

## MODELO PREDITIVO DA MOBILIDADE DE MOLIBDÊNIO E URÂNIO DE MINA DESATIVADA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Mariana de Oliveira Reis <sup>1</sup>; Ricardo Geraldo de Sousa <sup>2</sup>; Adriana de Souza Medeiros Batista <sup>3</sup>

**Resumo** – A determinação das espécies químicas dos metais traço presentes em regiões de mineração de urânio é uma etapa importante ao entendimento dos processos geoquímicos relacionados. O molibdênio é um oligoelemento presente em algumas regiões ricas em urânio. Existe o desafio de se separar os dois elementos de forma que etapas do ciclo do combustível nuclear, como o enriquecimento do urânio, não percam em eficiência. Sabendo que técnicas de separação utilizadas também podem apresentar impacto ambiental, não tratando produtos e subprodutos adequadamente, o objetivo com esse trabalho foi estudar uma possibilidade de separação mais viável desses elementos. Nesse sentido, foram realizadas simulações utilizando o *software* PHREEQC, com base em variáveis termodinâmicas e constantes de equilíbrio. Dados de entrada foram obtidos de duas formas: pela extração de água em contato com solo de uma região de mina de urânio desativada, seguida de análise por ICP-MS, com simulações considerando diferentes condições de pH e a presença/ausência de matéria orgânica nas águas subterrâneas; e também pela consulta à literatura utilizando dados de concentração provenientes de artigo. Foi possível distinguir condições em que a disponibilidade química de urânio e molibdênio difere, viabilizando extração seletiva utilizando resina de troca iônica. A simulação mostrou que a melhor condição para a extração seletiva de molibdênio da mina de urânio é em pH ácido, pois o molibdênio forma molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) enquanto o urânio forma complexos catiônicos. Sob condições neutras ou básicas formam complexos semelhantes quanto à carga, confirmando a semelhança química dos elementos.

**Abstract** – The determination of chemical species of trace metals present in uranium mining regions is an important step in understanding the related geochemical processes. Molybdenum is a trace element present in some uranium-rich regions. There is the challenge of separating the two elements so that steps in the nuclear fuel cycle, such as uranium enrichment, do not lose efficiency. Knowing that separation techniques used can also have an environmental impact, not treating products and by-products properly, the objective of this work was to study a more viable possibility of separating these elements. In this sense, simulations were performed using the PHREEQC software, based on thermodynamic variables and equilibrium constants. Input data were obtained in two ways: by extracting water in contact with soil from a deactivated uranium mine region, followed by analysis by ICP-MS, with simulations considering different pH conditions and the presence/absence of organic matter in the groundwater; and also, by consulting the literature using concentration data from articles. It was possible to distinguish conditions in which the chemical availability of uranium and molybdenum differs, enabling selective extraction using ion exchange resin. The simulation showed that the best condition for the selective extraction of molybdenum from the uranium mine is at acidic pH, as molybdenum forms molybdate ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) while uranium forms cationic complexes. Under neutral or basic conditions, they form complexes similar in charge, confirming the chemical similarity of the elements.

**Palavras-Chave** – Molibdênio, mina de urânio, simulação hidrogeoquímica, proteção ambiental.

<sup>1</sup> Eng., MsC, Universidade Federal de Minas Gerais, (31) 98452-1225, mor\_reis@hotmail.com

<sup>2</sup> Eng., PhD, Universidade Federal de Minas Gerais, (31) 98837-4900, sousarg@deq.ufmg.br

<sup>3</sup> Tec.Radio., PhD, Universidade Federal de Minas Gerais, (31) 99866-3048, adriananuclear@yahoo.com.br

## 1. INTRODUÇÃO

O molibdênio (Mo) é um oligoelemento essencial para a saúde humana, mas pode ser tóxico em altas doses. Diretrizes para molibdênio na água variam de 5 a 100.000 µg/L com valores mais rígidos aplicados para água potável e de irrigação e menos para águas subterrâneas em torno de minas de urânio [Frascoli e Hudson-Edwards 2018]. De acordo com documento publicado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), em 1995, o limite de molibdênio em águas subterrâneas para ações de remediação em locais de processamento de urânio inativos é de 100 µg/L. [U.S. EPA 1995]. Resíduos de mineração e minas de urânio são fontes de Mo para o meio ambiente, portanto estudar como esse elemento está disponível nesse cenário é um passo importante para prever uma forma eficiente de recuperá-lo e quais variáveis influenciam no processo. Na Engenharia Nuclear o molibdênio aparece como um elemento que demanda atenção, com um ponto de interesse técnico-científico comum sua extração seletiva em relação a outros elementos.

O molibdênio e o urânio compartilham diversas propriedades geoquímicas, sendo elementos sensíveis redox, ou seja, podem se apresentar solúveis ou insolúveis dependendo das condições do meio – se oxidante ou redutor. O urânio é geralmente reduzido por agentes como matéria orgânica, sulfetos (por exemplo, pirita), hidrocarbonetos, ou minerais portadores de Fe-Mg. O molibdênio pode formar uma variedade de minerais hospedados em minérios de urânio: molibdenita (MoS<sub>2</sub> cristalizado) e jordisita (MoS<sub>2</sub> amorfo) são frequentemente associadas a uraninita ou pechblenda, sendo o molibdênio também presente em pequenas quantidades na própria pechblenda e em vários minerais de urânio [Migeon *et al.* 2020].

No ciclo do combustível nuclear, o molibdênio é uma impureza difícil de separar durante a extração de urânio e processos de purificação. Os concentrados de minério de urânio (UOCs) podem ter uma quantidade significativa de molibdênio que tanto se origina de variações nas composições do minério quanto pode ser atribuída ao processamento: lixiviação, extração e precipitação. De forma a atender às especificações da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), a concentração de molibdênio no urânio deve ser inferior a alguns limites, já que fluoretos de Mo voláteis se formariam durante a conversão a UF<sub>6</sub> o que dificultaria o enriquecimento adequado de <sup>235</sup>U, e o Mo absorveria nêutrons e diminuiria o rendimento da fissão nuclear [Migeon *et al.* 2020].

Assim, a separação seletiva mais eficiente de Mo no processamento de urânio é uma necessidade técnica relevante. Nos minérios de urânio, as concentrações de U variam de algumas centenas de µg/g a 20% em peso, enquanto as concentrações de Mo variam de poucos ng/g a mais de 0,5% em peso. Em concentrados de minério de urânio, a concentração de Mo deve ser inferior ao limite de especificação de 0,15% em peso, conforme relatório da IAEA de 1993 (*Uranium Extraction Technology*, nº359) correspondendo a uma razão Mo/U < 2.10<sup>-3</sup> (assumindo um teor mínimo de U de 65% em peso) [Migeon *et al.* 2020].

Nesse trabalho realizou-se um estudo por meio de simulação utilizando o software livre de modelagem hidrogeoquímica PHREEQ, visando a avaliação da especiação química dos compostos de interesse em água subterrânea. O objetivo foi identificar semelhanças e diferenças no comportamento do urânio e do molibdênio sob condições ambientais distintas, em região de mina de urânio desativada. Os dados de entrada para a simulação foram obtidos de duas regiões: para uma delas de forma experimental em parceria com grupo de pesquisa espanhol, com concentrações de elementos/íons provenientes de análises por ICP-MS a partir da água colocada em contato com solo de região de mina em Villar de la Yegua, Salamanca, Espanha [Lozano *et al.* 2020]; e para outra por meio de literatura por consulta direta a artigo [De Carvalho Filho *et al.* 2017], nesse caso para a região de Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil. Os resultados da simulação são discutidos em relação à possibilidade de extração seletiva de molibdênio de extratos de urânio.

No Brasil, a empresa pública INB (Indústrias Nucleares do Brasil) vinculada ao Ministério de Minas e Energia, é a responsável pela mineração de urânio. Atualmente, as atividades são realizadas no município de Caetité, Bahia, mas a exploração de urânio no Brasil teve início em Caldas-MG (1982), estando essa mina hoje em fase de descomissionamento. A fim de comparar regiões de mineração desativadas e o respectivo impacto ambiental associado, selecionou-se a mina de Caldas para dados comparativos com a mina desativada Esperanza, em Salamanca.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Procedimento computacional

O software hidrogeoquímico livre PHREEQC foi utilizado para o procedimento computacional. As simulações foram realizadas tanto para amostras experimentais de análises de solo coletadas na região de Villar de la Yegua, Salamanca, Espanha, obtidas em parceria com grupo de pesquisa espanhol, quanto para dados obtidos através de artigo [De Carvalho Filho *et al.* 2017] para a região de Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil.

Os dados inseridos para cada amostra analisada foram a concentração dos componentes químicos presentes e o pH medido, além do valor de temperatura para processar a simulação (adotado como 25°C). O banco de dados termoquímico selecionado foi o proveniente do *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL), modelo aquoso, devido à disponibilidade de informações sobre os elementos químicos trabalhados nessa base. Ainda, foram realizadas simulações utilizando os dados experimentais da mina da Espanha variando-se o pH, de forma a explorar a influência dessa variável na composição da água quanto aos componentes de interesse, fazendo explorações em pH ácido (3), neutro (7) e básico (9), e como as amostras continham matéria orgânica, optou-se por simular incluindo a reação de degradação.

Os resultados das simulações fornecem informações sobre a especiação química dos compostos formados, bem como o índice de saturação das fases minerais obtidas. Desse modo, permitiram a comparação das condições de diferentes minas de urânio, como estariam disponíveis molibdênio e urânio, e uma exploração mais específica para a mina da Espanha quanto a condições de variação de pH.

### 2.2. Áreas de mina exploradas

#### 2.2.1 Villar de la Yegua

Amostras de solo foram coletadas de uma área localizada a oeste da Espanha, na província de Salamanca (40°43'N; 6°42'E). Cada amostra compreendeu uma camada de solo de 20 cm de profundidade coletada usando um amostrador de tubo dividido EIJKELKAMP. Partículas de solo maiores que 2 mm foram removidas depois que as amostras de solo foram secas ao ar e os grandes agregados quebrados em pedaços. A parte restante das amostras foi então completamente homogeneizada e caracterizada química e fisicamente [Lozano *et al.* 2020]. A mina Esperanza está localizada nesta região, e foi explorada através de poços e galerias durante a década de 1960 (Figura 1).



Figura 1. Mapa da região onde está localizada a mina Esperanza, Salamanca, Espanha.

Fonte: Google Maps, 2022.

Segundo Santos-Frances *et al.* (2018), a região está localizada a 700–800m acima do nível do mar, e tem precipitação anual de 500–600mm, temperatura média de ~12°C e evapotranspiração anual de 700–800mm. O clima é subúmido, temperado e seco no verão. O regime de umidade e temperatura dos solos é xérico e méxico, respectivamente. A vegetação climatofílica desta área corresponde a carvalhos silícicos supra-mediterrânicos. A concentração de urânio em rochas graníticas do noroeste da Espanha varia entre 5,3 e 27,7 mg.kg<sup>-1</sup>, e as concentrações nos solos desenvolvidas a partir das mesmas rochas são semelhantes (4,8 e 29,2 mg.kg<sup>-1</sup>) [Santos-Frances *et al.* 2018].

As amostras de solo coletadas foram separadas de acordo com a textura e umedecidas com diferentes quantidades de água deionizada para estudar a influência do volume de chuva (relacionada a diferentes graus de umidade) [Rodríguez *et al.* 2018]. Amostras de água do solo foram coletadas por centrifugação para simular a pressão de sucção radicular das plantas. A centrifugação para retirada de água foi realizada em diferentes momentos após a umidificação do solo para simular períodos de estiagem (tempo de contato do solo com a água). Para uma combinação dessas variáveis, ou seja, textura do solo, umidade e tempo de contato com a água, além da extração da solução em três níveis de pressão, um total de 81 amostras foram preparadas, com base em um planejamento fatorial 3k, 3 níveis para cada um dos 4 fatores analisados [Lozano *et al.* 2020].

As soluções extraídas, nomeadas com a codificação GE01 a GE81, foram analisadas e as concentrações dos elementos nas amostras foram determinadas por Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) [Rodríguez *et al.* 2018]. O pH e a condutividade foram obtidos diretamente misturando-se uma alíquota de solo com água destilada (1:1) e medindo-se diretamente com um pHmetro Hanna. A determinação da concentração de nutrientes do solo e da quantidade de matéria orgânica foi realizada em parceria com o Grupo de Ciências do Solo da Universidade de Salamanca, Faculdade de Ciências Agrárias e Ambientais. Através dos resultados, 2 das 81 análises foram selecionadas como base para a simulação pelo programa PHREEQC apresentada neste trabalho (GE21 e GE42). Para a escolha desses resultados de ICP-MS para uso na simulação, utilizou-se como critério a maior proporção de urânio e molibdênio verificada, uma vez que são os elementos alvo do estudo.

### 2.2.2 Poços de Caldas

A Mina de Urânio de Caldas está localizada no Planalto de Caldas, no Brasil (Figura 2), dentro de um diâmetro de 30–35 km de caldeira vulcânica alcalina, e é controlada pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB), estando atualmente em processo de desativação. A mineração no local começou em 1982 e cessou em 1995. A oxidação de minerais de sulfeto, principalmente pirita (FeS<sub>2</sub>), em minério de urânio e rochas hospedeiras é responsável pela geração de drenagem ácida de mina, principalmente a céu aberto [De Carvalho Filho *et al.* 2017].

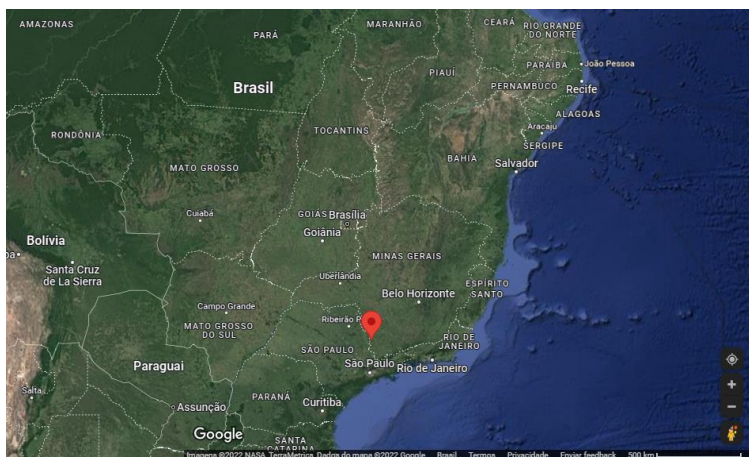


Figura 2. Mapa da localização da Mina de Urânio de Caldas, Minas Gerais, Brasil.

Fonte: Google Maps, 2022.

Segundo descrito por De Carvalho Filho *et al.* (2017), a área de estudo explorada, usada no presente trabalho como fonte de dados para simulação, tem cerca de 100 km<sup>2</sup> e abrange parcialmente as instalações da mina de Caldas, além de três bacias hidrográficas: Rio Taquari, Riacho Soberbo e Riacho Consulta. A temperatura média anual da região é de 19°C, variando entre 1 e 36°C. A média anual de precipitação é de cerca de 1700 mm, com 80% da precipitação concentrada entre outubro e março de cada ano. O depósito de urânio foi definido pela mineralização U-Th-Zr-Mo-REE (elementos terras raras). O minério tem teor médio de cerca de 1000 ppm para urânio e teores máximos de 15.000 ppm para zircônio, 1.500 ppm para molibdênio e 200 ppm para tório.

Para o trabalho realizado por De Carvalho Filho *et al.* (2017), um total de 98 amostras de água de superfície foram coletadas de 12 estações de amostragem nas estações chuvosa e seca em 2010 e 2011. Para caracterizar hidroquimicamente as potenciais fontes de contaminação, duas estações de amostragem estavam localizados dentro das lagoas de efluentes: estação A1-75 na lagoa de retenção de efluentes da pilha de rejeitos #4 (WRP#4) e na estação A2-25 na lagoa de decantação de efluentes imediatamente a jusante da barragem de rejeitos (TD), sendo esses dois pontos utilizados como fontes de dados para as simulações em PHREEQC feitas nesse trabalho, explorando uma possível condição de água subterrânea. Os dados utilizados se referem a valores medianos (número de amostras N=4) dos parâmetros analisados. Eh (potencial redox), pH e EC (condutividade elétrica) foram medidos *in situ*, usando um medidor portátil multiparâmetro Ultrameter II (Myron L Company).

Amostras de água para análises isotópicas foram coletadas em frascos de vidro limpos (100 mL), fornecido com tampas polyseal. Para outras determinações, amostras de água foram coletadas em garrafas de polietileno devidamente limpo (500 mL). As amostras (exceto aquelas para análises isotópicas) foram filtradas através de membranas de 0,45 µm, e as amostras para análises de metais e cátions foram acidificadas com HNO<sub>3</sub> (pH < 2). Os frascos foram devidamente embalados em caixas termicamente isoladas (± 4°C) e despachados o mais rápido possível ao laboratório. Cálcio, alumínio e ferro foram determinados por espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES); sulfato e cloreto por cromatografia iônica; flúor por eletrodo íon-seletivo (ISE); arsênico, chumbo, cádmio, manganês, molibdênio, urânio, tório e zinco pelo ICP-MS. Todas as análises acima mencionadas foram feitas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN/Brasil), conforme descrito no artigo de referência.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão mostrados os parâmetros físico-químicos que caracterizam as amostras utilizadas como base para as simulações realizadas em PHREEQC. Para o software, foram fornecidos os dados de concentração de cada elemento presente nas amostras, bem como os íons e o pH. Observa-se que a relação entre as concentrações de urânio por molibdênio é muito maior para GE21, onde o molibdênio aparece em uma concentração bem menor que o urânio. Outras diferenças entre as amostras são os altos teores de manganês (Mn), ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn), para GE21, e mercúrio (Hg) e selênio (Se) para GE42. Além disso, a amostra GE21 possui maior teor de sulfatos e GE42 de nitratos: em relação aos íons presentes as amostras podem ser classificadas em mista-mista (GE21) e mista-bicarbonatada (GE42) [Reis *et al.* 2021]. Comparando as amostras A1-75 e A2-25 nota-se que a concentração de cálcio e molibdênio é muito superior para A2-25, mas para todos os outros elementos e íons medidos isso ocorre para a amostra A1-75, destacando-se a elevada concentração de urânio aferida.

Simulações foram feitas a partir de todas as quatro amostras, considerando os dados da Tabela 1, e para as amostras GE21 e GE42 simulou-se ainda a condição de reação de degradação de matéria orgânica, sendo os resultados mostrados na Tabela 2. Isso porque esse parâmetro pode afetar o índice de saturação (SI) de alguns elementos presentes. Os minerais supersaturados, ou seja, que apresentaram índice SI positivo e, portanto, um indicativo da possibilidade de formação da fase sólida mineral a partir da solução aquosa, variam de acordo com as amostras, acidez do meio e presença de matéria orgânica.

Tabela 1. Concentração dos elementos presentes e parâmetros físico-químicos das amostras.

	GE21	GE42	A1-75	A2-25
Li (µg/L)	0,07	1,02		
Na (µg/L)	3097,9	5432,6		
Mg (µg/L)	7592,5	5918,6		
K (µg/L)	1591,4	2609,2		
Ca(µg/L)	12928,3	11080,4	80000,0	164500
Co (µg/L)	8,24	14,98		
Rb (µg/L)	1,91	2,36		
Sr (µg/L)	124,76	114,75		
Cd (µg/L)	Indetectável	Indetectável	36,00	0,53
Sn (µg/L)	0,97	1,73		
Ba (µg/L)	37,30	41,67		
Hg (µg/L)	Indetectável	2,73		
Pb (µg/L)	0,66	<0,5	25,1	0,6
U (µg/L)	29,24	18,70	8876,5	2,7
Al (µg/L)	3,98	Indetectável	157500	540
Ti (µg/L)	0,70	<0,5		
Cr (µg/L)	5,74	<0,5		
Mn (µg/L)	11927,3	7374,4	75000	570
Fe (µg/L)	103,79	Indetectável	840	150
Ni (µg/L)	7,10	5,53		
Cu (µg/L)	20,51	11,59		
Zn (µg/L)	158,70	25,09	16690,0	40
As (µg/L)	2,24	2,18	32,9	0,3
Se (µg/L)	1,90	6,03		
Mo (µg/L)	0,68	4,77	0,1	126,9
Fluoreto (mg/L) - F <sup>-</sup>	1,023	1,000	123,00	3,79
Cloreto (mg/L) - Cl <sup>-</sup>	6,33	4,11		
Nitrito (mg/L) – NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,24	8,84		
Brometo (mg/L) - Br <sup>-</sup>	3,54	3,54		
Nitrato (mg/L) – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,63	14,09		
Fosfato (mg/L) – PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3,28	3,27		
Sulfato (mg/L) – SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21,40	3,88	1300,96	405,12
Amônio (mg/L) – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,26	Indetectável		
pH	6,73	7,25	3,65	6,14
Condutividade (µs/cm)	232,0	184,5	1788,5	792,2
Matéria Orgânica (mg/L O <sub>2</sub> )	14,4	12,8		
Bicarbonato (meq /L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,40	0,40		

Tabela 2. Resultados de concentração de espécies químicas e índice de saturação da fase mineral obtidos por simulação.

	$MoO_4^{2-}$ (mol/kg)	$MoSe_2$		$U$ (mol/kg)	
A1-75	$1,044 \cdot 10^{-9}$			$UO_2SO_4$	$2,576 \cdot 10^{-5}$
				$UO_2^{2+}$	$7,756 \cdot 10^{-6}$
A2-25	$1,323 \cdot 10^{-6}$			$UO_2(OH)_2$	$8,081 \cdot 10^{-9}$
				$UO_2F^+$	$1,501 \cdot 10^{-9}$
		OM(N)	OM(S)	OM(N) ( $UO_2PO_4^-$ )	OM(S) ( $U(OH)_4$ )
GE21	$7,088 \cdot 10^{-9}$	-42,94	12,11	$6,055 \cdot 10^{-8}$	$1,229 \cdot 10^{-7}$
GE42	$4,972 \cdot 10^{-8}$	-50,80	9,26	$3,767 \cdot 10^{-8}$	$7,857 \cdot 10^{-8}$

\*Onde OM(N) = sem considerar a reação de degradação de matéria orgânica, e OM(S) = considerando a reação de degradação de matéria orgânica.

Para todas as amostras, a espécie  $MoO_4^{2-}$ , um ânion, é a única relatada para molibdênio. Para as amostras A1-75 e A2-25, destaca-se a presença de urânio 6+, sendo os compostos  $UO_2SO_4$  e  $UO_2^{2+}$  predominantes para A1-75, e  $UO_2(OH)_2$  e  $UO_2F^+$  predominantes para A2-25. Para ambas as amostras não há indicação da formação de uma fase mineral saturada contendo molibdênio – destaca-se nesse caso que não foram entrados com valores de concentração para selênio para essas amostras, conforme exposto na Tabela 1, com base no artigo de referência para esses dados [De Carvalho Filho *et al.* 2017]. Para as amostras GE21 e GE42, quando não se considera a reação de degradação da matéria orgânica, a forma predominante de urânio também é o U(6+), com destaque para  $UO_2PO_4^-$ , seguido dos compostos  $UO_2HPO_4$ ,  $UO_2(OH)_2$  e  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ , em menor grau, para as três amostras. Considerando a degradação da matéria orgânica, a supersaturação é alcançada para a fase  $MoSe_2$  presente nas amostras GE21 e GE42, e as espécies com maior teor de urânio agora são U(4+), especificamente  $U(OH)_4$ .

Pode-se ver, de forma preliminar, que o desenvolvimento de uma resina aniônica capaz de reter o íon molibdato se mostra uma opção interessante. Avaliando a especiação química do urânio em diferentes condições, tanto na mina de Caldas quanto em Salamanca (condição de degradação da matéria orgânica), parece haver predominância de cátions e espécies neutras, favorecendo assim a separação do molibdênio do urânio. Em uma segunda exploração, variou-se os valores de pH para as amostras GE21 e GE42 de forma a explorar diferenças quanto à maior acidez/basicidade em relação ao valor de pH das amostras, realizando a simulação também em pH neutro, 7. Os resultados estão sumarizados na Tabela 3. As duas amostras de água têm em comum o mesmo tamanho de partícula de solo com o qual entraram em contato (argila, nível mais baixo) e teor de umidade (100%, nível mais alto), diferindo no tempo de incubação que para a amostra GE21 foi de 30 dias (nível mais alto) e para a amostra GE42 foi de 7 dias (nível intermediário), assim como quanto à pressão de sucção da água a ser analisada, 153-193kPa para a amostra GE21 e 32-41kPa para a amostra GE42. Ao variar os valores de pH, pretende-se considerar diferentes técnicas de extração seletiva de elementos e remediação de ambientes contaminados, uma vez que a manipulação da acidez do meio é um recurso utilizado para controlar os elementos disponíveis no ambiente em questão [Migeon *et al.* 2020; Frascoli e Hudson-Edwards 2018].

Observa-se na Tabela 3 que, em todas as condições de simulação, formam-se molibdato ( $MoO_4^{2-}$ ) e espécies de urânio  $U(OH)_4$  e  $UO_2^+$ . Considerando a remoção seletiva de elementos por troca iônica, utilizando resina, por exemplo, nota-se que condições ácidas favorecem a seletividade entre urânio e molibdênio. Isso ocorre porque em pH 3 prevalece a formação de cátions de urânio, enquanto o molibdato é um ânion. Em pH neutro e básico, ocorrem formações aniônicas de urânio, demonstrando a semelhança entre os dois elementos nessas condições. Por outro lado, considerando a expressiva formação de  $UO_2^+$  em todas as condições simuladas, um cátion, justifica-se o uso de resina catiônica para a remoção seletiva de urânio. O mesmo não pode ser considerado para a remoção seletiva do molibdênio, indicando ser eficaz apenas o uso de resina aniônica e em condições ácidas.

Tabela 3. Dados de concentração de espécies de molibdênio e urânio obtidos por simulação considerando (S) ou não (N) reação de degradação de matéria orgânica [MO], variando-se o pH de entrada.

Espécies Químicas	pH/OM 3 / N		pH/OM 3 / S		pH/OM 7 / N		pH/OM 7 / S		pH/OM 9 / N		pH/OM 9 / S	
	GE21	GE42	GE21	GE42	GE21	GE42	GE21	GE42	GE21	GE42	GE21	GE42
	[mol/kg]		[mol/kg]		[mol/kg]		[mol/kg]		[mol/kg]		[mol/kg]	
UF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	8,431 e-12	5,373 e-12	4,606 e-08	2,675 e-08								
U(OH) <sub>4</sub>	<b>6,058</b> <b>e-12</b>	<b>3,983</b> <b>e-12</b>	<b>5,713</b> <b>e-08</b>	<b>3,830</b> <b>e-08</b>	<b>1,844</b> <b>e-15</b>	<b>1,126</b> <b>e-15</b>	<b>1,229</b> <b>e-07</b>	<b>7,857</b> <b>e-08</b>	<b>3,234</b> <b>e-19</b>	<b>1,970</b> <b>e-19</b>	<b>1,229</b> <b>e-07</b>	<b>7,857</b> <b>e-08</b>
UF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2,229 e-12	1,422 e-12	1,065 e-08									
UF <sub>4</sub>	1,418 e-12											
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>6,811</b> <b>e-11</b>	<b>4,490</b> <b>e-11</b>	<b>9,061</b> <b>e-11</b>	<b>5,849</b> <b>e-10</b>	<b>1,819</b> <b>e-14</b>	<b>1,105</b> <b>e-14</b>	<b>9,061</b> <b>e-15</b>	<b>1,563</b> <b>e-15</b>	<b>3,182</b> <b>e-18</b>	<b>1,930</b> <b>e-18</b>	<b>3,531</b> <b>e-15</b>	<b>1,178</b> <b>e-16</b>
UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	5,424 e-08	3,527 e-08	1,159 e-11	7,244 e-10								
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	2,733 e-08	1,778 e-08	5,108 e-12	3,146 e-10								
UO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,762 e-08	1,164 e-08	3,411 e-12	2,115 e-10								
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>			2,366 e-12	1,541 e-10	1,337 e-08							
UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			1,973 e-12	1,416 e-10								
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>									6,311 e-08	3,827 e-08		
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>					2,756 e-08	1,684 e-08		1,012 e-16	4,834 e-08	2,945 e-08	4,266 e-17	
UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>					1,390 e-08		1,899 e-16	5,821 e-16	5,295 e-09	5,331 e-09	1,333 e-16	1,311 e-16
UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>								1,106 e-16	1,284 e-09	3,709 e-09		1,535 e-16
UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>					6,169 e-08	4,067 e-08	1,411 e-16		1,106 e-09		6,964 e-17	
<b>MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>7,089</b> <b>e-09</b>	<b>4,972</b> <b>e-08</b>	<b>7,088</b> <b>e-09</b>	<b>4,972</b> <b>e-08</b>	<b>7,088</b> <b>e-09</b>	<b>4,972</b> <b>e-08</b>	<b>7,088</b> <b>e-09</b>	<b>4,972</b> <b>e-08</b>	<b>7,088</b> <b>e-09</b>	<b>4,972</b> <b>e-08</b>	<b>7,089</b> <b>e-09</b>	<b>4,972</b> <b>e-08</b>

Considerando a possibilidade de imobilização de elementos por precipitação como recurso para controlar a contaminação ambiental por urânio e/ou molibdênio, apresenta-se os resultados



do índice de saturação (SI) na Tabela 4. Observa-se um comportamento muito semelhante entre as amostras em relação aos elementos que precipitam sob as várias condições de simulação. É interessante notar que embora a concentração de selênio nas amostras GE21 e GE42 seja diferente (Tabela 1), este elemento é importante na formação do precipitado de  $\text{MoSe}_2$  para ambas. Nota-se que ao considerar a contribuição reação de degradação da matéria orgânica no ambiente, a simulação indica precipitação de  $\text{UO}_2$ .

Tabela 4. Resultados de índice de saturação obtidos por simulação para amostras GE21 e GE42 variando-se o pH.

	pH/OM 3 / N		pH/OM 3 / S		pH/OM 7 / N		pH/OM 7 / S		pH/OM 9 / N		pH/OM 9 / S	
	GE21	GE42	GE21	GE42	GE21	GE42	GE21	GE42	GE21	GE42	GE21	GE42
Mo	-36,44	-35,58	-14,14	-19,34	-68,53	-67,67	-18,63	-20,81	-84,52	-83,67	-19,06	-21,06
$\text{MoSe}_2$	<b>17,06</b>	<b>18,92</b>	<b>24,33</b>	<b>24,13</b>	-47,96	-46,09	<b>11,80</b>	<b>9,97</b>	-87,09	-85,21	<b>10,46</b>	<b>6,97</b>
$\text{UO}_2$	-1,79	-1,97	<b>2,18</b>	<b>2,01</b>	-5,36	-5,58	<b>2,46</b>	<b>2,27</b>	-9,12	-9,33	<b>2,46</b>	<b>2,27</b>
$\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			0,49	0,28								
$\text{UOF}_2$			0,06									
$\text{UOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			0,59	0,38								
$\text{UP}_2\text{O}_7$			0,76	0,56								

A partir da análise dos dados obtidos pela simulação para as condições estudadas, percebe-se que a saturação dos minerais varia para uma mesma amostra, considerando ou não a reação de degradação da matéria orgânica (Tabela 4). Para pH ácido ( $\text{pH} = 3$ ), no entanto, não é possível notar diferença com relação à precipitação de  $\text{MoSe}_2$ , que se apresenta supersaturado ( $\text{SI} > 0$ ) para as duas amostras, independente da reação de degradação de matéria orgânica. É importante lembrar que o valor de pH obtido experimentalmente para as amostras ficou próximo ao valor de neutralidade (Tabela 1). Comparando a análise considerando a reação de degradação da matéria orgânica e desconsiderando-a, nota-se que levando em conta a reação de degradação a quantidade de minerais que se tornam supersaturados aumenta, e um interesse particular ocorre quanto ao surgimento da Uraninita ( $\text{UO}_2$ ) como um mineral supersaturado para todas as amostras, com índice de saturação próximo a 2,0.

Com relação à especiação química, analisando-se a concentração de espécies de urânio, pode-se observar que para as duas amostras analisadas e em todos os valores de pH simulados, a concentração de U(VI) é a maior entre as espécies quando não é considerada a degradação da matéria orgânica. Considerando a simulação da degradação completa da matéria orgânica presente nas amostras analisadas, a espécie de urânio predominante passa a ser U(IV), mais especificamente  $\text{U}(\text{OH})_4$ . Em todos os casos simulados, o molibdênio está na forma de molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Os dados de simulação quanto à predominância das espécies U(VI) corroboram o que foi encontrado na literatura, desconsiderando a degradação da matéria orgânica no ambiente [Bachmaf e Merkel, 2011]. Sabendo que tais espécies são fortemente retidas em resinas de troca iônica, este é um achado promissor para a aplicação do método de captura de urânio do meio. A formação de espécies neutras, no entanto, prejudica a sorção de urânio em resina de troca iônica, o que aponta para a necessidade de utilizar diferentes estratégias para recuperação de ambiente contaminado e radioproteção.

## 4. CONCLUSÕES

Amostras de água que estiveram em contato com o solo de uma região de mina de urânio desativada em Villar de la Yegua (Salamanca, Espanha) foram obtidas experimentalmente e analisadas para compor os dados de entrada para simular as condições físico-químicas do urânio e molibdênio no meio. As simulações consideraram a variação do pH e a degradação da matéria orgânica. Simulações utilizando dados obtidos da literatura para região de mina desativada em Poços de Caldas (Minas Gerais, Brasil) também foram realizadas e comparadas com as simulações a partir dos dados experimentais obtidos da Espanha. Formações iônicas de urânio e molibdênio foram observadas, indicando a viabilidade da separação seletiva desses elementos por meio de trocadores iônicos. Neste caso, como o molibdênio sempre forma molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), ele pode ser separado do urânio especialmente em condições ácidas, já que para valores baixos de pH (simulação em  $\text{pH}=3$ ) tem-se a predominância de espécies de urânio com carga positiva e neutras. Por outro lado, se o interesse for apenas na recuperação de urânio, pode-se alternar o uso de resinas catiônicas e aniônicas. Para controlar a mobilidade desses elementos no meio, o índice de saturação foi analisado nas diferentes condições de simulação. Considerando a degradação da matéria orgânica, observa-se a precipitação de  $\text{UO}_2$ , favorecendo sua imobilização; em relação ao molibdênio, observa-se precipitação na forma de  $\text{MoSe}_2$ .

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES pelos serviços prestados à pós-graduação, e ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro. Agradecemos também às Universidades de Salamanca e Extremadura pelos dados experimentais fornecidos para serem usados nas simulações.

## REFERÊNCIAS

- BACHMAF, S.; MERKEL, B. J. (2011). "Sorption of uranium (VI) at the clay mineral-water interface" in *Environmental Earth Sciences*, nº 63, p. 925–934.
- DE CARVALHO FILHO, C. A. et al. (2017). "Combined hydrochemical, isotopic, and multivariate statistics techniques to assess the effects of discharges from a uranium mine on water quality in neighboring streams" in *Environmental Earth Sciences*, nº 76, p. 830.
- FRASCOLI, F.; HUDSON-EDWARDS, K. A. (2018). "Geochemistry, mineralogy and microbiology of molybdenum in mining-affected environments" in *Minerals*, nº 8, Vol. 2, p. 42-60.
- LOZANO, J. C. et al. (2020). "A system for obtaining soil solution extracts and soil water retention curves using a bench centrifuge with fixed angle rotors" in *Geoderma*, nº 361, p. 114063.
- MIGEON, V. et al. (2021). "Molybdenum isotope fractionation in uranium oxides and during key processes of the nuclear fuel cycle: Towards a new nuclear forensic tool" in *Geochimica et Cosmochimica Acta*, nº 279, p. 238-257.
- REIS, M. O.; BATISTA A. S. M. (2021). "Simulação utilizando o software PHREEQC na predição das características físicas e químicas adequadas para a produção de resina polimérica de troca iônica na adsorção de espécies de urânio". Proceedings of the V SENCIR, Semana Nacional de Engenharia Nuclear e da Energia e Ciências das Radiações.
- RODRÍGUEZ, P. B. et al. (2018). "Influence of soil conditions on the distribution coefficients of  $^{226}\text{Ra}$  in natural soils" in *Chemosphere*, nº 205, p. 188-193.
- SANTOS-FRANCÉS, F. et al. (2018). "Concentration of uranium in the soils of the west of Spain" in *Environmental Pollution*, nº 236, p. 1-11.
- U.S. EPA (1995). *Technical Resource Document, Extraction and Beneficiation of Ores and Minerals*. Uranium, Volume 5. EPA 530-R-94-032, NTIS PB94-2008987. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460.