupos funcionais o que afeta diretamente a adsorção de cátions e ânions. As equações mostram a protonação com o hidrogênio e a desprotonação da hidroxila:



Pode-se supor que a superfície da amostra de basalto como sendo constituída por dois sítios, a saber: SOH e XNa. O primeiro sítio, SOH, corresponde ao sítio específico da superfície de complexação. Já o outro sítio específico, XNa, estabelece a superfície saturada com o íons de sódio, introduzidos junto aos ETR na solução.

A partir dessa consideração, que possui a finalidade de simplificar a compreensão do modelo de sorção, as possíveis reações de superfície do basalto são:



Os valores dos log K apresentados acima, calculados em $T=25^\circ\text{C}$, constam no trabalho de TERTRE (2005).

No cap 5 – Resultados, os gráficos 3 e 4, apresentam o comportamento geral do experimento de batelada (*Batch Test*) realizado. O experimento ocorreu com os 14 elementos terras raras, em soluções com duas forças iônicas, com o pH entre 2,70 e 7,76, numa amostra de basalto, descrita nos capítulos anteriores.

Os resultados seguintes, gráficos de 5 a 6, reportam o fracionamento dos ETR, com variações de pH nas duas forças iônicas. Na baixa força iônica, o processo de sorção é muito baixo, sendo expressivo apenas em condições de pH ácido ($\text{pH}=2,7$).

As experiências permitiram destacar a sorção preferencial dos ETR pesados em relação aos ETR leves. O fenômeno de sorção dos elementos terras raras é muito sensível ao pH e a força iônica. A força iônica classificada no experimento como forte (i.e. 0,500M - NaCl) fez com que os ETR pesados pudessem ser preferencialmente adsorvidos pela superfície do basalto composta por uma barreira de Na^+ , uma vez que os ETR foram inseridos numa solução de NaCl.

A quantidade de lantanídeos adsorvida pelo basalto nos experimentos foi medida pela variação de concentrações, sendo usada a diferença entre a concentração total pela concentração em equilíbrio. As experiências de percolação foram tamponadas em torno do $\text{pH}= 5,8 \pm 0,3$, adotando para isso a adição de HNO_3 .

Correlacionando a razão entre dois ETR, itérbio (Yb) e praseodímio (Pr), em função do tempo para visualizar a preferência de sorção entre os ETRP e os ETRL (respectivamente), nas duas forças iônicas ($I=0,025\text{M}$ e $I=0,500\text{M}$), verifica-se no gráfico 16, que em força iônica fraca ($I=0,025\text{M}$) há preferência na sorção pelos ETRL e na força iônica alta ($I=0,500\text{M}$) o processo de sorção é acentuado para ETRP.

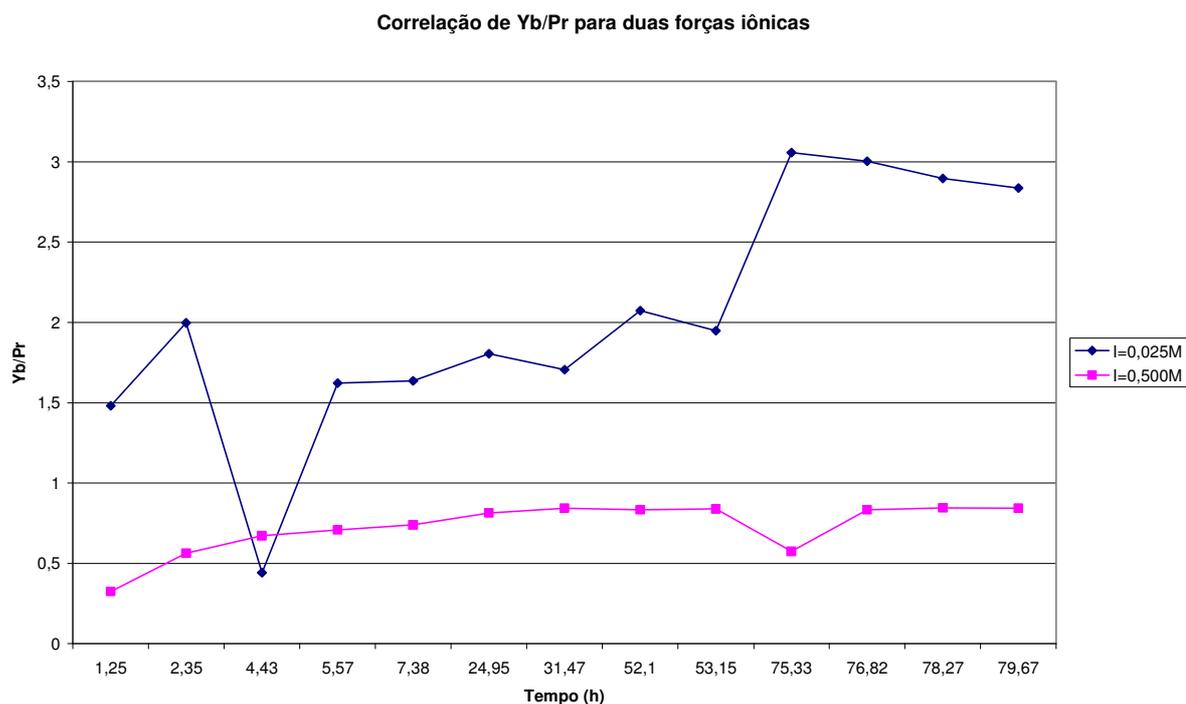


Gráfico 16: Correlação entre um ETRP e um ETRL para sorção

Uma outra forma de expressar claramente que os elementos terras raras pesados são preferencialmente sorvidos em detrimento dos elementos terras raras leves é apresentada no gráfico 17, onde os limites estabelecidos, linha vermelha (relativa a concentração inicial do lantânio) e a linha verde (relativa a concentração inicial do lutécio), ambas paralelas ao eixo das abscissas. Na legenda associada ao gráfico 17, as proposições nela contida, referem-se aos lantanídeos, por número atômico, ou seja, série 1 = lantânio, série 2 = cério, ..., e série 14 = lutécio.

No gráfico 17, a percolação ocorreu com alta força iônica ($I=0,500M$ NaCl) e o pH em torno de 6. O eixo das ordenadas informa a concentração dos ETR, em ppb, e o eixo das abscissas, informa o tempo, medido em minutos.

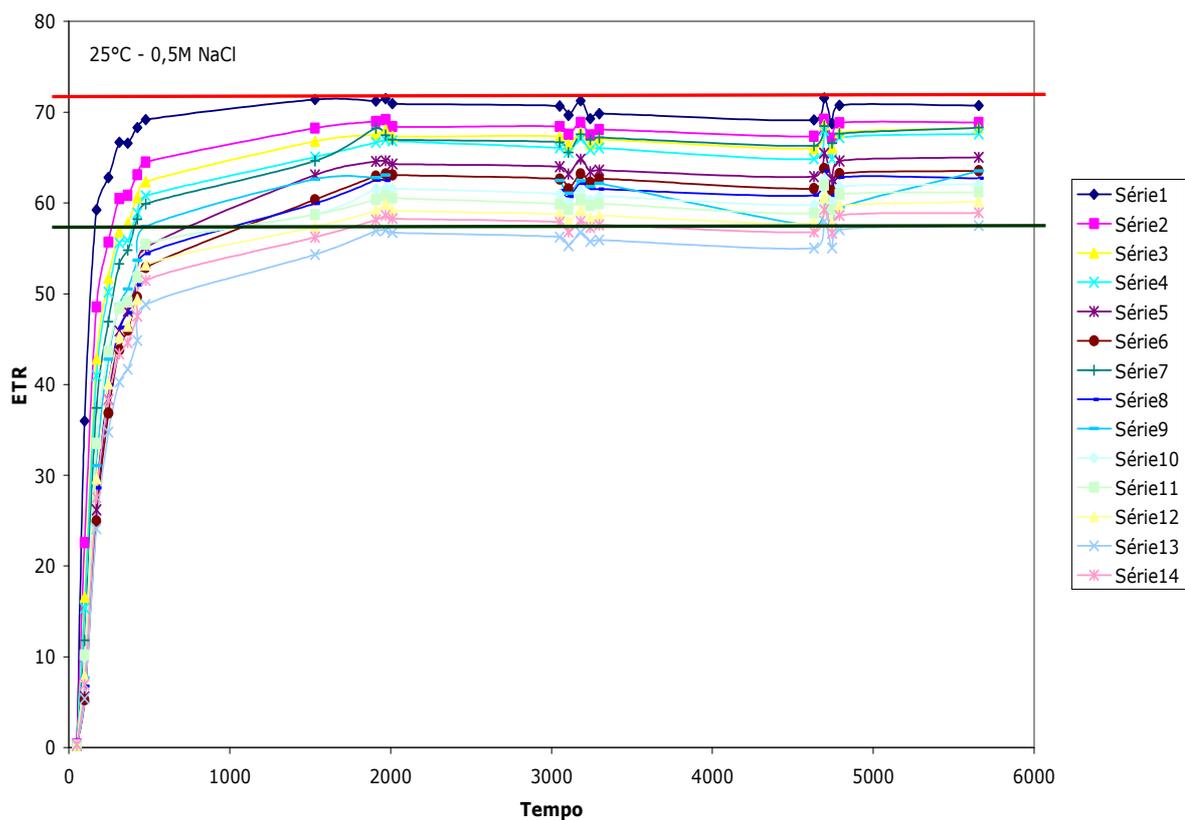


Gráfico 17: Percolação em alta força iônica ($I=0,500M$)

Todavia, na percolação em baixa força iônica ($I=0,025M$ NaCl), mantendo o pH em torno de 6, observa-se que não há o mesmo comportamento sorcivo ocorrido na alta força iônica. O gráfico 18 corresponde à análise referida.

No gráfico 18, a linha vermelha paralela ao eixo das abscissas, corresponde à concentração inicial do lantânio na percolação e a legenda associada possui a mesma interpretação descrita para o gráfico 17.

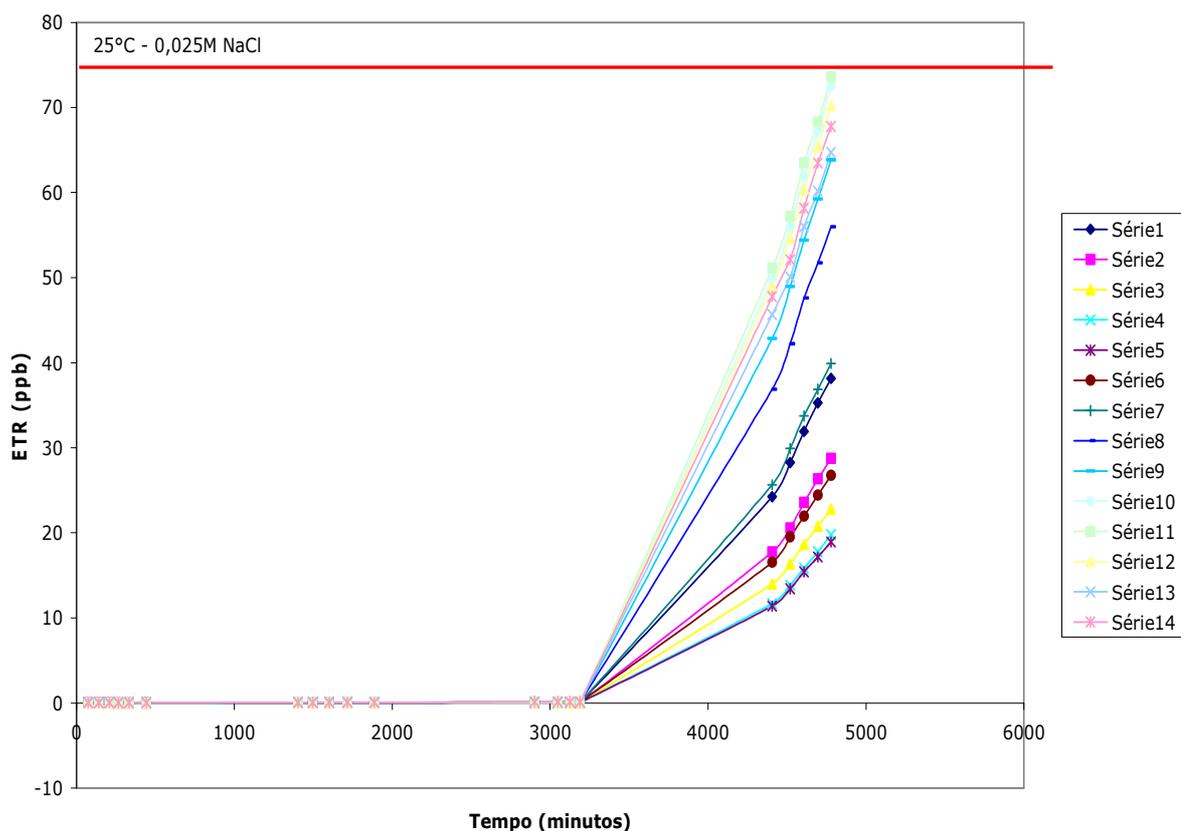


Gráfico 18: Percolação em baixa força iônica ($I=0,025M$)

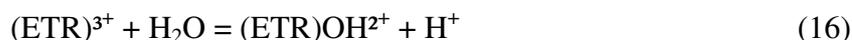
Uma maneira de tratar o comportamento eletrostático de complexos é utilizar relações lineares da energia livre de Gibbs (da língua inglesa: *linear free energy relationships* – *LFER*). Diversos autores apresentaram linearizações para auxílio no entendimento dos processos de complexação (LEE and BYRNE, 1992; MARTELL and HANCOCK, 1996; RAGAVAN, 2006).

As correlações, entretanto, fornecem informações dos fatores que governam a formação dos complexos, além de permitir a predição de constantes de formação desconhecidas ou constantes de proporção. Tais regularidades não são deriváveis da termodinâmica, são chamadas relacionamentos extra-termodinâmicos. As observações de LFER são correlações entre a constante de protonação do ligante e o $\log k_{\text{METAL-LIGANTE}}$. Esse é ainda o tipo mais usual de correlação.

Contudo essa correlação é uma indicação que as ligações entre metal-ligante (M-L) sejam pela maior parte eletrostáticas, logo, envolvendo complexos de esfera externa.

Uma correlação proposta por MARTELL and HANCOCK (1996) é entre o $\log K_D$ com (Z^2 / r) , onde r = raio iônico do cátion e o Z = carga catiônica. Assumindo que a

superfície da amostra do basalto é do tipo $\equiv\text{SOH}$, e considerando a seguinte reação para os ETR:



Sendo que no experimento, o pH foi controlado na ordem de 5,8 e, de acordo com WOOD (1990) e LEE and BYRNE (1992), a espécie predominante em $\text{pH} < 6$ é o próprio cátion trivalente dos elementos terras raras (ETR^{3+}).

TERTRE, HOFMANN and BERGER (2008) apresentaram os seguintes valores para $\log K$, para a reação $(\text{ETR})^{3+} + \text{H}_2\text{O} = (\text{ETR})\text{OH}^{2+} + \text{H}^+$, em temperatura ambiente de 25°C :

$(\text{ETR})^{3+}$	$-\log K$	$(\text{ETR})^{3+}$	$-\log K$
La	8,81	Tb	7,64
Ce	8,34	Dy	7,59
Pr	8,32	Ho	7,56
Nd	8,18	Er	7,52
Sm	7,84	Tm	7,39
Eu	7,76	Yb	7,24
Gd	7,83	Lu	7,27

Aplicando a linearização proposta por MARTELL and HANCOCK (1996) verifica-se com o gráfico 17 a relação entre a energia livre de Gibbs de reação com a relação da valência com o raio iônico, uma vez que $\log K = -\Delta G_R^\circ / (5,708)$, e ΔG_R correlaciona-se com potencial químico e atividades das espécies envolvidas (Eq. 16), e ainda, cátions doam seus elétrons de valência, isso faz com que o número de níveis de energia de sua eletrosfera reduza. Sendo assim, à distância entre o núcleo atômico e a camada de valência do cátion fica menor, diminuindo o seu raio, o que para os lantanídeos, já ocorre com a contração dos lantanídeos.

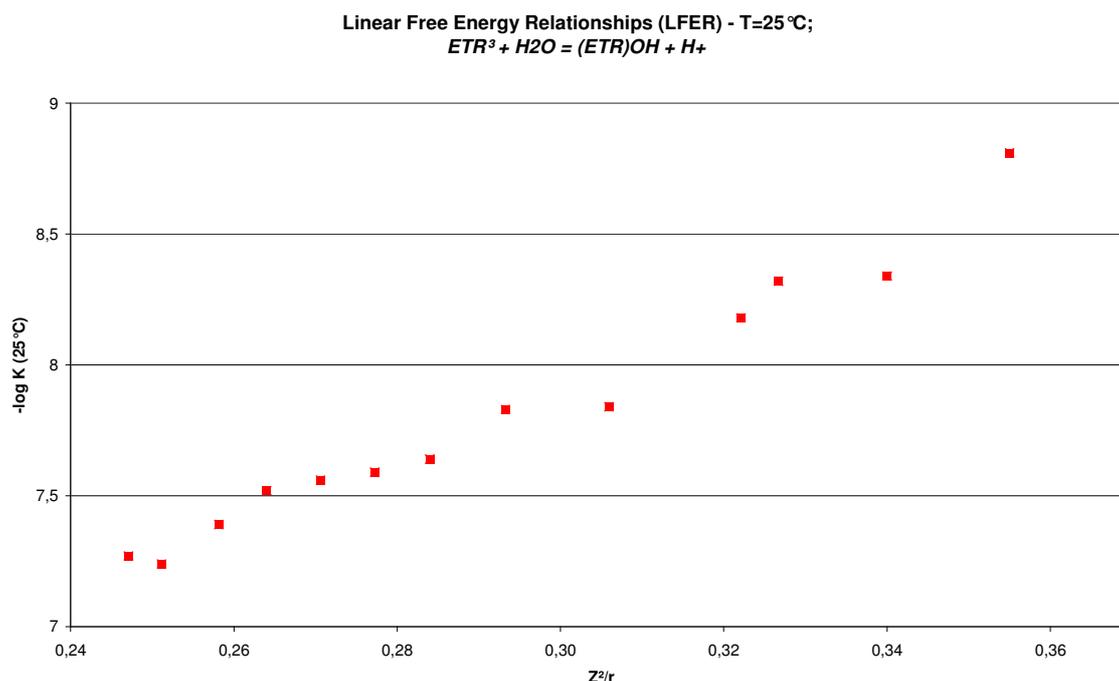


Gráfico 17: Linearização da energia livre para $ETR^{3+} + H_2O$.

Ainda sobre o fracionamento dos ETR, independente da magnitude da força iônica, verifica-se a ocorrência de efeito tétrade (Cap. 3.3) no experimento. Os gráficos 8, 9 e 10 reportam esse efeito, sendo que as três primeiras tétrades (1^a: La-Nd; 2^a: Nd-Gd e a 3^a: Gd-Ho) são mais nítidas, em especial:

- a) no gráfico 8 com pH=5,61;
- b) no gráfico 9, com o pH=6,54 e;
- c) no gráfico 10, sobre amostra de tempo igual a 165min.

Para cada conjunto de tétrade mencionada, os íons La^{3+} , Nd^{3+} e Gd^{3+} , que são os pontos marcantes entre as tétrades citadas, apresentam uma maior estabilidade eletrônica decorrente de suas configurações eletrônicas ($4f^0$, $4f^7$ e $4f^{14}$, respectivamente) e com isso, não necessitando preencher suas camadas eletrônicas.

O efeito tétrade é o fracionamento dos lantanídeos em quatro subgrupos (tétrades) dentro ordem de número atômico: La-Nd, Pm-Gd, Gd-Ho, e Er-Lu. O fracionamento é o resultado de mudanças nas propriedades físico-químicas na série de lantanídeos. O efeito foi explicado do ponto de vista da teoria de campo do ligante, que considera a interação dos ligantes com os orbitais “f” dos íons do Ln^{3+} em seus complexos e

do ponto de vista dos parâmetros de repulsão inter-eletrônica (conhecidos como parâmetros de Racah) em íons lantanídeos.

O movimento de percolação dos ETR em solução sobre o basalto está associado a reações físicas e químicas. Conforme já mencionada anteriormente, no oitavo parágrafo deste capítulo, os dados avaliados neste trabalho não são conclusões definitivas, mas alguns aspectos na sorção dos ETR^{3+} em basalto, sob condições de temperatura ambiente e dois valores de força iônica, em pH controlado em torno de 6.

6. Conclusão e sugestões

O objetivo deste trabalho foi verificar o comportamento dos elementos terras raras sobre a superfície do basalto, interagindo através de solução iônica, em duas magnitudes classificadas como alta e baixa força iônica (I).

Os dois métodos utilizados, batelada (*batch test*) e a percolação, permitiram uma análise qualitativa em relação ao comportamento de sorção dos ETR também em função do pH, que na etapa de percolação foi definido como *circumneutro* e fixado em torno de 5,8.

A experiência de percolação permitiu, nessas condições, evidenciar a capacidade de sorção preferencial de sorção dos elementos terras raras pesados em relação aos ETR leves.

O ideal seria promover outras análises complementares, como a medição da capacidade de troca catiônica e aniônica, caracterização de porosidade, determinação de áreas de superfície, análises por espectrofotometria e cromatografia. Essas associadas à variação de temperatura e pressão e também a comparação com outros meios, como argilomineral, outras amostras de basalto e granito, por exemplo.

Numa analogia primária aos actínídeos, o resultado propõe investigação futura com outras amostras de basalto e variação na temperatura, já que nos rejeitos radioativos de médio a alto nível existe a liberação de energia térmica.

Os conceitos relacionados ao transporte dos ETR no meio poroso são relevantes no problema deste trabalho, porque permitem prever como eles interagirão com o meio e qual será a atenuação resultante, caso ocorra, nessa interação.

A compreensão do processo de transporte de *contaminantes* no meio poroso é complexa. Algumas proposições, baseadas nas equações de conservação de massa e com a ajuda de programas computacionais poderão prever a distribuição do soluto no meio. Para tanto, é necessário a determinação dos principais parâmetros de modelagem. Inclui-se entre esses:

- i) parâmetros de velocidade de fluxo e fluxo advectivo;
- ii) parâmetros de atenuação devido às reações químicas;
- iii) parâmetros de distribuição no espaço, tais como dispersão e difusão.

Numa aproximação mais realista, no que tange aos fenômenos de transportes, a equação de difusão, em três dimensões, associando a variação do soluto (concentração) em

função do espaço (porosidade) e tempo, por exemplo, pode ser escrita em termos das Leis de Flick:

$$(\partial C/\partial t) = D_x \cdot (\partial^2 C/\partial x^2) + D_y \cdot (\partial^2 C/\partial y^2) + D_z \cdot (\partial^2 C/\partial z^2)$$

Onde “x, y e z” são as direções retangulares, “t” é o tempo, “D_x, D_y e D_z” são os coeficientes de difusão para as respectivas direções e “C” é a concentração inicial.

Cabe ressaltar que outros fenômenos de transporte são associados ao modelo supra citado, como uma combinação de difusão, dispersão e advecção. Para uma solução mais simples, em uma dimensão, como foi considerado neste trabalho, com velocidade de fluxo constante, temos a equação:

$$(\partial C/\partial t) + v \cdot (\partial C/\partial x) = R \cdot (\partial^2 C/\partial x^2)$$

Onde “v” é a velocidade do fluxo, “t” é o tempo, “x” é a direção de migração, “C” é a concentração inicial e “R” é a soma dos coeficientes de difusão e dispersão.

Como solução para essa equação, em condições de iniciais e de contorno definidas como “R”, “v” e a área da secção (A) de migração do soluto constantes no espaço e no tempo, para uma análise de uma dimensão, têm-se:

$$C(x,t) = [(m_0 \cdot A)/(4\pi R t)^{0,5}] \exp [- (x-vt)^2 \cdot 4R t^{-1}]$$

Sendo que:

m₀ = massa da substância (kg) em t=0;

A = área (m²) da secção ;

t = tempo (s);

V = velocidade do fluxo (m/s);

R = a soma dos coeficientes de difusão e dispersão (m²/s).

Parâmetros que não foram tratados neste trabalho, mas podem ficar como sugestão para investigação posterior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, L.A. et all. “Análise de Risco Aplicada à Gestão de Rejeitos: Uma Revisão Aplicada aos Depósitos de Rejeitos Radioativos Próximos à Superfície”. CETEM, MCT. Série gestão e planejamento ambiental, nº9. 48p. 2008.

AHEARNE, J.F. “Radioactive waste: the size of the problem”. Physics Today, June, pg 24-29. 1997.

AJA, S.U. “The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25°C”. Clays and Clays Minerals, vol. 46, n. 1, p. 103-109. 1998.

AKÇAY, H. “Aqueous speciation and pH effect on the sorption behavior of uranium by montmorillonite”. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 237, n. 1 e 2, p. 133-137. 1998.

ARNÓSSON, S., SIGURDSSON, S. and SVAVARSSON, H. “The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0° to 370°C”. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, n. 9, p. 1513-1532. 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6024:** numeração progressiva das seções de um documento. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6027:** sumários. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6028:** Resumos. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520:** Informação e documentação - Citações em documentos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724:** trabalhos acadêmicos – apresentação. Rio de Janeiro, 2005.

BEALL, G.W., KETELLE, B.H., HAIRE, R.G., O’KELLEY, G.D. “Sorption behaviour of trivalente actinides and rare earth elements on clay minerals.” **In: S. Fried (Editor): Radioactive waste in geologic storage.** Pág. 201-214. 1979.

BREDEHOEFT, J.D. and MAINI, T.. “Strategy for Radioactive Waste Disposal in Crystalline Rocks”. Science. Vol. 213, Number 4505, pg 293-296. 1981.

BLANC, P.; LASSIN, A. and PIANTONE, P. “Thermodem a database devoted to waste minerals”. BRGM .Orléans, France. 2007. Disponível em <http://thermoddem.brgm.fr>. Acesso em 12.05.2007.

BLUM, A.E. and LASAGA, A.C. “The role of surface speciation in the dissolution of albite”. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, p. 2193-2201, 1991.

BRANDÃO, A. “Química e tecnologia das terras raras”. CETEM/CNPq. Série Tecnologia Mineral, vol. 66. 212 p. Rio de Janeiro. 1994.

BROOKINS, D.G. “Aqueous geochemistry of rare earth elements “. Reviews in Mineralogy, vol. 21, chapter 8, p. 201-225. 1989.

BRUNO, V.R.M. “Adsorção de cobre e chumbo em material particulado: efeito da matéria orgânica dissolvida”. Tese. 129 p. UNICAMP. Campinas. 2000.

BYRNE, R.H. and LI, B. “Comparative complexation behaviour of the rare earth elements”. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, n° 22. 1995.

CARDOSO, E. de M. “Apostila educativa: energia nuclear”. Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN. Disponível em <http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/energia.pdf> >. Acesso em 13/11/2008.

CHAPMAN, N.A. et all.”The Poços de Caldas Project : an introduction and summary of its implications for radioactive waste disposal”. J. of Geochemical Exploration, 45, p. 1-24, 1992.

CHOPPIN, G. R. “Structure and Thermodynamics of lanthanide and actinide complexes in solution”. Pure Applied Chemistry, vol. 27, p. 23-41, 1971.

_____. “Speciation of trivalent f elements in natural waters” J. Less-Common Met. Vol. 126. 1986.

_____. “Factors in Ln(III) complexation”. Journal of Alloys and Compounds, vol. 249, pp. 1-8. 1997

CNEN-NE-6.02. “Licenciamento de Instalações Radiativas. Posição Regulatória 6.02 / 001. Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN. Rio de Janeiro. 1998.

CNEN NE-6.05. “Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas”. Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN. Rio de Janeiro. 1985a.

CONCEIÇÃO, R.V. Comunicação pessoal.

COPPIN, F. et all. “Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite”. *Chemical Geology*, vol. 182, p. 57-68. 2002.

COSTA, C.H.R. da. “Estudo de mistura solo-carvão ativado como barreira reativa no tratamento de lixiviados de resíduos sólidos urbanos.” Dissertação. Universidade do Vale do Rio dos Sinos-UNISINOS. São Leopoldo, RS, 2006.

DANTAS, V. “O destino dos rejeitos radioativos”. *Brasil Nuclear*, ano 14, nº. 34, Pg. 8-13. 2008.

EDELSTEIN, N. M.. “Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides”. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 223, pp. 197-203. 1995.

ELETRONUCLEAR. “Panorama da Energia Nuclear – Setembro 2008”. GPL.G – Gerência de Planejamento Estratégico. Disponível em <http://www.eletronuclear.gov.br/downloads/41/287.pdf>. Acesso em 13/11/2008.

ENOKIHARA, C.T.. "Armazenamento de rejeitos radioativos no Brasil com ênfase especial em rochas". Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1980.

FIDELIS, I. and SIEKIERSKI, S. “The regularities in stability constants of rare earth complexes”. *J. Inor. Nuc. Chem.*, vol. 28, p. 185-188. 1966.

FIDELIS, I. and SIEKIERSKI, S. “On the regularities or tetrad effect in complex formation by f-electron elements. A double-double effect”. *J. Inor. Nuc. Chem.*, vol. 33, p. 3191-3194. 1971.

FONTANA, E. Comunicação pessoal.

FONTES, M.P.F. and ALLEONI, L.R.F. "Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils". *Scientia Agricola*. v. 63, n. 6, pp. 589-608. 2006. [on line: DOI= 10.1590/S0103-90162006000600014]

FORMOSO, M.L.L., NARDI, L.V.S. e HARTMANN, L.A. "Introdução". **In: FORMOSO, M.L.L., NARDI, L.V.S. e HARTMANN, L.A (Org.). "Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil."** 152p. Rio de Janeiro: CPRM/DNPM, 1989.

FREEDMAN, Y.E. et all. "Interactions of metals with minerals surfaces in a natural groundwater environment". *Chemical Geology*, vol. 116, p. 111-121. 1994.

FROIS, B. "Nuclear energy in a global context". *Nuclear Physics A*, vol. 805, pg. 320c-327c. 2008.

FYFE, W.C. "Nuclear waste isolation: an urgent international responsibility". *Engineering Geology*, vol. 52, pg. 159-161. 1999.

_____, "Desenvolvimento sustentável e conhecimento do planeta Terra: perspectivas para o século XXI". In: MENEGAT, R. e ALMEIDA, G. (Org.) **"Desenvolvimento Sustentável e Gestão Ambiental nas Cidades. Estratégias a partir de Porto Alegre"**. Porto Alegre, RS. Ed. da Universidade/UFRGS. Pág. 303-324. 2004.

HASS, J.R., SHOCK, E.L. and SASSANI, D.C."Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standart partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, pg. 4329-4350. 1995.

HIROMOTO, G. "Rejeitos radioativos". 4º Encontro Técnico Anual ASEC – Associação dos Engenheiros da CETESP. São Paulo, 20-21 de agosto de 2003. Disponível em <http://www.asec.com.br/v3/cont_encontros_4_programa.php>. Acesso em 13/11/2008.

HOHELLA, Jr., M.F. and A.F. White . "Chapter1: Mineral-water interface geochemistry: an overview". **Review in mineralogy**. Vol. 23 – Mineral Interface Geochemistry. USA. 1990.

HOHL, H.; SIGG, L.; STUMM, W. "Characterization of surface chemical properties of oxides in natural waters". *Advances in Chemistry Series*, v.189, p.1-31, 1980.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Scientific and technical basis for the near surface disposal of low and intermediate level waste, Technical Reports Series No. 412, IAEA, Vienna, 2002.

_____. "Radioactive waste management glossary". IAEA, Vienna, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Normas de apresentação tabular**. 3.ed. Rio de Janeiro, 1993.

JOHANNESSON, K.H., STETZENBACH, K.J. and HODGE, V.F. "Speciation of the rare earth element neodymium in groundwaters of the Nevada Test Site and Yucca Mountain and implications for actinide solubility". Applied Geochemistry, vol. 10, p. 565-572, 1995.

JONES, C. J. "A química dos elementos dos blocos d e f". Bookman. 184 p. São Paulo. 2002.

KASTENBER, W.E. and GRATTON, L.J. "Hazards of managing and disposing of nuclear waste". Physics Today, June, pg 41-46. 1997.

KEHEW, A.E. "Applied Chemical Hydrogeology". Prentice Hall. New York. 368p. 2001.

KIM, J.Y. et al., "Modeling of nuclide release from low-level radioactive paraffin waste: a comparison of simulated and real waste". J. of Hazardous Materials, B94, p. 161-178. 2002.

KOEPPEKASTROP, D. and De CARLO, E.H. "Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: an experimental approach". Chemical Geology, vol. 45, p. 251-263. 1992

KORETSKY, C. "The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective". Journal of Hydrology, vol. 230, issue 3-4, pg. 127-171. 2000 .

KRAUSKOPF, K.B. "Geology of high-level nuclear waste disposal". Ann. Rev. Earth Planet. Sci., vol. 16, pg. 173-200. 1988.

_____ .”Disposal of high-level nuclear waste: it is possible?” *Science*, vol. 249, n°. 4974, pg. 1231-1234. 1990.

KULIK, D.A. “Gibbs energy minimization approach to modeling sorption equilibria at the mineral-water interface: thermodynamic relations for multi-site-surface complexation”. *American Journal of Science*, vol. 302, p. 227-279. 2002

LANGMUIR, D. “Aqueous environmental geochemistry”. New Jersey, Prentice Hall. 1997.

LEE, J.H. and BYRNE, R.H. “Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 56, pg. 1127-1137. 1992.

LEWIS, A.J. et al. “Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 62, n° 4, Pg 657-663. 1998.

LIMA, T.A.F. de; OLIVEIRA, E.K. de and RIOS, F.J. “Repositórios para rejeitos radioativos de alto nível (RANR) no Brasil: o emprego da platina Leitz HS 1350 no auxílio para caracterização de áreas candidatas.” 2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007. Santos, SP, Brazil, September 30 to October 5, 2007

LUO, Y. and MILLERO, F.J. “Effects of temperature and ionic strength on the stabilities of the first and second fluoride complexes of yttrium and the rare earth elements”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, n° 21, pg. 4301-4308. 2004.

LÜTZENKIRCHEN, J. “Ionic Strength Effects on Cation Sorption to Oxides: Macroscopic Observations and Their Significance in Microscopic Interpretation”. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 195. p. 149-155. 1997.

MAMIER, N. and FROMAGE, F. “Comparing electrostatic and non-electrostatic surface complexation modelling of the sorption of lanthanum on hematite”. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 212, p. 252-263. 1999.

MARTELL, A.E. and HANCOCK, R.D. "Metal Complexes in Aqueous Solutions". Plenum, New York, 1996. Disponível em http://books.google.com.br/books?id=2rnO3wBQnMoC&dq=Metal+Complexes+in+Aqueous+Solutions&printsec=frontcover&source=bn&hl=pt-BR&ei=p56PSdvnIdCCtwe_1-WUCw&sa=X&oi=book_result&resnum=4&ct=result#PPA5,M1. Acesso em 12.11.2008.

MARTINS, J.B.L. "Introdução à química de estado sólido". Instituto de Química. UnB. Disponível em <http://www.unb.br/iq/lqc/Joao/>, 20.nov.2008.

MASUDA, A. et al. "Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M". *Geochemical Journal*, vol. 21, p. 119-124. 1987.

MCCOMBIE, C. "Nuclear waste management worldwide". *Physics Today*, June, pg. 56-62. 1997.

MCLENNAN, S.M. "Rare earth element geochemistry and the tetrad effect". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, nº 9, Pg 2025-2033. 1994.

MEUNIER, AL. et al. "Heterogeneous reactions of dioctahedral smectites in illite-smectite and kaolinite-smectite mixed-layers: applications to clay materials for engineered barriers". *Applied Geochemistry, Suppl. Issue nº 1*, p. 143-150, 1992.

MILLERO, F.J. "Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 56, pg. 3123-3132. 1992.

MILNES, A.G. et al. "Geoscience and high-level nuclear waste disposal: the Nordic scene". *Episodes*, Vol. 31, No. 1, p.168-175. 2008.

MINAMI, M. and MASUDA, A. "Approximate estimation method of the degree of lanthanide tetrad effect and application to the tetrad effects in lanthanide ionic radii". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 177, n. 181, pg. 1021-1022. 1998.

MOELLER, T. et al. "The coordination chemistry of yttrium and the rare earth elements". *Chemical Reviews*, vol. 65, nº 1. 1965.

MORSS, L.R. "Thermochemical Properties of Yttrium, Lanthanum, and the Lanthanide Elements and Ions". *Chemical Reviews*, vol. 76, n. 6, p. 827-841. 1976. DOI: 10.1021/cr60304a007.

NERETNIEKS, I. "Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide retardation?" J. of Geophysical Research, vol. 85, n. 38, p. 4379-4397. 1980.

NORDSTROM, D.K. et al. "Ground water chemistry and geochemical modeling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi (mine) and the Morro do Ferro analogue study sites Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil." J. of Geochemical Exploration, 45, p. 249-288, 1992.

NORTH, D. W. "Unresolved problems of radioactive waste: motivation for a new paradigm". Physics Today, June, pg 48-54. 1997.

_____. "A perspective on nuclear waste". Risk Analysis, vol. 19, n°. 4, pg. 751-758. 1999.

NUGENT, L.J. "Theory of the tetrad effect in the lanthanide(III) and actinide(III) series". J. Inor. Nuc. Chem., vol. 32, p. 3485-3491. 1970.

PARNEIX, J.C. "Effect of hydrothermal alteration on radioelement migration from a hypothetical disposal site for high-level radioactive waste: example from the Auriat granite: France". Applied Geochemistry, Suppl. Issue n° 1, p. 253-268, 1992.

PAYNE, T.E. et al "Radionuclide applications in laboratory studies of environmental surface reactions". J. of Environmental Radioactivity, vol. 76, p. 237-251. 2004.

PEPPARD, D.F., MASON, G.W. and LEWEY, S. "A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering lanthanides(III)". J. Inor. Nuc. Chem., vol. 31, p. 2271-2272. 1969.

PEPPARD, D.F. et al "Analogous actinide (III) and lanthanide (III) tetrad effect". J. Inor. Nuc. Chem., vol. 32, p. 339-343. 1970.

PÉREZ, D.V. e CAMPOS, R.C. de."Especiação em solos: aspectos gerais". Documento 47. Embrapa Solos. Embrapa. Rio de Janeiro, Novembro 2003. 33p. ISSN 1517-2627.

PIASECKI, W. and SVERJENSKY, D.A. "Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 72, p. 3964-3979. 2008.

PIERANGELI, M.A.P. et al. "Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Vol. 31, n. 4, pág. 819-826. 2007. doi: 10.1590/S0100-06832007000400022

PINEDO, P. et all. "Consideration of environmental change in performance assessments". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 84, pg. 185-209. 2005.

POURRET et all. "Rare earth elements complexation with humic acid". *Chemical Geology*, vol. 243, pg. 128-141. 2007.

PULS, R.W., AMES, L.L. and McGARRAH, J.E. "The use of Batch tests as a screening tool for radionuclide sorption characterization studies, Hanford, Washington, U.S.A.". *Applied Geochemistry*, vol. 4, p. 63-77, 1989.

QUINN et all. "Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: influence of solution complexation with carbonate". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 70, p. 4151-4165. 2006.

RAGAVAN, A.J. "Linear free energy relationship applied to trivalent cations with lanthanum and actinium oxide and hydroxide structure". *Journal of Nuclear Materials*, vol. 358, pg. 47-51. 2006

RIOS, J.F.; FUZIKAWA, K.; ALVES, J.V.; NEVES, J.M.C., "Repositórios para rejeitos radioativos de alto nível (RANR) no Brasil: a importância de estudos geoquímicos (microtermométricos) e de migração de fluidos em rochas potencialmente hospedeiras". *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, Vol.5 n1 (2003).

RODELLA, A.A. "Introdução à especiação iônica em solução aquosa". FEALQ, Piracicaba, SP. 2006. 141p.

SÁ, B.L.V. de. "Modelo simplificado para simulação da liberação de radionuclídeos de repositórios de rejeitos radioativos". Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo. São Paulo. 2001.

SHINZATO, M.C. “Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica”. Revista do Instituto Geológico. Vol. 27-28 (1/2). Pág. 65-78. São Paulo. 2007

SIEKIERSKI, S. “Further observations on the regularities associated with the formation of the lanthanide and actinide complexes”. J. Inor. Nuc. Chem., vol. 32, p. 519-529. 1970.

SILVA, J.F.S. “Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha Sargassum sp.” Tese de Doutorado, UNICAMP. Campinas. 157p. 2006.

SOARES, M.R. “Coeficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo”. Tese. USP. Piracicaba, SP. 2004.

SODRÉ, F.F., LENZI, E. e COSTA, A.C.S. da. “Utilização de modelos físico-químico de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos.”. Química Nova, Vol. 24, No. 3, pág. 324-330. 2001

SPARKS, D.L. “Environmental soil chemistry”. Academic Press. California, USA. 267 p. 1995.

STOOP, W.A. “Ion adsorption mechanisms in oxidic soils: implications for point zero charge determinations”. Geoderma, vol. 23, p. 303-314, 1980.

SVERJENSKY, D.A. “Europium redox equilibria in aqueous solution”. Earth and Planetary Science Letters, vol. 67, p. 70-78. 1984.

TERTRE, E. “Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu’à 150°C: étude expérimentale et modélisation”. These. Université Toulouse III – Paul Sabatier. 237 p. 2005a.

TERTRE, E. et all. “Experimental study of adsorption of Ni²⁺, Cs⁺ and Ln³⁺ onto Na-montmorillonite up to 150°C”. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 69, p. 4937-4948. 2005b.

TERTRE, E. et al. "Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: experimental and modeling study". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, p. 4579-4599. 2006.

TERTRE, E.; HOFMANN, A. and BERGER, G. "Rare earth element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the generalised composite approach". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72, p. 1043-1056. 2008.

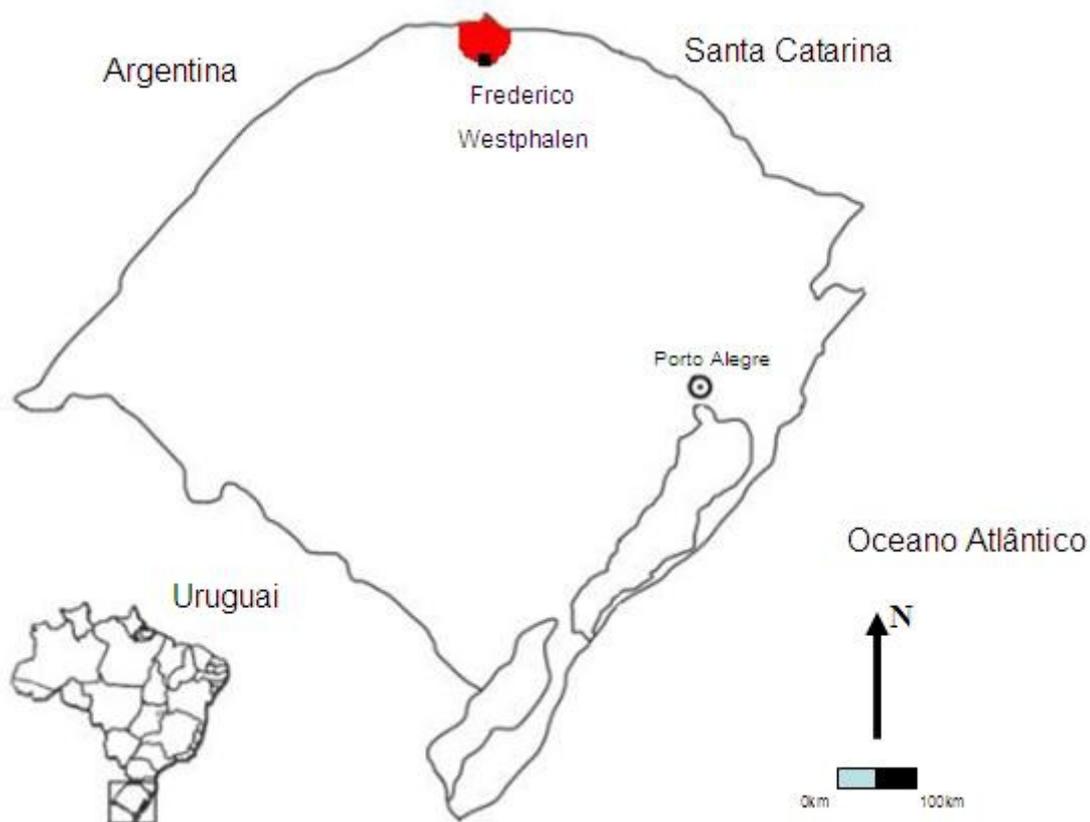
VIEILLARD, P. and RASSINEUX, F. "Thermodynamic and geochemical modelling of the alteration of two cement matrices". *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue n° 1, p. 125-136, 1992.

WHITE, A.F., YEE, A. and FLEXSER, S. "Surface oxidation-reduction kinetics associated with experimental basalt-water reaction at 25°C. *Chemical Geology*, vol. 49, p. 73-86. 1985.

WOOD, S. A. "The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural Waters". *Chemical Geology*, Volume 82, pag. 159-186. 1990.

ZAKHAROVA, E.V. et al. "Behavior of radionuclides in geologic formations used for underground disposal of liquid nuclear wastes". *Deep injection disposal of hazardous and industrial waste*. Chapter 40, Pg. 663-668, 1996.

**ANEXO 1: Mapa do RS. Localização da região da Formação Serra Geral.
Coleta da amostra BTO de basalto.**



Fonte: Fontana. E. (comunicação pessoal) – *modificado*.

ANEXO 2: Resumo submetido ao 18TH Annual V.M. Goldschmidt Conference. Vancouver, Canadá. July, 2008. Publicado em: *Geochimica et Cosmochimica Acta – Special Supplement. Vol. 72, n° 12S, p. A70. July, 2008.*

“Behaviour of lanthanides in sorption process at the thermodynamic prospect”.

J.B. BELLINE^{1*}, R.V. CONCEIÇÃO², M.L.L. FORMOSO², E. TERTRE³ AND G. BERGER⁴

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

²Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

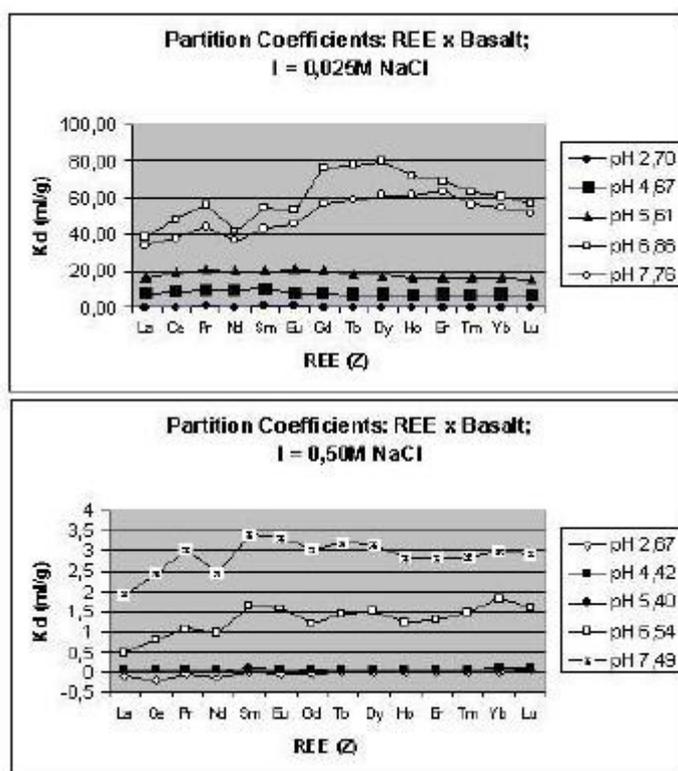
³Université des Sciences et Technologies de Lille1, Villeneuve d’Ascq, France

⁴Université Toulouse III, Toulouse, France

(*correspondence: jean.belline@ufrgs.br)

The aim of this work is to investigate the geochemical behaviour of lanthanides in sorption process under controlled conditions of pH, temperature and ionic strength in sodium chloride solutions (I=0,025M and I=0,50M).

A thermodynamic datas of complex formation were evaluated without helpful computer code, however the several datas in the literature contributed for this evaluation, in special, of the carbonate, oxalate and phosphate complexes using free-energy relationships with the stability constants according to the review of Wood [1] and Milero [2]. In our work, the most important range of pH for lanthanides sorption is the interval between 5.6 at 7.6, where the pH was adjusted by addition of HNO₃. Fig. 1 shows the partition coefficients calculated by batch experiments for each ionic strength.



[1] S.A. Wood. (1990) *Chem. Geol.* **82**, 159-186. [2] F.J. Millero (1992) *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3123-3132. [3] Y.R. Luo & R.H. Byrne (2004) *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(4) 691-699.

ANEXO 3: Resumo submetido ao 44º Congresso Brasileiro de Geologia. Curitiba, PR – 26 a 31 de Outubro, 2008. Publicado em: Anais ..., pág. 891. Sessões Técnico-Científicas: 7 – Geoquímica de superfície.

“Adsorção dos elementos terras raras em amostra de basalto. Análise termodinâmica.”

Jean de B. Belline⁽¹⁾, Rommulo V. Conceição⁽²⁾ e Milton L.L. Formoso⁽²⁾.

(1) Prog. de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

(2) Instituto de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RESUMO: Elementos terras raras (ETR) são utilizados neste trabalho em função de sua analogia com os actínídeos, visando a investigar o comportamento geoquímico e a especiações dos mesmos em águas naturais, buscando a possibilidade de armazenamento geológico de rejeitos radioativos. Foi realizado experimento de percolação dos ETR, a 100ppb, no basalto (com granulometria 80 mesh) em soluções com força iônica $I= 0,025$ M e $I=0,5$ M de NaCl, sob temperatura de 25°C e 1 atmosfera. O pH foi controlado em uma faixa de 5,6 a 7,6 com adição de HNO₃. As concentrações foram analisadas por ICP-MS. A formação de complexos inorgânicos foi modelada através de diversos dados na literatura para carbonatos, fosfatos, cloretos e hidróxidos. As equações usadas para as especiações, associadas aos dados obtidos no experimento, permitiram considerações sobre a capacidade de troca catiônica e constantes de estabilidades.

Palavras-chave: elementos terras raras; complexação, energia livre de Gibbs.

ANEXO 4: Dados iniciais do experimento Batch.

Initial solutions									
0,025 M			pH control						
Empty Flask	Flasc+Sample (basalt+Ionic strenght solution)	Solution+basalt	Day 1	Day 2	adjustment	Day 3	adjustment	Day 4	
10,213	30,692	20,479	6,7	6,76		6,73		6,73	
10,253	31,26	21,007	2,6	2,73		2,8		2,8	
10,116	30,44	20,324	4,77	5,63	4,72	5,11	4,9	4,94	
10,197	30,223	20,026	8,61	7,35	9	7,95	9,79	9,34	
10,228	30,879	20,651	7,49	6,93	7,91	7,23	9,22	7,44	
0,5 M									
10,152	30,804	20,652	6,62	6,54		6,62			
10,205	30,988	20,783	2,54	2,66		2,71			
10,183	28,697	18,514	4,62	5,38	4,7	5,06	4,7	4,85	
10,155	30,19	20,035	8,73	7,85	8,73	7,32	9,54	8,97	
10,207	29,416	19,209	7,51	6,85	7,37	7,06	7,41	7,06	

