

Capítulo 2

Química e geoquímica do urânio

Desde a descoberta da radioatividade em 1896, por A. H. Becquerel, ela tem sido aplicada em diversas áreas do conhecimento. Nas Geociências, a radioatividade é uma ferramenta fundamental nos métodos de datação de rochas, permitindo a obtenção de informações sobre a evolução da crosta continental no tempo geológico, processos dinâmicos que ocorrem no manto terrestre e sobre a dinâmica de elementos químicos nos processos superficiais (DICKIN, 1995)

A radioatividade é um processo no qual um núcleo instável de um elemento químico, geralmente de alto número atômico, emite espontaneamente partículas e/ou radiação eletromagnética para atingir estabilidade nuclear. Após essa emissão, o núcleo sofre alteração, a qual é denominada transmutação ou decaimento de um elemento químico em outro. As partículas emitidas podem ser átomos de hélio duplamente ionizados (partículas alfa), elétrons (partículas beta) ou pósitrons. A maioria dos átomos emite apenas um tipo de partícula, embora seja possível a emissão de mais de um tipo de partícula (FAURE, 1986).

Os produtos de decaimento, denominados isótopos filhos ou isótopos radiogênicos podem ser estáveis ou instáveis. Se forem instáveis, sofrerão decaimentos sucessivos até atingirem estabilidade, ou seja, até se formarem isótopos estáveis. São conhecidos atualmente na natureza 264 isótopos estáveis, além de um número maior de isótopos instáveis ou radioativos, cujas meias-vidas são suficientemente longas para ainda ocorrerem na Terra, como o ^{238}U e o ^{232}Th , cujas meias-vidas são de cerca de $4,5 \times 10^9$ anos e $1,4 \times 10^{10}$ anos, respectivamente

(DICKIN, 1995). Há também isótopos com meia-vida muito curta, de dias ou menores, formados durante os sucessivos decaimentos ou em reações de bombardeamento de isótopos estáveis por raios cósmicos.

2.1. Séries naturais de decaimento radioativo

Em situações em que ocorre uma seqüência de decaimentos radioativos até ser originado um isótopo estável, há a formação de uma série de decaimento ou cadeia de desintegração radioativa. Essas cadeias podem ser naturais ou artificiais, quando o isótopo pai da série é produzido por meio artificial.

Na natureza, existem três séries de decaimento (figuras 2.1, 2.2 e 2.3), conhecidas pelos nomes dos isótopos que as encabeçam: ^{238}U (urânio), ^{235}U (actínio) e ^{232}Th (tório), todas terminando em isótopos estáveis de Pb.

2.2. Equilíbrio radioativo secular

Os isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th apresentam meias-vidas muito maiores do que qualquer um dos seus produtos de decaimento. Devido a isso, é possível que seja atingida a condição de equilíbrio radioativo secular, na qual as atividades de todos os membros da cadeia são iguais àquela do isótopo que encabeça a série. Entretanto, essa condição só ocorre se o sistema tenha permanecido fechado, ou seja, não tenha havido trocas químicas e físicas com o meio externo, durante um longo período de tempo.

Uma vez que o tempo necessário para que um sistema fechado atinja 98,5% do equilíbrio é de cerca de seis vezes a meia-vida do membro que possui a menor

constante de decaimento da série, pode-se considerar que a série do urânio entra em equilíbrio após um período de 1,5 milhões de anos, a do tório em 40 anos e a do actínio em 190.000 anos (IVANOVICH, HARMON, 1992; KETCHAM, 1996).

As cadeias de decaimento são frequentemente rompidas pelos processos geológicos, que causam a perda ou a adição de radionuclídeos ao sistema, ocasionando mudanças nas proporções dos isótopos pais em relação a seus filhos, causando desequilíbrio radioativo. Se o sistema voltar a ser fechado o equilíbrio é restabelecido após certo intervalo de tempo, dependendo das meias-vidas dos isótopos da série. Por exemplo, na série do ^{238}U é produzido o radioisótopo ^{234}U com meia-vida de $2,5 \times 10^5$ anos, sendo que após 1.500.000 anos de fechamento do sistema o equilíbrio entre esses isótopos é atingido.

Em ambientes superficiais, praticamente ocorre desequilíbrio radioativo secular entre todos os membros das séries, devido às diferenças de solubilidade dos radionuclídeos envolvidos, seus estados de oxidação e suas mobilidades, causadas pelo deslocamento de recuo no caso de emissão de partículas alfa (IVANOVICH, HARMON, 1992).

2.3. Química do urânio

O urânio (U), descoberto em 1789 por M. H. Klaproth, é um elemento metálico radioativo pertencente à família dos actinídeos na tabela periódica, tem número atômico 92 e número de massa 238. São encontrados 3 isótopos naturais (^{238}U : 99,28%, ^{235}U : 0,71% e ^{234}U : 0,006%). É o elemento mais pesado de ocorrência natural e possui estados de oxidação +3, +4, +5 e +6, usualmente representados por U^{+3} , U^{+4} , UO_2^+ e UO_2^{+2} , respectivamente. Os estados de oxidação +3 e +5 são

instáveis. O U+4 é estável, mas oxida-se pelo oxigênio do ar. A solução de uranilo (UO_2^{+2}) é a mais estável das soluções de urânio (OSMOND, COWART, 1992; LUO et al., 2000; DABOUS, OSMOND, 2001). Por suas meias-vidas serem longas, o ^{238}U e o ^{234}U são os isótopos naturais de U mais utilizados para datação radiométrica.

2.4. Radioquímica e geoquímica do urânio

A variação na abundância dos isótopos de urânio vem sendo amplamente utilizada na caracterização de águas subterrâneas, por permitir a investigação dos mecanismos de mobilização, transporte e precipitação destes radionuclídeos (IVANOVICH; HARMON, 1992; DABOUS, OSMOND, 2001; ABDUL-HADI et al., 2001; LEE et al., 2001; BONOTTO et al., 2001, dentre outros).

A radioatividade natural das águas provém de elementos radioativos dissolvidos, dissolvidos na forma de colóides, suspensos e difundidos, dependendo, portanto, das rochas e minerais com que a água estiver em contato. Devido a essas características, a água pode ser considerada como o principal agente transportador de elementos radioativos, sob várias condições geoquímicas e geofísicas. A infiltração começa no contorno dos grãos e ataca lentamente os retículos cristalinos dos minerais, sendo facilitada quando as rochas apresentam micro-fraturas causadas por processos tectônicos e térmicos, os quais muitas vezes são cíclicos. Os minerais atacados com maior facilidade são aqueles que contêm elementos alcalinos ou alcalinos terrosos, tais como feldspatos, micas, etc., que são relativamente enriquecidos em elementos radioativos (DICKSON, 1990).

2.5. Urânio na crosta terrestre

A distribuição de urânio na crosta terrestre está associada com os processos de origem magmática que causaram a sua mobilização para a superfície desde a formação da Terra primordial. Ele se encontra retido nos principais minerais formadores de rochas, incorporado em certos minerais acessórios ou formando minerais próprios se presente em concentrações suficientes.

Tabela 2.1 – Concentração de U em rochas da crosta terrestre

Tipo de rocha	Nome	U (µg/g)
Ígneas	granitos	2,2 - 6,1
	basaltos	0,1 – 1
	ultrabásicas	< 0,015
Metamórficas	granulitos	4,9
	gnaisse	2
	xisto	2,5
Sedimentares	calcário	~2
	fosfatos	50 – 300

Ivanovich, Harmon (1992)

A crosta terrestre é enriquecida em urânio devido ao comportamento litófilo fortemente incompatível desse elemento. Isso se deve ao fato deste elemento apresentar carga iônica alta (+4) e raio iônico grande (1,05Å), não se ajustando à maior parte das estruturas cristalinas de silicatos, sendo então concentrado nas fases finais dos processos magmáticos (IVANOVICH, HARMON, 1992).

Em rochas graníticas, pegmatitos graníticos e em sienitos, a ocorrência de urânio é mais acentuada. A uraninita pode ocorrer por vezes associada a minerais de tório, terras raras, nióbio, tântalo, como turmalina e zircão.

2.6. Geoquímica do urânio em águas

O processo de oxidação é um fator determinante na concentração de vários elementos nos ambientes geológicos. A mobilização do urânio em águas superficiais e subterrâneas está relacionada com os processos intempéricos, dissoluções químicas e processos físicos de transporte. Vários fatores afetam a distribuição desse elemento em águas naturais (LANGMUIR, 1978), dentre eles:

- a. a concentração de urânio nas rochas, sedimentos ou solos e sua lixiviabilidade;
 - b. grau de isolamento hidráulico da água em relação à interação com águas superficiais;
 - c. efeitos climáticos (variabilidade sazonal);
 - d. pH e estado de oxidação da água;
 - e. concentrações de elementos que possam formar complexos uraníferos ou minerais insolúveis de urânio;
 - f. presença de materiais adsorventes de urânio.
-

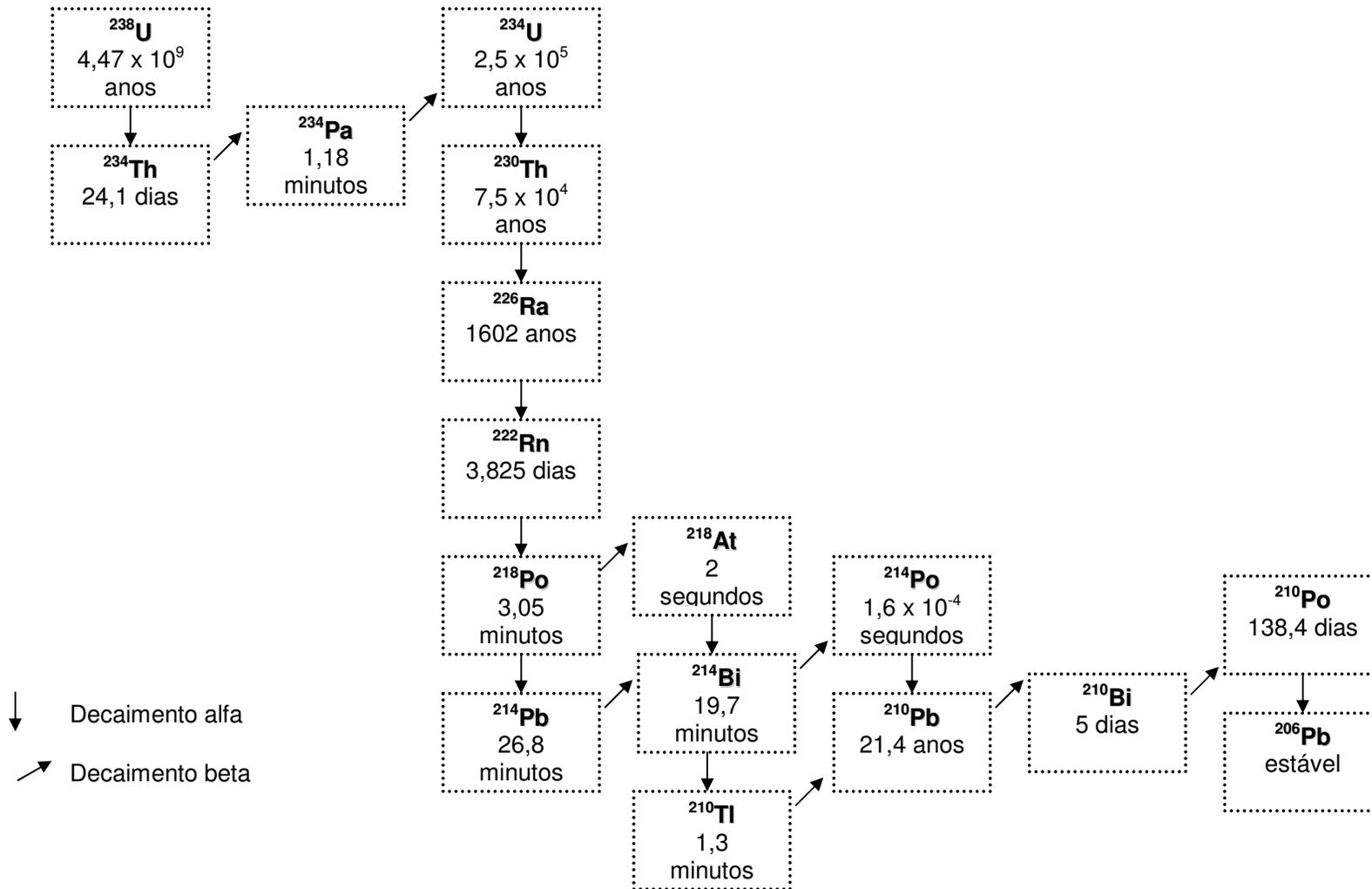


Figura 2.1. Série de decaimento do ^{238}U

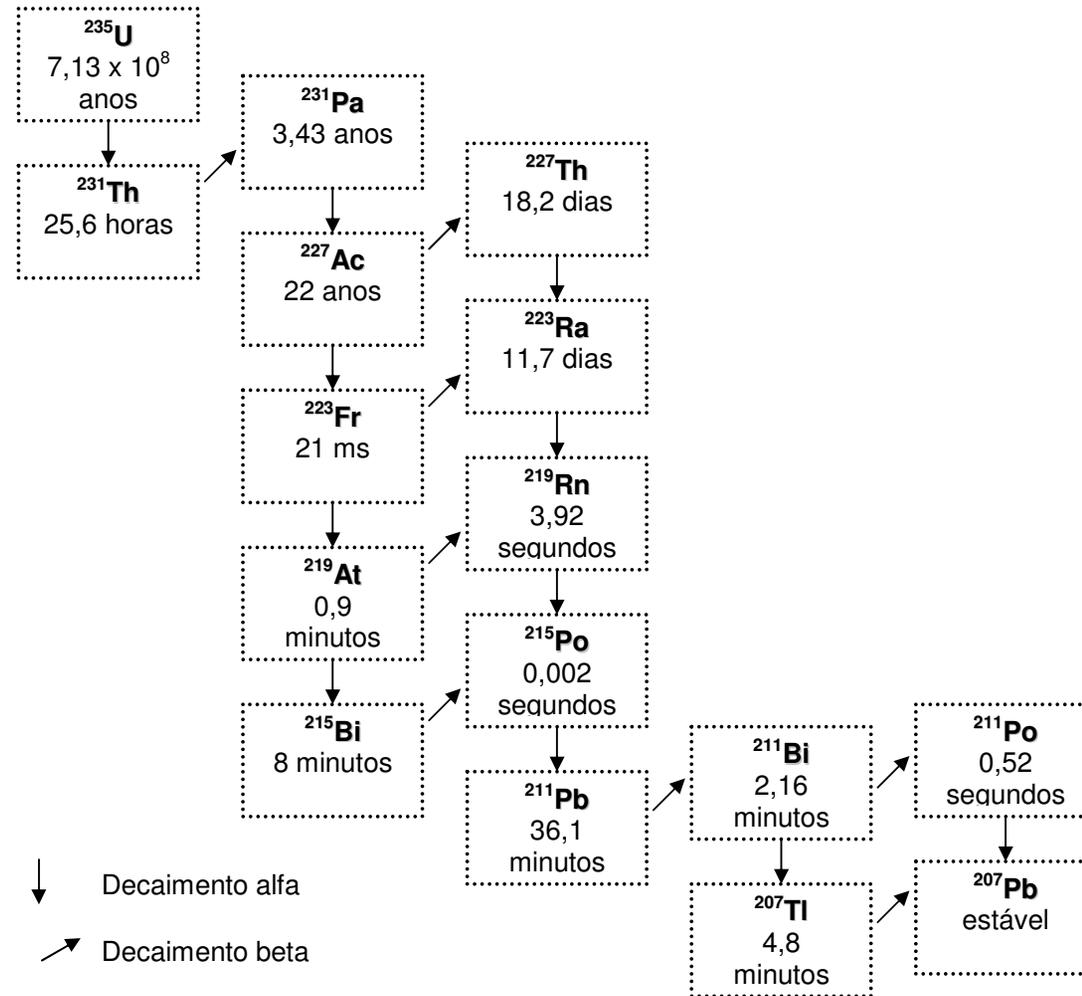


Figura 2.2. Série de decaimento do ^{235}U

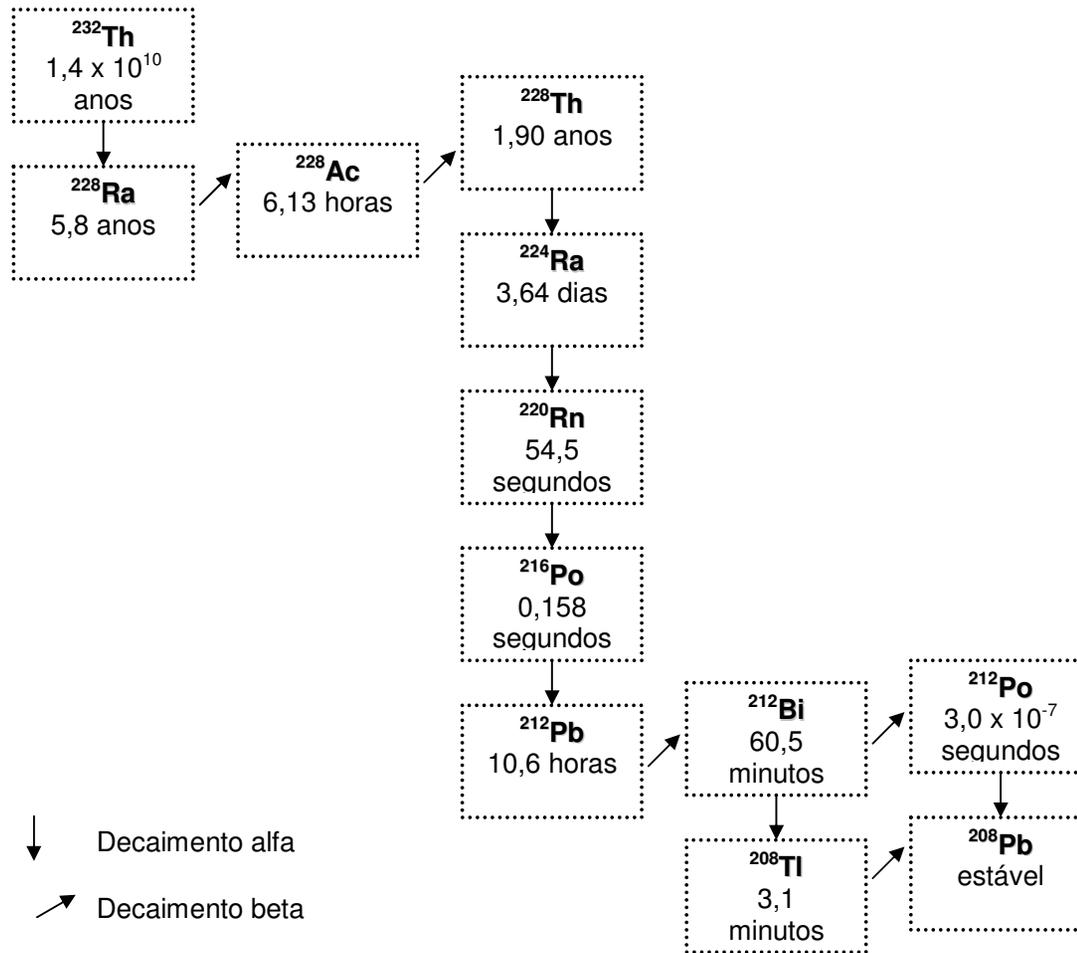


Figura 2.3. Série de decaimento do ^{232}Th

As concentrações de urânio solúvel variam de 0,1 a 5 $\eta\text{g/g}$ em águas superficiais, de 0,05 a 50 $\eta\text{g/g}$ em águas subterrâneas e até 500 $\eta\text{g/g}$ em águas mineralizadas, atingindo eventualmente 1 $\mu\text{g/g}$. Os aquíferos oxidantes geralmente possuem concentrações entre 1 e 10 $\eta\text{g/g}$. Valores acima dessa faixa representam altos teores de urânio dissolvidos, devido à presença de elevado conteúdo desse elemento nos estratos do aquífero, enquanto valores abaixo indicam uma condição redutora ou estratos contendo baixas concentrações de urânio (IVANOVICH; HARMON, 1992).

2.7. Isótopos de urânio em águas

Os radioisótopos de urânio podem ser separados dos demais elementos químicos das séries radioativas em decorrência de processos geológicos que rompem as cadeias de decaimento radioativo por causa das diferenças das propriedades geoquímicas dos produtos do decaimento do urânio. São esses processos, a alteração intempérica, precipitação de minerais de soluções aquosas por processos biológicos ou inorgânicos, absorção em minerais argilosos e formação e cristalização de magmas.

Geralmente os isótopos ^{234}U e ^{238}U encontram-se em desequilíbrio radioativo em águas superficiais e subterrâneas, onde a razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) varia desde 0,6 até valores superiores a 30. O desequilíbrio decorre da interação rocha-água e do processo de recuo sofrido pelo núcleo emissor alfa, com o deslocamento do ^{234}U para fora do mineral, que resultam em razões de atividade superiores à unidade. Além disso, neste deslocamento o urânio torna-se oxidado, passando para

a forma hexavalente, o que facilita a sua lixiviação da rocha para a água (IVANOVICH & HARMON, 1992).

O urânio é prejudicial à saúde por ser radioativo e devido à sua toxicidade como metal, sendo as vias de exposição predominantes os alimentos e a água. Quando ingerido é rapidamente distribuído por vários órgãos do corpo, concentrando-se principalmente em rins (KURTTIO et al, 2002) e ossos (MS, 2000). De acordo com o Ministério da Saúde (MS, 2000) a concentração máxima de urânio permitida na água potável é de 20 µg/L.
