

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

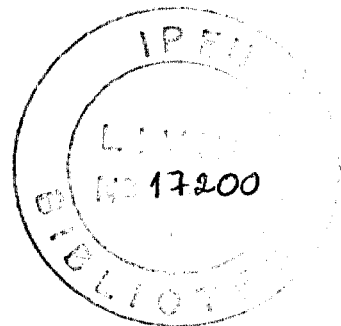
ESTUDO PARA O APROVEITAMENTO DO URÂNIO
COMO SUBPRODUTO DE FOSFORITO
DO NORDESTE BRASILEIRO

MARIVONE GONZAGA DE ALMEIDA

Dissertação para obtenção do grau de
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

Orientador

Prof. Dr. Alcídio Abrão



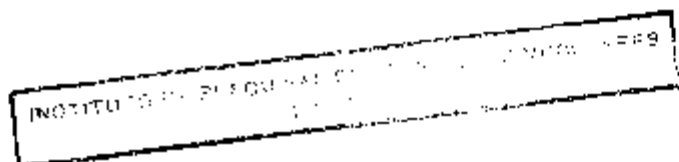
- 1974 -



A
meus pais,
Renaldo e
Prof. Bella

- Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, ~~Coordenador~~ ^{de} Coordenador ~~da~~ Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, pela orientação, estímulo e facilidades oferecidas para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais.
- Ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco e à Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo custeio financeiro.
- Ao Instituto de Energia Atômica, onde realizei este trabalho, e particularmente às Coordenadorias de Engenharia Química, Radioquímica e Produção de Radioisótopos.
- Aos Prof. Dr. Paulo Duarte, Prof. Carlos Alberto de Menezes, Eng. Francisco Viana e Geólogo Marcello de Castro, pelo fornecimento de amostras de fosforita e dados de relevante importância nessa pesquisa.
- Aos mestres Prof. Dr. João Pedro dos Santos de Oliveira Filho e Prof. Dr. A. Chaves Baptista, pela colaboração e incentivo na nossa carreira Universitária e Científica.
- À Dra. Ludmila Federgrün e colaboradores.
- A A.R. Lordello, R.I. Cazzoti, S. Moraes, E.K. Tomida, A. Ikuta, K. Umeda, M.M. Passarelli, A.G.S. Ribas, A. Cussioli Filho, A.E.P. Brown, G. Souza Filho, G.A. Jesus e I.F. Pagliuse.
- A todos os colegas do corpo científico e técnico da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

PELAS PROVEITOSAS DISCUSSÕES,
COLABORAÇÃO E INCENTIVOS, O
NOSSO PROFUNDO AGRADECIMENTO.



RESUMO

No presente trabalho ~~foi~~ ^{foi} investigada a distribuição e a recuperação do urânio dos fosfatos marinhos do Nordeste Brasileiro, pelo tratamento ~~do~~ ^{do} minério com ácido clorídrico.

O teor de urânio na fosforita foi determinado, encontrando-se um valor médio de 0,03%, correspondendo a um dos mais altos teores de urânio mundialmente conhecidos em fosforita. A estimativa de 36 000 toneladas de urânio nesse minério foi considerada com base nas reservas de 100 milhões de toneladas de matriz fosfática, de acordo com os dados da literatura nacional.

A lixiviação do fosfato no minério e o conhecimento do teor de urânio solubilizado como consequência do tratamento ácido da fosforita constituiu a informação básica para a recuperação desse urânio como sub-produto do hidrogeno-fosfato de cálcio já industrializado no país.

As lixívias fosforita-HCl, obtidas em laboratório, contém cerca de 40-70 mg U_3O_8/l . Elaborou-se um método analítico sensível e relativamente rápido para o controle da solubilização do urânio. O aproveitamento do urânio destas lixívias foi feito por extração líquido-líquido usando-se de um extrator composto por 3,3% ácido di-(2-etil-hexil)-fosforico e 2,2% TBP em varsol. A extração foi de 80% em dois estágios e o ácido fosforico livre de urânio é encaminhado para a produção de mono-hidrogeno fosfato de cálcio. O urânio é reextraído da fase orgânica por tratamento com carbonato de sódio ou de amônio e depois precipitado como diuranato.

O esquema desenvolvido em laboratório foi também aplicado às lixívias clorídricas da fosforita, obtidas industrialmente.

ABSTRACT

In this work the distribution and recovery of uranium contained in marine phosphates of Northeast Brazil were investigated by treating these ores with hydrochloric acid.

The average content of uranium in the phosphorite was found to be about 0.03%, which corresponds to the highest world known content of uranium in phosphorite.

The leaching of phosphate from the ore and the knowledge of the amount of solubilized uranium as a consequence of the acid treatment of phosphorite supplied the basic information necessary for the recovery of uranium as a byproduct in the calcium hydrogenophosphate manufacture, already carried out in this country.

The solutions obtained in laboratory leaching the phosphorite with hydrochloric acid contained 40-70 mg U/l. A sensitive and rapid analytical method to control the uranium solubilization was outlined. A liquid-liquid extraction of uranium from these leaching solutions was performed using a mixture of 3% di-(2-ethyl-hexyl)-phosphoric acid and 2.2% TBP in kerosene. After extraction the phosphoric acid free from uranium is sent to the calcium hydrogenophosphate production. The uranium is stripped from the organic phase by alkaline treatment and then precipitated as diuranate.

The process developed at laboratory scale was also applied to the phosphorite hydrochloric leaching solutions obtained industrially.

~~As a result, uranium recovery of about 95% was reached.~~

ÍNDICE

	página
I - <u>INTRODUÇÃO</u>	
I.1 - OBJETIVO	1
I.2 - <u>GENERALIDADES SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS EM PREGADOS NO ESTUDO DO FOSFORITO</u>	2
I.2.1 - <u>Espectrografia de raios-X fluorescentes.</u>	2
I.2.2 - <u>Espectrometria de raios gama</u>	3
I.2.3 - <u>Espectrometria de absorção atômica</u>	3
I.2.4 - <u>Espectrografia de emissão</u>	3
I.2.5 - <u>Espectrofotometria de absorção molecular</u>	4
I.3 - <u>MÉTODOS QUÍMICOS</u>	5
1.3.1 - Fusão do minério com hidróxido de sódio. Determinação de urânio.	5
1.3.2 - Fusão do minério com mistura e quimolar de carbonatos de sódio e potássio. Determina- ção de silício, de fósforo e de cálcio.	6
1.3.3 - Reconhecimento de urânio na pre- sença de ferro	7
II - <u>RESUMO DE ALGUNS DADOS SOBRE O APROVEITAMENTO DO URÂNIO DOS FOSFATOS DE ROCHA</u>	9
II.1 - <u>PROCESSOS MUNDIALMENTE DESENVOLVIDOS PARA SEPA- RAR URÂNIO DOS FOSFATOS</u>	9
II.2 - <u>TRATAMENTO QUÍMICO DOS MINÉRIOS FOSFATADOS</u>	12
II.2.1 - <u>Lixiviação do urânio</u>	12
II.2.1.1 - Escolha do ácido e efeito da concentração	12
II.2.1.2 - Estado de oxidação do urânio no minério	13
II.2.1.3 - Efeito da granulometria do minério	13
II.2.1.4 - Efeito da temperatura de li- xiviação	14

	página
II.2.2 - <u>Processos e equipamentos de lixiviação</u>	14
II.2.2.1 - <u>Lixiviação contínua e em ba- teladas</u>	14
II.2.2.2 - <u>Lixiviação em estágio sim- ples</u>	14
II.2.2.3 - <u>Lixiviação em estágio duplo</u>	15
II.2.3 - <u>Técnicas de lixiviação</u>	15
II.3 - <u>SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DAS LIXÍVIAS</u>	15
II.3.1 - <u>Composição da solução fértil</u>	16
II.3.2 - <u>Natureza física e química dos sólidos.</u>	16
II.3.3 - <u>Preparação e estoque do reagente flocu- lante</u>	16
II.3.4 - <u>Efeito da diluição do floculante</u>	16
II.3.5 - <u>Adição do floculante à polpa</u>	17
II.3.6 - <u>Quantidade do floculante adicionado</u> ..	17
II.4 - <u>CLARIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO FÉRTIL</u> .../.....	17
II.5 - <u>FATORES QUE DEVEM SER CONSIDERADOS NA ESCOLHA DO EXTRATOR</u>	18
II.5.1 - <u>Habilidade de extração do solvente</u> ...	18
II.5.2 - <u>Capacidade de saturação</u>	18
II.5.3 - <u>Seletividade</u>	18
II.5.4 - <u>Diluyente</u>	18
II.5.5 - <u>Estabilidade</u>	19
II.5.6 - <u>Separação das fases</u>	19
II.5.7 - <u>Inflamabilidade e toxidez</u>	19
II.5.8 - <u>Recuperação da espécie extraída</u>	19
II.5.9 - <u>Perdas por solubilidade e entornamento</u>	20
II.6 - <u>EFEITO DA COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE LIXÍVIA...</u>	20
II.6.1 - <u>Natureza dos ânions</u>	20
II.6.2 - <u>Natureza dos cátions</u>	21
II.6.3 - <u>Extração de complexos neutros</u>	22
II.7 - <u>EQUIPAMENTOS USADOS NA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES..</u>	22
II.7.1 - <u>Equipamentos de laboratório</u>	23
II.7.2 - <u>Equipamento comercial tipo misturador decantador</u>	23
II.8 - <u>PROCESSOS USUAIS DE EXTRAÇÃO DO URÂNIO DAS LIXÍ- VIAS</u>	23
II.8.1 - <u>Processo Amex</u>	24

	página
II.8.2 - <u>Processo Dapex</u>	24
II.9 - RE-EXTRAÇÃO DO URÂNIO DOS ÁCIDOS ALQUILFOSFÓRI- COS	24
III - <u>DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO TRATAMENTO QUÍMICO DO</u> <u>FOSFORITO DO NORDESTE BRASILEIRO</u>	26
III.1 - INTRODUÇÃO	26
III.1.1 - <u>Origem do fosfato</u>	26
III.1.2 - <u>Estudos químicos já realizados</u>	28
III.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	30
III.2.1 - <u>Amostragem</u>	30
III.2.2 - <u>Alguns resultados analíticos</u>	30
III.2.2.1 - Técnica e equipamento de análises por raios-X ...	30
III.2.2.2 - Espectrometria gama ...	31
III.2.2.3 - Espectrografia de emis- são	31
III.2.2.4 - Espectrometria de absor- ção atômica	34
III.2.2.5 - Análises químicas	34
III.2.3 - <u>Métodos estudados para a determina- ção de urânio dissolvido pelo trata- mento ácido do minério</u>	36
III.2.3.1 - Método espectrofotométrico de determinação de u- rânio diretamente na fa- se orgânica UO_2SO_4 -TCA- -benzeno	36
III.2.3.2 - Método fluorimétrico ...	40
III.2.3.3 - Determinação espectrofotométrica de urânio dire- tamente na fase orgânica TBP-éter de petróleo co- lorida com tiocianato ..	41
III.3 - TESTES PRELIMINARES PARA A ESCOLHA DO ÁCIDO E SOLUBILIZAÇÃO DO URÂNIO NO MINÉRIO	44
III.3.1 - <u>Lixiviação com ácido nítrico</u>	44
III.3.2 - <u>Lixiviação com ácido nítrico + ácido sulfúrico</u>	44

	página
III.3.3 - <u>Lixiviação com ácido sulfúrico</u>	45
III.3.4 - <u>Lixiviação com ácido clorídrico + + agente salino + agente oxidante..</u>	45
III.3.5 - <u>Lixiviação com ácido clorídrico</u> ...	47
III.4 - <u>SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DAS POLPAS FOSFORITE</u> <u>-HCl</u>	50
III.4.1 - <u>Técnica de dissolução</u>	50
III.4.2 - <u>Influência dos tempos de adição do ácido e do tempo de digestão no ren- dimento da dissolução de urânio e de fósforo na fosforite</u>	51
III.5 - <u>EXTRAÇÃO DO URÂNIO DAS LIXÍVIAS FOSFORITE-HCl</u>	56
III.5.1 - <u>Técnica da extração do urânio com EHPA-TBP-varsol</u>	57
III.5.1.1 - Lavagem da fase orgâni- ca	57
III.5.1.2 - Re-extração e obtenção do concentrado de urâ- nio	59
III.5.2 - <u>Rendimento da extração</u>	60
III.6 - <u>COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO E SEU ENCARTE NO PROCESSO INDUSTRIAL JÁ EM USO CORRENTE</u>	60
IV - <u>CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO</u>	67

I - INTRODUÇÃO

O fosfato marinho da faixa sedimentar costeira nordestina, cujo jazigo se estende desde Olinda, Pernambuco, até o Rio Grande do Norte, é restritamente explorada pela Cia. Agro Industrial de Igarassu, em Pernambuco.

Aqui estão contidos os mais altos teores em urânio até então encontrados nos depósitos de fosfatos internacionalmente explorados. Esse urânio, de baixa concentração, passa a representar um grande potencial quando se considera a produção de derivados fosfatados. Isso nos permite atribuir o custo da mineração e do processamento do minério à produção do fertilizante como um produto primário, reduzindo consideravelmente o custo da produção do urânio como seu sub-produto.

Os processos desenvolvidos com essa finalidade são os mais variados, tanto na fase inicial de abertura do minério quanto na fase de separação do urânio do fosfato. Independentemente do ácido usado para a lixiviação, poderemos trabalhar em meio oxidante, redutor ou neutro. Nessa rocha o urânio está quase que totalmente na sua forma oxidada, comprovando-se pela solubilização de cerca de 70% do urânio, sem auxílio de agentes oxidantes. Essa técnica foi por nós enfatizada pela razão de não adicionarmos etapas estranhas à produção industrial do fosfato que já se encontra em funcionamento no país.

O presente trabalho apresenta um método analítico ~~para~~ para a determinação de microquantidades de urânio em meio fosforico e um processo de obtenção de um concentrado de urânio por extração por solventes partindo-se do fosforito bruto.

I.1 - OBJETIVO ~~o~~ trabalho que vem de ser apresentado visou ao desenvolver de uma metodologia experimental de recuperação do urânio do fosforito do Nordeste do Brasil. Objetivando um meio de recuperação de um modo real e econômico para o urânio procuramos elaborar um processo que se enquadrasse diretamente nas instalações da ^{unidade} planta de exploração de fosforito, já em funcionamento em Pernambuco, sem nenhuma modificação que acarretasse ônus ao processo industrial.

Nossas pesquisas foram conduzidas aproveitando-se das disponibilidades locais de fosforito como matéria prima e do HCl produzido "in loco" como solubilizante para a lixiviação, considerando-se todas as informações que obtivemos acerca da produção anual de 10 000 toneladas de hidrogeno-fosfato de cálcio naquela Companhia.

1.2 - GENERALIDADES SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NO ESTUDO DO DO FOSFORITO

Diferentes métodos foram empregados para colhermos informações da presença e do teor de urânio da fosforita /4/. Inicialmente fizemos um estudo analítico qualitativo para a comprovação da presença do urânio na fosforita. Utilizamos dos métodos físicos e químicos descritos em seguida, aplicados diretamente ao minério e, depois, nos Laboratórios Analíticos da Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) fizemos adaptação de um método analítico para determinação do urânio nas lixívias fosforita-HCl.

1.2.1 - Espectrografia de raios-X fluorescentes

Devido a complexidade química da matriz do minério o seu conhecimento por métodos químicos convencionais é muito laborioso. Um eficiente recurso de que se lançou mão para a confirmação preliminar da presença de urânio na fosforita foi a espectrografia de raios-X.

É um método de grande utilidade, sendo ^{também} freqüentemente usado pela Indústria Nuclear /12/ dada a rapidez na identificação de vários elementos, em sistemas complexos.

Datam de 1930 os princípios básicos dos raios-X /44/. O espectrógrafo consiste essencialmente de um tubo de raios-X para bombardear as amostras, um colimador, um cristal analisador e um detector. A radiação policromática é enviada do tubo para excitar os eletrons de níveis energéticos K e L de distintos elementos que estão presentes na amostra. O retorno desses eletrons excitados ao seu estado estacionário é acompanhado da emissão de raios-X fluorescentes /19/ cujos comprimentos de onda são característicos para cada elemento. Essas radiações são colimadas fazendo-se com que o feixe incida no cristal analisador sofrendo uma difração obedecendo a lei de Bragg. A radiação uma vez refletida pelo cristal é recolhida pelo detector que mede a sua intensidade estando esse a um ângulo 2θ do feixe incidente no cristal.

A técnica de análise é em geral simples e pode ser efetuada de maneira surpreendentemente rápida e precisa. Inicialmente escolhe-se um cristal de dispersão média e seleciona-se uma voltagem mais alta possível a fim de excitar os eletrons K e L de um maior número de elementos da amostra /62/. De acordo com essa tensão, fixa-se a corrente do tubo para aproveitar toda sua potência e obter a máxima intensidade com a finalidade de não perder alguns dos elementos mais leves. Inicia-se a varredura do espectro a um certo ângulo 2θ com uma veloci-

dade média de giro prefixada. De posse dos comprimentos de onda dos raios-X fluorescentes, comparamos aos valores tabelados /77/ e encontramos os elementos componentes da amostra.

I.2.2 - Espectrometria de raios gama

Por ser um método rápido e não destrutivo, ele apresenta grande interesse para a determinação de urânio em minérios. Foi aplicado nesse trabalho para identificação do urânio e como técnica para controle rápido nas experiências de abertura de fosforite e extração do urânio.

A energia dos raios gama, emitidos por um certo radioisótopo, é característico desse radioisótopo e tem um ou mais valores distintos. A intensidade da radiação em cada energia separadamente pode ser determinada por um espectrômetro gama, onde todo raio gama é transformado num pulso de voltagem. Se um detector linear é usado a altura do pulso é proporcional à intensidade. O espectro de energias é assim transformado em um espectro de pulsos e o mesmo pode ser obtido com um analisador de altura de pulsos. Desta forma os pulsos serão selecionados conforme sua altura. A intensidade numa dada altura é determinada com um detector de impulsos, escalímetro.

Para as radiações gama, um detector que apresenta maior eficiência e poder para resolver energias diferentes /57/ é o cristal ~~quadrado~~ de NaI(Tl).

I.2.3 - Espectrometria de absorção atômica

As análises de Au, Pb, Ni e Cu nas lixívias de fosforite foram efetuadas por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se de um aparelho Jarrell-Ash, modelo 82-500 com um monocromador tipo Ebert com 1180 sulcos/mm /66/. O queimador é do tipo de queima total (HETCO), tendo sido utilizada u'a mistura gasosa de H₂/ar, suficiente para volatilizar e atomizar os elementos a serem analisados na solução.

A pressão dos gases, a altura do queimador e o comprimento de onda foram ajustados para se obter melhor sensibilidade nas leituras para cada elemento. Os resultados obtidos estão apresentados no item III.

I.2.4 - Espectrografia de emissão óptica

Uma análise semiquantitativa de fosforite do nordeste foi obtida no laboratório de espectrografia da Coord. de Engenharia Química, utilizando-se de um espectrógrafo de emissão óptica, da Jarrell-Ash Co.,

Modelo Ebert, de 3,4 m de comprimento /55/.

Os resultados obtidos estão apresentados no item III e foram perfeitamente condizentes com aqueles obtidos pelo método de raios-X. O urânio e o ouro não foram detectados por estarem em concentrações abaixo do limite de detecção.

1.2.5 - Espectrofotometria de absorção molecular

Várias modificações no método de determinação espectrofotométrica do urânio com tiocianato foram necessárias para torná-lo sensível e razoavelmente preciso. CURRAH e BEAMISH /27/ foram os primeiros a usar o tiocianato como um reagente colorimétrico na determinação do urânio. A séria interferência do Fe-III na formação do complexo amarelo de tiocianato de uranila foi eliminada pela adição de cloreto estannoso. Trabalhos ulteriores /43/ foram dedicados às interferências catiônicas e aniônicas. Atribuiu-se a CROUTHAMEL e JOHNSON /26/ a descoberta de que SnCl_2 gera um pico de interferência a 375 nm quando em soluções aquosas na presença de urânio e tiocianato de amônia. Estes pesquisadores desenvolveram a cor num solvente água-cetona aumentando a sensibilidade do método pela eliminação da maioria das interferências aniônicas e pela independência do pH das soluções aquosas. Devido a intolerância de V e Ti naquele solvente GERHOLD e HECHT /39/ passaram a utilizar álcool amílico ou éter de petróleo, como solvente.

NIETZEL e DeSESA /70/ tornaram esse método aplicável a minérios uraníferos e soluções de lixívia fosfórica extraíndo urânio de uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ com acetato de etila. CLINCH e GUY /24/ extraíram o complexo de tiocianato de uranilo com fosfato de tri-n-butila (TBP) e mediram a absorbância no meio orgânico, sendo portanto necessário uma separação preliminar do urânio antes da determinação final. Uma melhoria no método foi obtida por NAGLE e MURTHY /67-69/ fazendo a extração do urânio com TBP de uma solução aquosa altamente concentrada em $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como agente salificador. Pela contatação do extrato contendo urânio com uma solução aquosa contendo tiocianato, o íon uranilo era, ainda na fase orgânica, complexado e a absorbância medida.

Soluções de ácido fosfórico contendo desde 0,01 g até 0,2 g U_3O_8 /l podem ser analisadas para determinação de urânio por esse método. O método é também aplicável para determinação direta do urânio no minério após digestão nítrica.

NAGLE e MURTHY /67-69/ analisaram fosfatos de rocha de diferentes procedências e compararam a validade do método com o auxílio de

métodos radiométricos. O fosfato marinho do nordeste do Brasil foi da mesma maneira por nós analisado e o resultado aparece no item III, com parado com os resultados de NAGLE e MURPHY /67-69/.

1.3 - MÉTODOS QUÍMICOS

Dentre os métodos usados para a determinação do conteúdo de urânio no minério, um deles foi a titulação após redução com cloreto estânico, re-oxidação com cloreto férrico e titulação do Fe-II com solução de dicromato de potássio na presença de difenilamina como indicador /59, 16/.

1.3.1 Fusão do minério com hidróxido de sódio

Pesar 1-2 g do minério, passar para cadinho de níquel, adicionar NaOH, cerca de cinco vezes o peso da amostra. Fundir usando bico de Bunsen e levar à mufla (- 300°C), aumentando gradativamente a temperatura até atingir 900°C, durante 20 min. Esfriar. Retirar o resíduo do cadinho com água fervente, em copo de 600 ml. Filtrar a quente. Desprezar o filtrado. Passar o resíduo para o copo lavando o papel com ácido nítrico. Levar ao banho de areia. Adicionar 10 ml de ácido nítrico concentrado e evaporar. Repetir a operação. Transferir a mistura para um copo de 250 ml usando 10 ml de ácido nítrico concentrado e lavando com pouca água; evaporar. Repetir a operação. Transferir a solução para um funil de separação. Acertar a acidez livre da solução para HNO₃ 3M e extrair com TBP 20% - varsol numa relação de fases de 2:1 (A/O), em três estágios de extração. Remover as impurezas da fase orgânica com uma solução de lavagem (HNO₃ 0,8M + NH₄NO₃ 2M), usando aproximadamente uma relação A/O de 1:10, reunindo os extratos aquosos em outro funil. Reservar a fase orgânica lavada e extrair, como descrito anteriormente, as fases aquosas de lavagem. Reunir as duas fases orgânicas. Re-extrair o urânio das fases orgânicas lavadas com uma solução de (NH₄)₂CO₃ 2g/l. Agitar cuidadosamente. Tratar a fase orgânica com mais carbonato até que a fase aquosa se torne levemente alcalina. Lavar os extratos carbonatados com CCl₄, desprezando a fase orgânica. Transferir o carbonato para um copo, evaporar até quase seco, adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado. Evaporar até destruição completa da matéria orgânica. Tratar o resíduo com 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado e levar a volume em balão de 25 ml, usando água.

Correção para ferro

Retirar 1 ml daquela solução para determinar ferro e aplicar a correção para os resultados da titulação do urânio. A determinação do ferro é feita por espectrofotometria na presença do urânio.

Para a correção, 1 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,02N \longrightarrow 1,12 mg Fe

Determinação de urânio

Usar o restante da amostra (24 ml) para determinação de urânio. Evaporar até secura, recolher o resíduo com 2 ml de HCl conc. Adicionar 1 ml da solução de NaF 40 g/l e 1 ml da solução catalizadora de $FeCl_3$ 0,002N. Aquecer até fervura e juntar 1,5 ml de $SnCl_2$ 10 g/l. Deixar em banho de areia coberto com vidro de relógio durante 5 min. Juntar mais 0,5 ml de $SnCl_2$. Repetir a operação. Esfriar a solução contendo urânio reduzido, sob atmosfera de CO_2 . Lavar o vidro de relógio e as paredes do copo com H_2SO_4 1,8N. Precipitar o excesso de $SnCl_2$ com 2 ml de solução saturada de $HgCl_2$. Deixar o precipitado envelhecer por dois minutos. Adicionar 1 ml de $FeCl_3$ 8%. Agitar e adicionar 30-40 ml de H_2SO_4 1,8N. Adicionar 0,15 ml do indicador difenilamina sulfonato de bário. Titular com solução de dicromato de potássio usando microbureta com divisões de 0,01 ml. Calcular o conteúdo de urânio da amostra considerando a correção para ferro e a prova branca:

1 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,02N \longrightarrow 2,3807 mgU .

1.3.2 - Fusão da fosforita com mistura equimolar de carbonatos de sódio e potássio

Pesar 2 g de fosforita em cadinho de platina e adicionar a mistura de carbonatos numa proporção de 1:6 (g/g) minério/carbonato. Fundir usando bico de Bunsen, levar à mufla aumentando-se gradativamente a temperatura até $900^\circ C$ e deixar durante 20 min. Esfriar. Retirar o resíduo do cadinho com água quente, dissolver com ácido nítrico concentrado. Secar em banho de areia e levar à evaporação adicionando-se mais 200 ml de HNO_3 conc. Repetir a operação. Secar em banho maria. Dissolver a mistura seca com HNO_3 1M. Ferver. Adicionar gelatina .. (~ 2 g/l), filtrar lavando com água quente. Reservar o resíduo para determinação de sílica e levar o filtrado para o volume de 250 ml para as análises posteriores.

Determinação de silício

Levar o resíduo anterior à secura em cadinho de platina, sob lâmpada infra-vermelho, depois em forno a 900°C durante 40 min. Pesar. Adicionar gotas de ácido sulfúrico mais HF. Secar e repetir o tratamento. Calcinar. Esfriar. Pesar.

$$\% \text{SiO}_2 = 50 \text{ (Resíduo total - Resíduo fluorizado) .}$$

Determinação de fósforo

Pipetar uma alíquota de 5 ml da solução de digestão em copo de 400 ml. Adicionar fenolftaleína, ácido nítrico e neutralizar com amoníaco. Adicionar mais 15 ml de HNO_3 concentrado e elevar o volume para 100 ml, aquecendo-se em seguida até -70°C . Precipitar o fósforo com 40 ml de molibdato de amônio 5%, sob agitação. Deixar em repouso durante algumas horas ou durante uma noite. Filtrar em papel faixa branca. Lavar com KNO_3 5% e depois com água até neutralização da lavagem com 1 gota de NaOH 0,5N ou 0,1N. Anotar o volume gasto na titulação:

$$1 \text{ ml NaOH } 0,1\text{N} \text{ —————} = 0,3086 \text{ mg P}_{205}$$

$$1 \text{ ml NaOH } 0,5\text{N} \text{ —————} = 1,5430 \text{ mg P}_{205} .$$

Determinação de cálcio

Em alíquotas de 20 ml foram adicionados 10 g de cloreto de amônio, 20 ml de ácido oxálico, uma gota de vermelho de metila. Ferver e acertar o pH até alcalino com hidróxido de amônio. Filtrar, no dia seguinte, lavando com água. Retirar o precipitado do papel de filtro com ácido sulfúrico 4N e titular com KMnO_4 0,1N a quente:

$$1 \text{ ml KMnO}_4 \text{ } 0,1\text{N} \text{ —————} = 0,0028 \text{ g CaO .}$$

Essas análises foram executadas no laboratório analítico da CEQ e os resultados obtidos estão agrupados na Tab. 2 do item III. Métodos analíticos de rotina para o controle do conteúdo de urânio e de fósforo nas lixívias e nos resíduos obtidos durante o processo por nós desenvolvido, nessa dissertação, serão pormenorizados no capítulo experimental.

1.3.3 - Reconhecimento de urânio na presença de ferro

Soluções neutras ou de ácido acético de sais de urânio, muito diluídas, dão uma coloração marron-avermelhado com ferrocianeto de potássio /~~25~~/.

Quando a concentração de ferro não é muito alta, o urânio pode ser detectado pelo tratamento da mancha com uma gota de água. O precipitado de urânio se difunde mais rapidamente do que o precipitado de ferro devido à sua consistência pegajosa, e aparece como uma franja dentada, marron, fora da mancha do azul da Prússia. Quando as proporções dos dois elementos forem tais que esse teste não possa ser aplicado, precipitar o urânio com hidróxido de amônio ou de sódio e em seguida redissolver o precipitado com carbonato de amônio. Acidificar o complexo de tricarbonato de uranilo com HCl e testar o urânio.

Procedimento

Sobre uma gota de NH_4OH conc. colocada num papel de filtro gotejar a solução teste. Secar e, em seguida, friccionar com duas gotas de carbonato de amônio 20%, até assegurar-se do completo contato. Secar. Gotejar HCl diluído ao redor da mancha, mas sem tocá-la, para evitar a formação do azul da Prússia. Gotejar o ferrocianeto de potássio no centro da mancha e observar a cor marron distinta do sal de uranilo nas extremidades do anel de HCl junto da mancha original.

II - RESUMO DE ALGUNS DADOS SOBRE O APROVEI- TAMENTO DO URÂNIO DOS FOSFATOS DE ROCHA

Urânio é um constituinte traço comum nos minérios fosfatados, particularmente na apatita. De fórmula química aparentemente simples, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$, mas de estrutura cristalina complexa, a apatita favorece substituições isomórficas do PO_4 pelos arseniados, silicatos, sulfatos, carbonatos e vanadatos /20/. Essas substituições aniônicas do fosfato são compensadas eletrostaticamente pelos cátions de Mg, Mn, Sr, Pr, Au, U e TR.

A estrutura reticular é muito estável carecendo de um drástico tratamento químico ou térmico para destruí-la. Acredita-se ser o urânio proveniente da percolação da água do mar sobre a rocha. O teor varia em função do tempo em que os grãos de fosfato ficaram expostos à solução percoladora, com o conteúdo de urânio nessas soluções e com a permeabilidade dos leitos fosfáticos.

Os íons uranilo e uranoso deslocam o cálcio numa relação bem definida de 1:1100 e 1:4500, respectivamente. O U-IV vai se oxidando a U-VI com o intemperismo da rocha. A ocorrência de urânio nos fosfatos de rocha foi descrita por McKeley /56/. Segundo CLEGG e FOLEY/21/, os depósitos de fosfato de Idaho, contém a maior ocorrência de urânio, variando desde 0,006 a 0,03% e soma um total de 600 000 toneladas.

Os depósitos de fosfato marinho da Flórida /56/ são comercialmente processados para fertilizantes e fosfatos químicos, contendo cerca de 0,01% U_3O_8 /40, 25/. A quantidade de urânio dissolvido destes depósitos foi estimada por KENNEDY /49/ em 2000 ton/a. Prospecções uraníferas detalhadas sobre os depósitos de Israel /78/ dão para aquelas reservas um conteúdo de 25 000 toneladas de urânio para um teor médio de 0,01-0,017%.

II.1 - PROCESSOS MUNDIALMENTE DESENVOLVIDOS PARA A SEPARAÇÃO DE URÂNIO DOS FOSFATOS DE ROCHA

Vários foram os processos desenvolvidos para a obtenção de uma fase rica em urânio /37, 75, 80/. Contudo, os resultados obtidos por flotação, separação magnética e estudos pirometalúrgicos não foram satisfatórios. Hoje, é sabido que o abastecimento mundial de urânio é derivado quase que exclusivamente do processo de lixiviação do minério finamente moído, em um meio aquoso ácido ou alcalino, dependendo das características mineralógicas da rocha e da ganga associada ao mineral

/74/. ~~Essa fator~~ ~~De~~ relevante importância para a escolha do método de solubilização de urânio em seus minerais ~~de~~ ^{de} possibilidade de re-
-uso do reagente e recuperação de outros elementos valiosos como fósfo-
ro, ouro, vanádio e terras raras /76/.

De um modo geral, quando o urânio está no estado hexavalente e a ganga mineral inclui proporções substanciais de carbonatos de ter-
ras alcalinas, o processo da ^{calcinação} ~~queima~~ com soda /33/ deve ser usado, como
um meio econômico para o reagente de ataque.

Por outro lado, quando a ganga é silicosa o processo ácido mineral é preferido especialmente se o urânio na sua maior parte está no estado hexavalente.

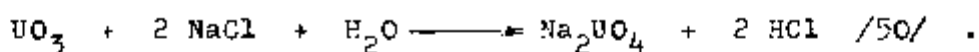
Duas correntes distintas são usadas para a recuperação subse-
quente do urânio dissolvido. Na primeira, o líquido sobrenadante é separado do resíduo exaurido, extraíndo-se o urânio da solução límpida. Na outra classe, não é feita a separação da solução mas se faz a remo-
ção direta do urânio da solução na presença do resíduo exaurido.

A separação das soluções férteis do resíduo insolúvel é feita por qualquer das técnicas convencionais envolvendo decantação, aglu-
tinação e/ou filtração. Técnicas de coprecipitação, troca iônica, ad-
sorção, extração por solventes e separação eletrolítica podem geralmen-
te ser interpoladas num processo primário de produção de derivados fos-
fatados recuperando o urânio com sub-produto /82/.

CLEMENTS e WILLIAMS /22-23/ estudaram detalhadamente o pro-
cesso montado pelos laboratórios de Batelle, para os fosfatos da Flóri-
da, e concluíram que 80% de urânio e 90% de P_2O_5 eram solubilizados na
lixiviação sulfúrica da rocha fosfática.

Na lixiviação sob condições normais grande parte do urânio é solubilizado, aumentando-se quando o meio é oxidante. Urânio não é so-
lubilizado quando a rocha bruta é tratada sob condições redutoras. Es-
sa propriedade é utilizada para enriquecer o resíduo do ataque ácido de até 10 vezes o conteúdo original de urânio /51/. Isto constitui a base do processo IMI (Israel Mining Industries) para o aproveitamento do urânio dos seus fosfatos de rocha.

ALTER /5/ estudou os fosfatos de Negév, Israel, fazendo a comparação dos rendimentos da dissolução do urânio da rocha bruta e da rocha calcinada, concluindo que o urânio era extraído de preferência da rocha calcinada na presença de sais de sódio. O produto obtido era de grande seletividade, devido a reação do U-VI da rocha com o sódio a $700^{\circ}C$ formando uranato de sódio altamente solúvel:



A Corporação Química de Minerais Internacionais tem trabalhado com esta finalidade em escala de planta piloto /40, 25, 36/. Outras referências foram obtidas dos relatórios de Oak Ridge /71, 46, 49/.

DELEON /28/ estudou independentemente o problema de separação do urânio no decurso da produção de tripolifosfato na Indústria de fertilizantes fosfatados da Jugoslavia. Nesse trabalho foram apresentadas duas possíveis alternativas para a separação do urânio do ácido fosfórico na produção do tripolifosfato: a primeira, foi a redução do urânio antes da neutralização do ácido fosfórico para produzir o tripolifosfato. Esta alternativa é vantajosa para a produção do tripolifosfato. A parte principal desse processo é a etapa de purificação, com sulfato ferroso, para separar o vanádio das soluções fosfóricas, precipitando o urânio junto com outras impurezas a pH = 7. O rendimento em urânio para esse processo foi de 85-90%.

Por outro lado, o estudo da redução do urânio após a neutralização do ácido fosfórico, faz com que o urânio permaneça na solução como um complexo tricarbonatado, que é precipitado pelo ditionito de sódio a um pH 7, livre de impurezas. O filtrado final, isento de urânio (refinado) vai para a produção do tripolifosfato. O rendimento em urânio é de 75-86%.

Datam de 1940 os trabalhos da Dow Chemical Co. estudando inicialmente, a recuperação de urânio usando resina catiónica /7, 35/. O processo era técnica e economicamente impraticável, pelo fato da resina ser quase que exclusivamente carregada com cálcio e ferro, tendo como componente insignificante o urânio. Passou-se então ao estudo do processo de extração líquido-líquido /8, 58, 31, 9-11/. Como resultado desses estudos foi observado que a solubilidade do urânio nas soluções de fosfato diminuía à medida que o pH das soluções aumentava /21/.

A Blockson Chemical Co. /81/ converte a fosforita em fosfato de sódio, de grau técnico, pela destruição térmica da matéria orgânica. Separa o sulfato de cálcio precipitado pelo ácido sulfúrico e obtém o ácido fosfórico contaminado por cálcio, ferro, alumínio, sulfatos e fluossilicatos contendo como impurezas elementos importantes como U, V, Cr, Au, Mn e Mg. Durante a neutralização do ácido grande parte dessas impurezas são precipitadas juntamente com urânio que se separa das soluções de fosfato monossódico. As soluções devem permanecer na forma oxidada até a separação do urânio quando se deve reduzi-las. O gesso que

é precipitado pelo sulfato retém na sua rede cristalina 30% do urânio do minério. Por esta razão estudou-se, nesse processo, a dissolução o xidante da fosforita, sendo dissolvidos 90% do urânio; contudo o custo dessa porcentagem adicional (20%) supera o valor do urânio dissolvido. Com o uso adequado de oxidantes e redutores foi atingido um rendimento de 99,5% em urânio. Esse processo foi patenteado pela USAEC /82/ e aplica-se somente à fosforita consumida pela Blockson, por ser a única empresa de grande porte que usa o forno elétrico para manufatura de fosfatos de grau técnico a partir da fosforita.

II.2 - TRATAMENTO QUÍMICO DOS MINÉRIOS FOSFATADOS

A primeira etapa para o tratamento químico dos minérios fosfatados contendo urânio, é a digestão. Experimentos feitos por MARVIN /61/ com alguns ácidos minerais mostraram que o ácido clorídrico e o ácido nítrico são tecnicamente aplicáveis, mas o ácido sulfúrico é sem pre preferido por ser mais econômico.

A digestão é sempre efetuada sob agitação a ar, em bateladas. As características físico-químicas do minério não permitem utilizar a percolação ou lixiviação estática.

II.2.1 - Lixiviação do urânio

Tanto o ácido clorídrico quanto o sulfúrico mais um agente o xidante são usados para lixiviar o urânio dos fosfatos. Vários experimentos foram conduzidos para se estabelecer condições ótimas para a lixiviação do urânio dos fosfatos /38, 50/. Essas condições são difíceis de serem relacionadas uma vez que cada minério apresenta seu problema particular. Segundo MARVIN /61/ melhor rendimento na solubilização do urânio por lixiviação ácida se obtém quando se considera o tempo de adição do ácido e sua concentração, o grau de oxidação do urânio no minério, o tamanho da partícula e a maneira como estão confinados os minerais de urânio na ganga mineral.

II.2.1.1 - Escolha do ácido e efeito da concentração

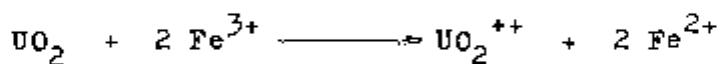
Na lixiviação ácida o urânio vai para a solução como um íon uranilo e a acidez deve ser mantida suficientemente alta para prevenir a reprecipitação do urânio dissolvido, nas etapas subsequentes. A presença de outros elementos constituintes do minério tais como Fe-III, que precipita a um pH mais baixo que o urânio, causa a perda do urânio por oclusão. Se, fosfatos e arseniátos estão presentes, excesso de

Fe-III torna-se desejável pelo fato de formar um complexo forte com es ses constituintes retardando a precipitação do fosfato ou arseniato de urânio.

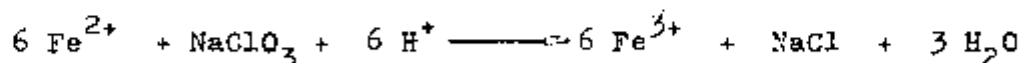
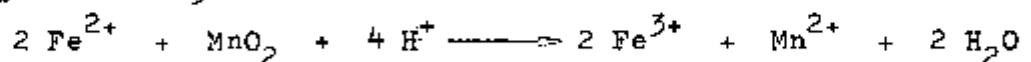
A faixa de pH de 1-2 é conveniente para a lixiviação e oxidação dos minerais de urânio. Outros minerais contidos no minério e o conteúdo em carbonato contribuem para o consumo de ácido para a lixiviação do urânio. Quando a lixiviação é feita sob altas concentrações de ácido, ou temperaturas elevadas, certas gangas minerais relativamente insolúveis como argilas, fosfatos, fluoretos, silicatos e óxidos são a tacados, aumentando o consumo de ácido e as impurezas dissolvidas : na solução de lixívia contendo urânio.

II.2.1.2 - Estado de oxidação do urânio no minério

O urânio (IV) é essencialmente insolúvel em ácido sulfúrico e clorídrico na ausência de oxidantes. Um dos mais eficientes oxidantes para U-IV é o Fe-III.



Para oxidação eficiente do urânio pelo ferro a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na solução deve ser de 1:1. Estando a maioria do ferro dissolvido no estado ferroso e não oxidado pelo ar nas soluções ácidas à pressão atmosférica, torna-se necessário adicionar um oxidante, sendo os mais eficientes o MnO_2 e o NaClO_3 , que reagem como se segue para oxidar o ferro:



Na ausência do ferro nenhum dos dois oxidantes é eficiente para o U-IV. Nos circuitos de lixívia /42/ o controle da oxidação é feito pela ra zão de Fe-III livre para Fe-II, o que determina o poder oxidante da so lução. Na presença de fosfatos, arseniats e fluoretos uma porção de Fe-III é complexada provocando uma baixa nos potenciais redox devido a alteração na razão total de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Torna-se evidente que gran-- des quantidades de oxidantes são requeridas para minérios contendo gran des quantidades de fosfatos. Para melhor rendimento da dissolução do urânio o oxidante deve ser adicionado no início da lixiviação para os minérios que contém quantidades suficientes de ferro.

II.2.1.3 - Efeito da granulometria do minério

Esse é um dos fatores que mais afetam o desempenho da solubi

lização do urânio. O rendimento global é aumentado como um resultado da liberação do mineral de urânio e a taxa de solubilização é melhorada como um resultado do aumento da área superficial do mineral exposto. Para alguns minérios o mineral de urânio pode ser solubilizado significativamente com partículas tão grossas quanto 1,68 mm (10 mesh) /73/. Granulometria de 28 mesh (0,595 mm) é normalmente requerida por facilitar a agitação e manuseio dos materiais. A fosforita requer grãos extremamente finos, de 0,082 mm a 0,074 mm para liberar ou expor efetivamente o mineral de urânio.

II.2.1.4 - Efeito da temperatura de lixiviação

Um rendimento três vezes maior na solubilização do urânio se obtém quando se aumenta a temperatura de 26-40°C. Para os minérios cujos minerais de urânio são dificilmente solúveis, melhor desempenho na solubilização se obtém com o aumento de temperatura acima de 50°C.

II.2.2 - Processos e equipamentos de lixiviação

A lixiviação aquosa estática, percolação, não é adequada para os fosfatos de rocha devido ao seu caráter pastoso quando em meio aquoso.

Para a fosforita foi considerado, nessa dissertação, a lixiviação ácida do minério à temperatura ambiente, sob agitação (na realidade, sendo a dissolução exotérmica, a temperatura de dissolução é mais elevada que a temperatura ambiente).

II.2.2.1 - Lixiviação contínua e em bateladas

Hoje, a lixiviação em batelada, é uma técnica pouco usada devido ao baixo custo, operação e manutenção das instalações de lixiviação contínua. Esses circuitos oferecem a facilidade de controle das variáveis críticas de lixiviação. Vários tanques são instalados em série e a polpa flue por gravidade do primeiro ao último.

II.2.2.2 - Lixiviação em estágio simples

A maioria das plantas de aproveitamento de urânio dos fosfatos empregam a lixiviação em estágio único, sem recuperar o reagente não utilizado na lixiviação. Entretanto existem métodos que oferecem uma economia substancial do reagente, conhecidos como os métodos que recuperam os reagentes e são aplicados particularmente aos minérios que consomem pouco ácido, mas que requerem alta concentração para uma solubilização mais eficiente /21/. Nesse sistema uma proporção fixa da solu

ção fértil é desviada, no fim do circuito de lixiviação, com a torta úmida e reciclada para o início do circuito.

II.2.2.3 - Lixiviação em estágio duplo

O método de lixiviação em contracorrente em dois estágios é muito importante por reduzir o custo da operação química, produzir um maior rendimento na solubilização e purificar parcialmente a solução fértil.

Equipamentos para a lixiviação em dois estágios podem ser montados de várias maneiras. Uma etapa de separação líquido-sólido é requerida entre cada estágio de lixiviação. A solução fértil deve ser recuperada e o resíduo deve ser lavado após a lixiviação ~~ácida~~ *ácida* (estágio de adição do ácido e do oxidante). Os equipamentos de separação líquido-sólido geralmente consistem de decantadores, engrossadores de polpa, filtros ou, uma combinação deles.

II.2.3 - Técnicas de lixiviação

Polpas para a lixiviação ácida são geralmente preparadas pela moagem em água, num circuito fechado, para produzir um tamanho de partícula ótimo para lixiviação e manuseio do material /36-37/. O empastamento pela moagem do minério com água é vantajoso por manter o conteúdo de sólidos da polpa próximo de uma consistência máxima com boa mistura nos agitadores, sem aumentar o volume líquido diluindo a solução fértil. Uma redução na razão líquido/sólido diminui o tamanho do equipamento de lixívia e economiza o ácido.

O agitador, como um equipamento mais importante do circuito de lixívia, tem como função primária manter em suspensão as partículas mais grossas e mais pesadas do minério expondo o mineral de urânio ao nível reativo do reagente.

A combinação de agitação a ar e mecânica de baixa varredura, típico do agitador Dorr, é preferido para polpas tixotrópicas, sendo difíceis o emprego das máquinas Dorr para minérios arenosos, devido a sedimentação da areia. Nesse caso o uso de cola aos circuitos de lixívia ajuda a suspender as areias e aumenta a viscosidade das polpas.

II.3 - SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DAS LIXÍVIAS

Tratamento térmico, prévio, de certos minérios e uso de agentes flocculantes ajudam no engrossamento e na filtrabilidade das suspensões.

O uso de aditivos às polpas, como polímeros sintéticos ou mesmo produtos naturais oferecem melhoria na velocidade de filtração e na compactação das polpas de urânio que na maioria dos casos são de di fícil filtração.

Estudos sobre a efetividade dos floculantes foram feitos por ROSENBAUM /79/ e MARVIN /60/ para vários tipos de minérios e ficou demons- trado que os auxiliares de filtração e floculantes de maior aplicabili- dade são celite, goma arábica e separan.

Discutiremos em seguida os mais pertinentes fatores que go- vernam a aplicabilidade dos floculantes como aceleradores de filtração e engrossadores de polpas de urânio.

II.3.1 - Composição da solução fértil

Pouco se conhece acerca do efeito dos cátions e dos ânions na solução fértil sobre o desempenho dos floculantes. O uso da goma a rábica foi marcadamente melhorado como floculante após precipitação do Mo e Cu /21/. Uma alta concentração de sais abaixa o engrossamento e a velocidade de filtração. Algumas vezes, somente um reagente especí- fico é efetivo para certas soluções, como é o caso de pequenas quanti- dades de separan na decantação de soluções de lixívia de ácido fosfóri- co.

II.3.2 - Natureza física e química dos sólidos

O tamanho da partícula é crítico na aceleração do engrossa- mento e da filtração. Limos e precipitados amorfos são ávidos consumi- dores de floculantes. Grande quantidade de limo complica a dissemina- ção adequada do reagente nas polpas diluídas pela deformação dos flócu- los.

II.3.3 - Preparação e estoque do reagente floculante

Soluções de separan 0,5% são convenientes para trabalhos de laboratório e devem ser preparadas pela adição de 45 g do reagente em pó, sob agitação com água a 80°C. Depois de adicionar vagarosamente to- do o pó a 100 ml de água, agitar por mais 15 min. sem aquecimento e a- dicionar 1 ml de aldeído fórmico 37% como preservativo de fermenta- ção. Com a finalidade de não diluir a solução pela adição do floculan- te é útil empregar como diluente a própria solução fértil.

II.3.4 - Efeito da diluição do reagente

Dados selecionados obtidos de trabalhos feitos em polpas di-

luídas de 32-25% dos sólidos mostraram que diferenças não significantes são encontradas para a goma arábica na faixa de diluição de 0,5; 0,1 e 0,01%, enquanto que o separar melhorou sua efetividade com o aumento da diluição.

II.3.5 - Adição do floculante à polpa

É um importante fator na efetividade do reagente. O floculante deve ser disseminado uniformemente na polpa sem degradação dos flóculos frágeis. Aqui a necessidade de se trabalhar com polpas diluídas para melhorar as condições de distribuição uniforme do reagente. Como visto anteriormente, que a natureza dos sólidos influencia na flocculação, uma polpa límosa (0,02 a 0,002 mm) diluída é mais difícil para flocular que uma polpa granular, densa.

II.3.6 - Quantidade do floculante

Para o engrossamento normalmente se requer menos floculantes que para a filtração. Isso é atribuído, em parte, à pobre disseminação do reagente na polpa espessa. O grau de flocculação e a velocidade de decantação pode variar dentro de vasto limite pela regulamentação da quantidade do reagente.

Adição apropriada de uma pequena quantidade de reagente produz melhor flocculação para algumas polpas do que grandes quantidades.

II.4 - CLARIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO FÉRTIL

Líquidos sobrenadantes e filtrados de polpas engrossadas nem sempre são límpidos. Tamanhos de partículas específicos ou minerais específicos podem resistir à flocculação. Entretanto, é possível selecionar floculantes para produzir líquidos claros. Uma pequena quantidade de gelatina ou cola, adicionada ao floculante primário geralmente facilita a obtenção de soluções límpidas.

Equipamentos como filtros de lona, filtros rotativos, prensas de lâminas e serras, filtros de areia e decantação em bateladas são também recursos utilizados na obtenção de soluções claras.

Uma destruição parcial dos flóculos se dá pela lavagem pouco eficiente da torta, dos filtros e dos engrossadores. Reagente adicional para o misturador às vezes se faz necessário para uma re-flocculação da polpa para o estágio posterior de lavagem.

II.5 - FATORES QUE DEVEM SER CONSIDERADOS NA ESCOLHA DO EXTRATOR

O processo de extração por solventes é conveniente para recuperação de urânio, em baixo teor, dos derivados fosfatados, provenientes dos fosfatos de rocha /54, 68, 21, 58, 31, 25, 46, 45, 15, 30/.

Como resultados daqueles estudos enumeramos algumas propriedades que se deve considerar para a escolha conveniente de um composto para ser usado como extrator para o urânio.

II.5.1 - Habilidade de extração do solvente

É medida pelo seu coeficiente de extração e capacidade de saturação. O coeficiente de extração é a razão estequiométrica de todas as espécies do mesmo componente, M, em relação às fases. É definido como:

$$E_a^O(M) = \frac{\{M\}(o)}{\{M\}(a)} = \frac{\text{concentração total de M na FO}}{\text{concentração total de M na FA}} /1/ .$$

É normalmente indicada pelo símbolo $E_a^O(M)$, ou simplesmente E. Em todos os sistemas de extração de urânio o coeficiente de extração decresce quando a concentração de urânio, no extrator, aumenta.

II.5.2 - Capacidade de saturação

É a concentração máxima de espécies extraídas que o extrator pode manter. A extração é devida à formação de complexos definidos e a capacidade de saturação é restrita pela razão molar do extrator para o urânio nestes complexos.

II.5.3 - Seletividade

É a medida da extração do componente de interesse em relação à extração de outros componentes da amostra. Essa é uma importante característica do solvente. A falta de seletividade do solvente faz com que os seus grupos reativos sejam ocupados por outras espécies, que não a de interesse na extração, decrescendo o coeficiente de extração e o valor da carga de saturação, produzindo extratos menos puros.

II.5.4 - Diluyente

A finalidade de um diluyente para um solvente orgânico é diminuir a viscosidade e aumentar o volume do solvente a fim de que o contato com a solução aquosa seja mais fácil. Vários solventes usados para a extração de metais já são viscosos na sua forma concentrada (não diluídos) por causa do seu alto peso molecular. É necessário que o di-

luente seja barato e que sua perda por solubilidade na fase aquosa seja pequena. A ordem de grandeza do coeficiente de extração é mais alto para diluições do extrator em hidrocarbonetos alifáticos, mais baixo para os aromáticos e ainda mais baixos para diluições em alcoois.

II.5.5 - Estabilidade

Um solvente deve ser um composto relativamente estável para ser usado em vários ciclos de extração e re-extração. Portanto, para solventes com alto coeficiente de extração, a ponto de ser usado muito diluído é possível operar economicamente com solventes pouco estáveis, como é o caso dos pirofosfatos de alquila, para extração do urânio das soluções de ácido fosfórico.

II.5.6 - Separação das fases

É importante que o solvente e o diluente seja de tal natureza que a separação das fases seja rápida e completa. Vários extratores têm a tendência de formar emulsões estáveis quando contatados com soluções aquosas. Em alguns casos, essa tendência pode ser contornada pela troca de razão de fases em misturadores, pela temperatura das soluções, ou pela remoção de traços de impurezas tais como sílica coloidal. Encontrou-se que quando alguns fosfatos de alquila formam emulsões em fase aquosa contínua, a separação das fases torna-se possível, se a fase orgânica passar a ser contínua.

II.5.7 - Inflamabilidade e toxidez

Para segurança do operador a inflamabilidade do solvente e do diluente e, a toxidez, devem ser considerados. Deve estar incluído no custo da planta algumas medidas de segurança quando se usam solventes inflamáveis como éter dietílico para a recuperação do urânio. Soluções de fosfato de alquila, diluídas em querosene, tem um ponto de centelha em torno de 70°C e tem relativamente baixa pressão de vapor decrescendo por sua vez o perigo de toxidez e diminuindo as perdas.

II.5.8 - Recuperação da espécie extraída

Deve ser uma operação simples e não dispendiosa. O contato do solvente orgânico com uma solução aquosa alterando a ~~razão~~ ^{constante de formação} da espécie ^{extraída} é conhecido como re-extração ou reversão e a solução aquosa, neste caso, é chamada de agente re-extrator. A habilidade do re-extrator é medida pelo coeficiente de remoção, ou seja, pelo recíproco do coeficiente de extração, $E_0^a(M)$.

II.5.9 - Perdas por solubilidade e entornamento

O valor de um solvente num sistema de extração típico é da mesma ordem de grandeza que o valor do urânio nele dissolvido. Um processo aplicável economicamente requer o uso indefinido do solvente com perdas reduzidas, devendo para isto ter uma baixa solubilidade na solução aquosa na qual o solvente está em contato.

Problema mais sério que a perda do material dissolvido é o arrastamento do solvente pela solução de lixívia exaurida. A grandeza da perda é ordinariamente função do tipo de misturador usado, do grau de dispersão no misturador e do tempo de sedimentação antes da descarga da fase aquosa final.

A separação real ou propriedade de liberação das fases das lixívias variam largamente para diferentes amostras e seu tratamento individual deve ser estudado com a própria solução a ser processada. Uma melhoria no arraste do solvente pode ser alcançada pelo manuseio de um misturador-decantador, seguido de um sistema de separação dos solventes. A estimativa para perdas do solvente, ~~por arraste~~ e por entornamento deve ser em torno de 0,05% o/a (v/v).

II.6 - EFEITO DA COMPOSIÇÃO DAS LIXÍVIAS

O fato de o urânio existir em soluções aquosas como diferentes formas complexas leva, os solventes orgânicos, a serem classificados de acordo com o complexo de urânio a ser extraído. Nas soluções de nitrato o urânio está largamente presente como complexos neutros ou catiônicos. Nas soluções clorídricas concentradas, tanto os complexos aniônicos como os neutros podem estar presentes. Em soluções de sulfatos, ambos os complexos de urânio, catiônicos e aniônicos estão presentes. A natureza dos íons presentes na solução aquosa determinam o tipo de complexo de urânio disponível para a extração.

De um modo geral empregamos como solventes para extração de complexos neutros de urânio os éteres, os óxidos de trialquilfosfina e os fosfatos de trialquila. As alquilaminas para os complexos aniônicos e os ácidos alquil ortofosfóricos (normalmente chamados de ácidos alquilfosfóricos) para os compostos catiônicos.

II.6.1 - Natureza dos ânions

Fator de relevante importância na escolha do extrator é a natureza dos ânions presentes na solução aquosa. Extração de urânio das soluções de ácido nítrico e fosfórico obtidas da acidulação dos fosfa-

tos de rocha pelo ácido nítrico, é muito pobre com TBP, mas razoavelmente boa com os pirofosfatos de alquila. Em meio nítrico o íon UO_2^{++} praticamente não forma complexos aniônicos, pelo menos nas concentrações de nitrato normalmente empregadas em laboratórios; evidência de formação de nitratos complexos aniônicos de urânio é observada somente em concentrações extraordinariamente elevadas de nitrato /2/.

Entretanto, se a lixívia do minério fosfatado usado tem alto teor em alumínio, a extração com TBP melhora acentuadamente. O alumínio complexa os íons fosfatos e a extração do urânio com o pirofosfato torna-se mais pobre, por causa da extração competitiva do alumínio.

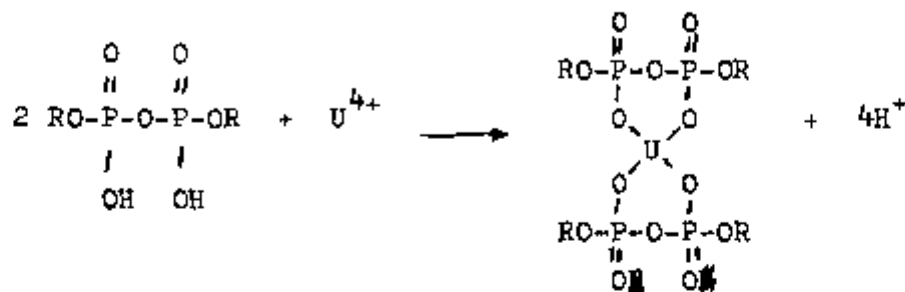
O íon urânio, UO_2^{++} , forma complexos aniônicos com os ligantes SO_4^{2-} , Cl^- e CO_3^{2-} , podendo ser extraídos pelas alquilaminas. Uma das primeiras referências de que o urânio é extraído por aminas de cadeias longas foi feito por MOORE /64/. Na extração do íon urânio em meio sulfúrico, concentrações relativamente baixas de SO_4^{2-} são suficientes para formar complexos aniônicos apropriados para a extração com amina e, por outro lado, concentrações muito altas de sulfato competem com a extração. Enquanto que para o meio clorídrico a extração do íon urânio é muito baixa para as soluções diluídas em cloretos, aumenta sensivelmente com o aumento das concentrações destes ânions. MOORE /65/ fez uso da extração de urânio, em meio HCl, usando tri-iso-octil-amina (TIOA)-xileno para a separação de urânio dos lantanídeos e do tório, uma vez que estes não formam complexos aniônicos. A curva de extração para UO_2^{++} , em meio clorídrico, mostra que a extração é acima de 90% em HCl 3M e maior que 95% em HCl 4M. ABRÃO /1/ determinou o limiar de extração de urânio, em função da concentração de HCl, e achou ser praticamente quantitativa a partir de HCl 2,6M atingindo um rendimento na extração do urânio de 100% na concentração de HCl 4M.

II.6.2 - Natureza dos cátions

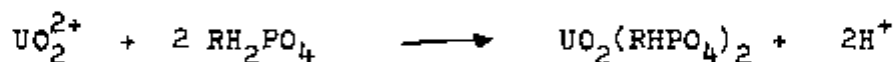
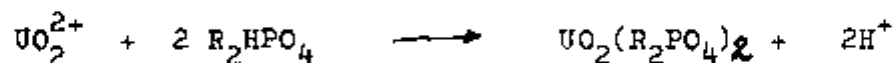
Os ácidos alquil pirofosfóricos exibem alto coeficiente de extração para o urânio nas soluções ácidas. A capacidade de saturação é da mesma ordem que aquela para os alquilpirofosfatos. O complexo extraível envolve duas moléculas de pirofosfato por átomo de urânio. Esses compostos não são muito estáveis, hidrolisam-se imediatamente para ortofosfatos. Com soluções aquosas relativamente concentradas em urânio, os alquilpirofosfatos não apresentam vantagens em termos de extração sobre os ortofosfatos. Contudo, para soluções de baixa concentração em urânio, como nas lixívias de ácido fosfórico pode-se empregar baixas concentrações do extrator em poucos estágios de extração para

se obter elevados coeficientes de extração.

O mais alto coeficiente de extração dos pirofosfatos de alquila, comparados com os ortofosfatos são provavelmente devido à formação de anéis quelatos. Os íons uranosos são mais prontamente extraídos dos ácidos fosfóricos que os íons uranilo pela sua maior capacidade de que-
lação:



Tanto o éster monoalquílico quanto o dialquílico, são efetivos para a extração de íons uranilo que formam complexos catiônicos e os mecanismos parecem similares:



Equações semelhantes podem ser escritas para a forma uranosa.

II.6.3 - Extração de complexos neutros

Comercialmente é usada a extração dos complexos neutros de urânio para a produção de compostos de uranilo altamente purificados. Os solventes mais empregados ~~no momento~~ são éter dietílico e o TBP. O primeiro não requer diluente, mas o TBP é normalmente diluído em querosene ou varsol. Em meio clorídrico, somente as soluções concentradas em Cl^- formam complexos de urânio extraíveis por TBP /21/. A facilidade de re-extração do urânio e a alta seletividade constituem as vantagens de se extrair urânio com TBP e com éteres.

Os complexos neutros de urânio também são extraíveis com os óxidos de triálquilfosfina, sendo os coeficientes de extração mais baixos que aqueles com os ácidos alquil ortofosfóricos. A re-extração do urânio dos óxidos de fosfina requer soluções de carbonato.

II.7 - EQUIPAMENTOS USADOS NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO POR SOLVENTES ORGÂNICOS

Como o processo de extração por solventes normalmente não envolve ~~reações~~ ^{extrações} completas, um estágio de extração único resulta numa par-

cial recuperação do urânio da fase aquosa usando somente parte da capacidade do extrator. Aumentando-se o número de estágios de extração obtém-se a recuperação desejada usando-se eficientemente a capacidade do extrator /30, 54, 68/.

II.7.1 - Equipamentos de laboratório

Para medidas de isotermas de distribuição em bateladas utilizam-se aparelhos comuns de laboratórios como funis de separação, provetas, copos e frascos. Um agitador mecânico é desejável se vários experimentos estão sendo realizados. Operações de múltiplos estágios podem ser simuladas em laboratórios com funis de separação mas consome tempo além de ser deselegante. Um método mais adequado é o uso de uma bateria de misturadores-decantadores.

II.7.2 - Equipamento comercial tipo misturador-decantador

Embora vários tipos de equipamento tenham sido propostos para extração em contracorrente contínua, eles podem ser classificados em misturadores-decantadores, colunas contatadoras e centrífugas extratoras.

Misturadores-decantadores - consistem normalmente de misturadores e tanques decantadores separados. Mas, em algum tipo os misturadores tomam lugar em um compartimento dentro do tanque decantador ou é efetuado numa bomba centrífuga de alimentação do decantador. Suficiente área é requerida pelo decantador para permitir uma completa separação de fases. Bom desempenho dos misturadores envolve considerações tais como tempo de residência e grau de dispersão. É desejável provê-los de meios para reciclar a fase orgânica do decantador para o misturador a fim de minimizar a formação de emulsão.

Colunas contatadoras - usam a diferença de densidades das fases para obter o fluxo em contracorrente. A fase mais pesada é alimentada pelo topo da coluna e a fase mais leve pela base.

Centrífugas extratoras - empregam a força centrífuga para aumentar a força induzida na separação de fases. Para evitar abrasão estes extratores requerem líquidos inteiramente livre de sólidos.

II.8 - PROCESSOS USUAIS DE EXTRAÇÃO DO URÂNIO DAS LIXÍVIAS

A concentração de urânio no ácido fosfórico, proveniente do ataque da rocha fosfatada com ácidos minerais, é muito baixa (menor que 100 ppm). Portanto, alto poder de extração é requerido para separar urânio destas soluções.

Dois tipos de processos estão em uso para recuperação desse urânio: o processo de extração por aminas, conhecido por AMEX /17,52/ e o processo de extração com ácidos alquil fosfóricos ou DAPEX /13-14/.

II.8.1 - Processo AMEX

Um grande número de aminas têm a habilidade de extrair urânio de suas soluções. Entretanto, o custo da amina limita a aplicação comercial desse processo. Quimicamente a extração de urânio pelas aminas é diferente da extração dos fosfatos de alquila, contudo, a operação do processo é quase idêntica. A re-extração pode ser efetuada tanto com soluções fracas de cloretos ou nitratos, quanto com carbonatos e o produto é recuperado pela precipitação com uma base.

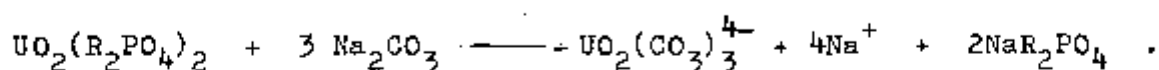
II.8.2 - Processo DAPEX

Emprega como agente extrator DDPA (ácido dodecil fosfórico) ou EHPA (ácido etil hexil fosfórico) somente para soluções diluídas em ácido fosfórico (18-30%) pois a eficiência da extração do urânio decresce com o aumento da concentração de fosfato /21/. O processo EHPA emprega como extrator uma solução de querosene contendo 1-5% de ácido di(2-etil hexil) fosfórico e cerca da mesma concentração de TBP. Este difere do processo DDPA apenas na solução re-extratora que se usa do HCl 10M para os sistemas DDPA. Trabalhos em escala de planta piloto tem sido efetuados sobre a aplicação dos processos DAPEX para as pastas fluídas (pulpas). A extração do urânio é tão eficiente quanto para as soluções. Contudo, não se pode evitar o problema econômico da perda do solvente arrastado pelos sólidos presentes.

II.9 - RE-EXTRAÇÃO DO URÂNIO DOS ÁCIDOS ALQUILFOSFÓRICOS

Tanto as soluções de ácidos fortes quanto as soluções de carbonato podem ser usadas para a re-extração do urânio dos ácidos alquil fosfóricos. Os mais altos coeficientes de re-extração são obtidos com HF e HCl. Contatando-se uma solução de HF 48% mais um agente redutor com o solvente fértil o urânio será re-extraído pela precipitação direta de UF_4 no próprio solvente. Esse é um tratamento adequado quando trabalhamos com ácido dodecil fosfórico (DDPA) que é mais resistente à hidrólise que os di-ésteres. Quando trabalhamos com o ácido (di-2-hetil-hexil)-fosfórico (EHPA) pode-se fazer a re-extração tanto com soluções de ácido forte quanto com soluções de carbonato, desde que, ao se escolher o carbonato para a re-extração se tenha o cuidado de adicio--

nar ao extrator uma quantidade igual de um álcool de alto peso molecular ou de TBP, a ausência deste aditivo favorece a formação da terceira fase na etapa de decantação. O álcool ou TBP torna o sal sódico do EHPA solúvel em querosene e elimina a terceira fase. O álcool tem um efeito dissuasor sobre o coeficiente de extração do urânio quando o extrator é subseqüentemente contatado com a solução de lixívia. Por outro lado, a adição do TBP tem um efeito sinérgico sobre o coeficiente de extração, que é muito pronunciado para baixas cargas de urânio. Provavelmente a seguinte reação ocorre na re-extração com carbonato:



Uma vez que o tricarbonato complexo de urânio não tem tendência a ser re-extraído pelo solvente, esta serve de indicador estequiométrico para a quantidade de carbonato suficiente para a reação.

III - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO TRATAMENTO QUÍMICO DA FOSFORITA DO NORDESTE BRASILEIRO

III.1 - INTRODUÇÃO

Anomalias de alto teor de fosfato observadas pelos engenheiros DUARTE e TEXEIRA /72/ nos testemunhos de sondagem das camadas calcárias utilizados para análises de água mineral foi, em 1949, o ponto de partida para a descoberta das possanças de fosfatos marinhos, tipo fosforito, no Nordeste do Brasil.

O reconhecido valor terapêutico daquelas águas foi o indício de radioatividade, nessa região /29/. Pesquisadores da Divisão de Mineralogia do Depto Nacional da Produção Mineral constituíram uma equipe juntamente aos descobridores de fosforito e, em janeiro de 1952, foi iniciada a sondagem da região para o reconhecimento da extensão e do teor desses depósitos fosfóricos /53/.

KEGEL /48/ estudando a estratigrafia da faixa litorânea de Recife a João Pessoa, apresenta em seu trabalho mapas geológicos levantados por ANDRADE RAMOS e OLIVEIRA, além dos estudos feitos em vários testemunhos de furos e coleta de material para estudo de microfósseis. Nessa ocasião já se encontrava em funcionamento a FASA, Fosforita da ^{AMAZÔNIA} Olinda S.A., em Recife, para exploração desse minério de fósforo.

III.1.1 - Origem do fosfato

O fosfato deve ter sido originado, de restos orgânicos fósseis, acumulados na zona basal, com um longo tempo de sedimentação. Há uma variação de espessura e da composição litológica dessas camadas basais com relação ao conteúdo de calcáreo e argila,

Na Fig. 1 esquematizamos a coluna estratigráfica da região mostrando a localização do fosfato que se encontra na base da formação Gramame sobrepondo a formação Itamaracá. Os afloramentos naturais do fosfato são raros, e a espessura do jazigo varia desde decímetros até quase quatro metros, se estendendo desde Pernambuco até o Rio Grande do Norte.

A Formação Gramame, constituída de calcário marinho sobrepõe-se a fácies marinha (duro) e a continental (friável) da Formação Itamaracá. Os sedimentos da Formação Itamaracá são de água doce e marinhos. Quando o fosfato sobrejaz a modificação friável, em pó, raramente calcária, do arenito Itamaracá, ele é rico em P_2O_5 , ao passo que o material duro tem por lapa um arenito mais consistente e pobre em P_2O_5 .

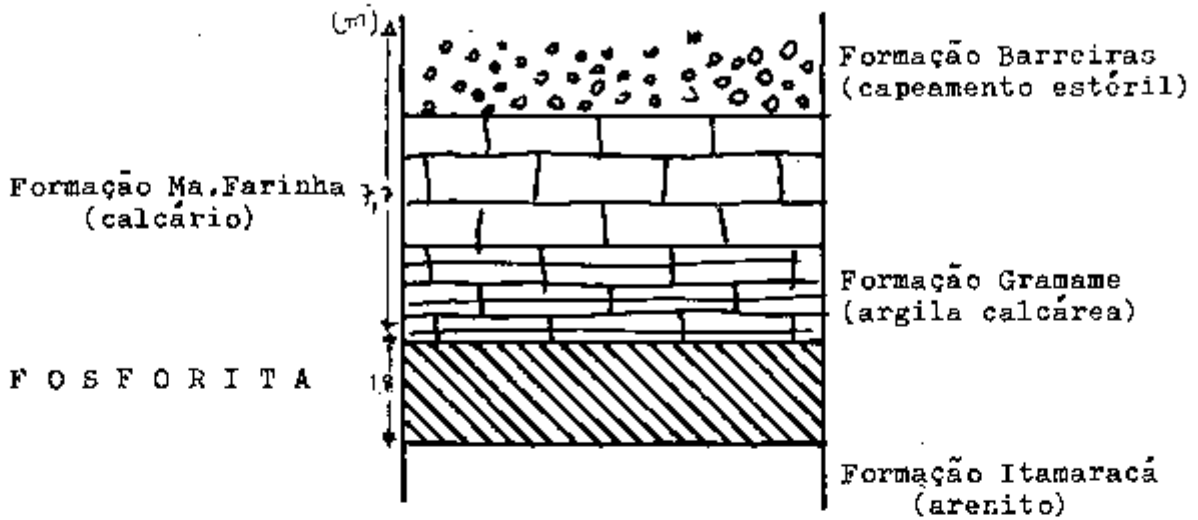


Fig. 1 - Coluna estratigráfica da região onde se encontra o fosforito do Nordeste.

Na Fig. 2 destacamos a região da matriz fosfática cuja espessura pode variar desde 20 cm até 4 m. No sentido descendente encontramos argilas com pintas de fosfato, fosfato muito argiloso, fosfato argiloso (calcário com fosfato), FOSFATO, fosfato arenoso, arenito com fosfato e arenito friável continental.

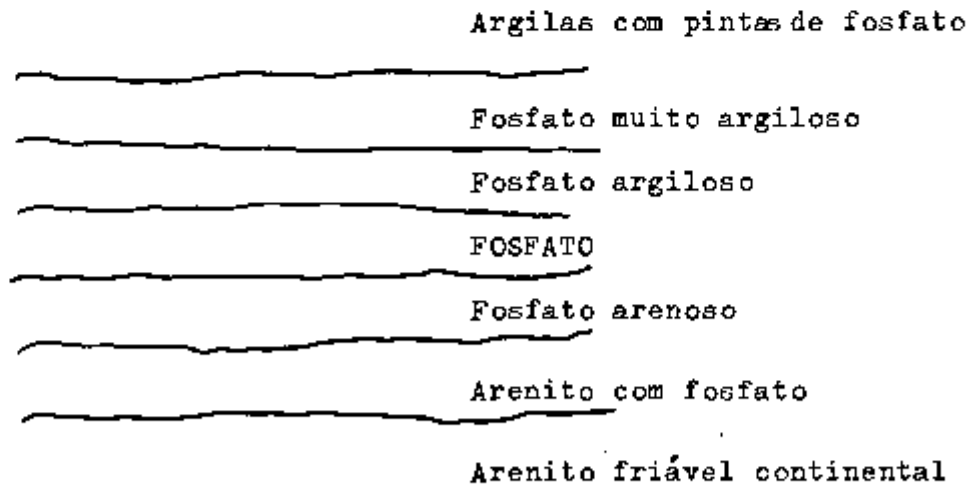


Fig. 2 - Corte da matriz fosfática no sentido transversal.

Estudos hidrogeológicos realizados entre 1964-68 por MATTOSO /63/ realçam aspectos interessantes da litologia, estratigrafia e estrutura geológica revelando a presença de cerca de 60 milhões de toneladas do minério em Pernambuco com um teor médio de 22% em P_2O_5 . As condições geológicas e dados acumulados até 1968 sugerem uma reserva adicional de 40 milhões de toneladas de matriz fosfática no estado da Paraíba, somando 100 milhões de toneladas de fosfato sob um capeamento estéril de 6-70 metros.

III.1.2 - Estudos químicos já realizados

Primeiros dados químicos referentes ao teor de P_2O_5 na fosforita foram apresentados por DUARTE, em 1949 /29/. Uma análise típica do minério feita por MENEZES e DUARTE /48/ é transcrita neste trabalho:

	(%)
SiO_2	13,83
Al_2O_3	5,9
Fe_2O_3	3,4
CaO	3,61
MgO	2,1
P_2O_5	24,1
Unidade a 110°C	3,0

Resultados de estudos sobre a solubilização da fosforita feitos pelo Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais, foram apresentados por LEONARDOS /53/ como sendo de 95-97%, em solução 2% de ácido cítrico. De textura colítica, o fosfato orgânico é mais assimilável pelas plantas que os fosfatos de origem mineral. Sua maior impureza é marga calcárea, o que lhe oferece uma propriedade neutralizante, própria para os solos ácidos do Nordeste.

Um estudo químico mais recente sobre o aproveitamento da fosforita por processo via-úmida, usando-se do ácido sulfúrico para a dissolução, deve-se a FEITOSA /33/. Ele partiu da fosforita concentrada (33-35% P_2O_5) tratada com ácido sulfúrico. A utilização da fosforita natural como matéria prima acarreta sério problema na filtração devido

ao alto conteúdo de argila coloidal. Para contornar esse problema FEI TOSA fez um estudo comparativo da fosforita natural com a fosforita bruta calcinada.

Uma análise dos dois processos levou-o a concluir que a calcinação prévia da fosforita a 900°C durante 1 h seria o método mais indicado. A relação fosforita bruta calcinada para hidrogeno-fosfato de cálcio produzido foi de 1,5 : 1 com um rendimento em P_2O_5 , de 90%. Enquanto, que para a fosforita natural beneficiada, com uma granulometria ótima de 0,053 mm, foi de 3 : 1 com um rendimento de apenas 52%, em P_2O_5 .

WHITE /83/ fez um levantamento radiométrico de amostras dos poços de sondagem que apresentavam anomalias radioativas já constatadas anteriormente e estimou o conteúdo de urânio da fosforita como sendo em média de 0,02% em U_3O_8 . Contudo, amostras individuais com 0,03 e até 0,036%, em U_3O_8 , foram encontradas. Até o momento esse é o único trabalho encontrado na literatura nacional sobre a fosforita do Nordeste que menciona a presença de urânio.

A existência de uma indústria brasileira para o aproveitamento da fosforita na fabricação de fertilizantes justifica o esforço para a aquisição de know-how e tecnologia nesse sentido. A Companhia Agro-Industrial de Igarassu, em funcionamento no Km-27 da rodovia que liga Recife a João Pessoa, produz 10 000 ton/a de hidrogeno-fosfato de cálcio, pelo processo, via-úmida, de acidificação da fosforita com HCl produzido no local da Fábrica.

Trabalhando-se em condições bem próximas daquelas utilizadas pelo processo industrial, com um consumo de 350 g de HCl por quilo de fosforita, encontramos uma solubilização de 90-95% P_2O_5 e 65-75% U_3O_8 , num estudo programado visando a introdução do método diretamente na fábrica de ácido fosfórico (e superfosfatos). Melhores condições de solubilização para o urânio seria obtida se introduzíssemos um tratamento prévio da fosforita ou se utilizássemos agentes oxidante ou redutor durante o tratamento ácido do minério. Contudo, este tratamento fugiria ao objetivo principal do nosso trabalho, o de não adicionarmos nenhuma alteração no processo industrial, já em uso.

III.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

III.2.1 - Amostragem

Em janeiro de 1972, contando com a colaboração do químico da Divisão de Hidrogeologia da Sudene, Sr. CARLOS ALBERTO DE MENEZES e o geólogo da Fábrica de Cimento Portland Poty, Sr. MARCELLO DE CASTRO, recolhemos as amostras de fosforita na propriedade Gongagary, 6 Km a leste de Abreu e Lima, município de Paulista, Pernambuco, em quantidades suficientes para toda a pesquisa de laboratório.

A técnica de amostragem foi manual, "grab-sampling", o que deixa muito a desejar para obtenção de amostras representativas por não ser possível controlar a proporção de grossos e finos. Há, invariavelmente, uma tendência, por parte do operador, para obter uma grande proporção de finos, produzindo para o caso do urânio, resultados mais altos que aqueles de amostras verdadeiramente representativas. Contudo, é um método conveniente para trabalhos em escala de laboratório, por ser rápido e barato.

No local da amostragem a faixa de matriz fosfática estava a 8 m da superfície apresentando uma espessura de 1,8 m. No laboratório técnico da Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA) as amostras estocadas foram moídas e classificadas em diferentes frações granulométricas desde 0,59 mm (30 mesh) até 0,047 mm (300 mesh) e os trabalhos mais vultosos foram executados usando fosforita de 0,082 mm (180 mesh).

III.2.2 - Alguns resultados analíticos

Os métodos analíticos empregados, mencionados no item I, permitiram a obtenção de dados comprobatórios da presença de urânio na fosforita. O primeiro resultado animador para a seqüência dos trabalhos, dessa dissertação, foi obtido da técnica de raios-X. Em seguida ~~descreveremos~~ ^{citaremos} as diferentes técnicas por nós empregadas para determinarmos analiticamente o conteúdo de urânio na fosforita do Nordeste.

III.2.2.1 - Técnica e equipamento de análise por raios-X

A fosforita, moída a uma granulometria de 0,047 mm (300 mesh) foi compactada em prensa sob pressão de 1,5 ton/cm². Sem o auxílio de aglutinantes foi possível obter pastilhas com diâmetro de 22 mm e espessura de 5 mm, apresentando uma superfície lisa, não quebradiça e perfeitamente adaptável num anel de lucite com diâmetro externo igual ao

diâmetro interno do porta amostras do aparelho.

O equipamento usado foi um tubo de Mg no qual se aplicou uma voltagem de 42,5 KV e uma corrente de 16 mA com um cristal analisador de LiF e um detector de cintilação (para os elementos pesados) ao qual se aplicou uma voltagem de 950 V. A velocidade do papel foi de 1200 mm/h e a velocidade média de giro de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$. Para os elementos leves as características de operação foram as mesmas substituindo-se, apenas, o cintilador pelo contador proporcional e o cristal de LiF pelo de ADP (di-hidrogeno-fosfato de amônio).

A varredura do espectro foi iniciada com um ângulo da ordem de $6-7^\circ(2\theta)$. Uma visão completa dos componentes da amostra de fosforita foi obtida com uma varredura de 85° . Para identificação dos elementos usamos o folheto editado pela Rigaku Denki /77/ fabricante do próprio aparelho com os valores de 2θ calculados para os cristais mais usados. A Fig. 3 mostra parte do espectro registrado onde se encontra a linha $L\alpha_{II}$ do urânio, única que sofre menor interferência de outros elementos presentes na matriz de fosfato.

III.2.2.2 - Espectrometria gama

Um espectro de raios gama de uma amostra de fosforita foi registrado usando um multianalisador da Nuclear Chicago, Co. acoplado a um analisador de modelo 25 601 e a um detector de $\text{NaI(Tl)}3''$ /3/.

Obtivemos os ftopicos dos descendentes imediatos do urânio, Fig. 4, como comprobatória da existência do elemento pai. Posteriormente essa técnica foi aplicada para o controle rápido nas experiências de abertura da fosforita e na extração do urânio. Dos resíduos das lixívias clorídricas, secos a 110°C e moídos ~~e pesados~~ ^{análiticamente pesados} retirávamos amostras de 5 g para serem submetidas à contagem e, por cálculos simples, pode-se conhecer a percentagem do urânio solubilizado.

III.2.2.3 - Espectrografia de emissão

Análise semiquantitativa da fosforita, calcinada a 400°C , foi obtida no laboratório espectrográfico da CEQ, num espectrógrafo de emissão da Jarrell-Ash Co. Modelo Ebert, de 3,4 m de comprimento /55/. Pelos resultados da Tab. 1 observamos um teor de P mais alto do que aquele encontrado quando se analisou a fosforita bruta devido a possível concentração desse elemento pela queima da matéria orgânica a 400°C . Urânio e ouro não foram detectados.

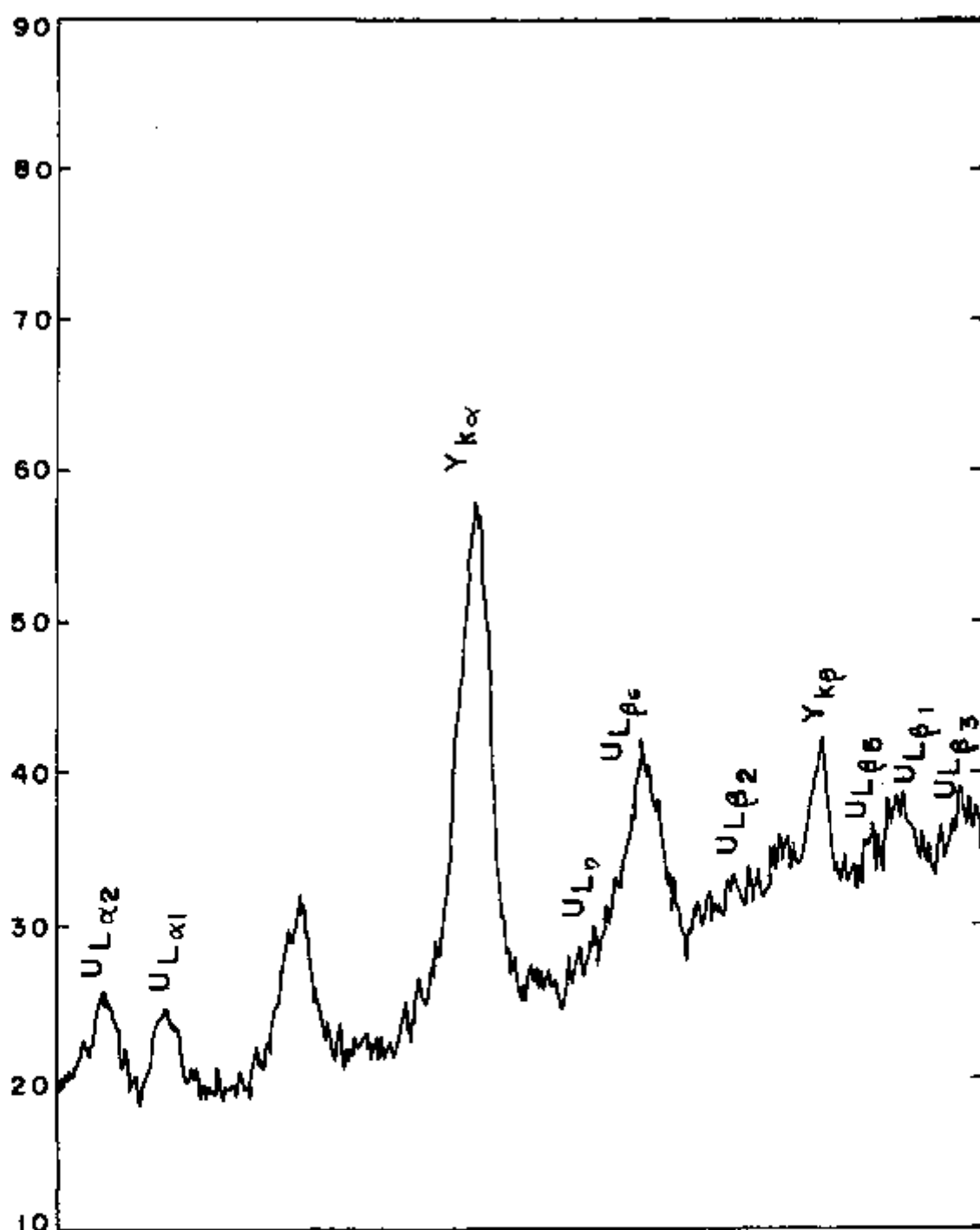


Fig. 3 - Identificação de urânio numa amostra de fosforita do Nordeste, por fluorescência de raios-X. Condições: analisador LiF, 40 KV, 16 mA, TC = 1, RM = 2×10^3 , $\bar{v} = 1^\circ/\text{min}$.

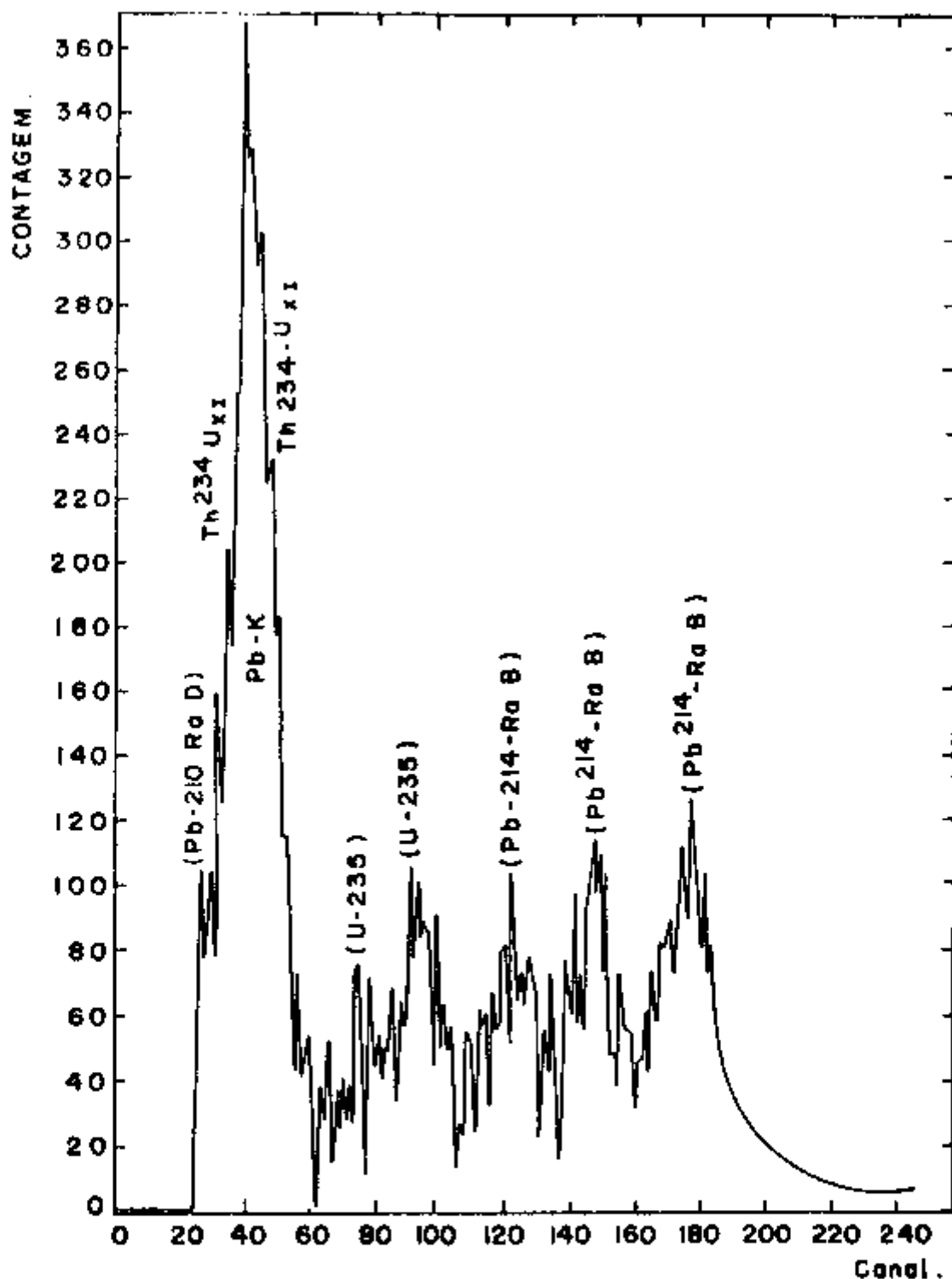


Fig. 4 - Espectro de atividade gama da fosforita do Nordeste, com identificação do urânio e alguns descendentes. 3 g de minério ocupando 3 cm de altura por 1 cm diâmetro interno, num tubo de poliestireno. Tempo de contagem 30 min.

Tab. 1 - Análise espectrográfica semiquan-
titativa da fosforita do Nordeste

Elementos	(%)	Elementos	(%)	Elementos	(%)
Fe	5	Mg	1	Sr	0,05
Si	20	Mn	0,05	Ba	0,05
Al	6	Cr	0,04	Cu	0,005
Ca	25	Ni	0,02	B	0,005
P	30	V	0,05	Pb	<0,015

III.2.2.4 - Espectrometria de absorção atômica

Chumbo, níquel, cobre e ouro presentes na fosforita foram detectados por espectrometria de absorção atômica, na CEQ. A fosforita foi previamente fundida com mistura equimolar de carbonatos de sódio e potássio e depois tratada com HNO_3 até obtenção de uma solução, HNO_3 1M. Aliquotas dessa solução foram volatilizadas e atomizadas diretamente com u'a mistura gasosa de H_2 /ar e foram encontrados teores variando de 1,0 a 1,5 $\mu\text{g Au/g}$ de fosforita. Os outros elementos não foram determinados quantitativamente.

III.2.2.5 - Análises químicas

Por métodos analíticos clássicos, já descritos em I.2.6, determinamos, além do urânio, outros elementos presentes na fosforita, constituindo a composição química apresentada na Tab. 2 em comparação com os dados da literatura /50/. Todos os dados foram por nós obtidos nos laboratórios da CEQ, exceto o magnésio que é um resultado médio das análises feitas por DUARTE, em Recife, cujos resultados foram citados por KEGEL /48/.

↑
KEGEL

Tab. 2 - Composição química da fosforita do Nordeste, comparada com a fosforita de Israel

Teor (%) Componente	Fosforita do Brasil	Fosforita de Israel
Mat. orgânica	N.D.	0,2
U	0,028	0,015
P ₂ O ₅	22,87	27,2
H ₂ O	N.D.	2,0
CaO	31,35	52,1
CO ₂	N.D.	13,1
Fe ₂ O ₃	4,38	0,15
F	N.D.	3,2
SiO ₂	20,7	1,5
MgO	3,67	0,3
SO ₃	N.D.	1,8
Al ₂ O ₃	6,0 (SQ)	0,3
Ni	0,005(SQ)	ausente
Au	0,0001-0,00015	ausente
	Σ = 89,0	Σ = 101,86

N.D. - não determinado

(SQ) - semiquantitativo

Considerando-se o alto teor em urânio na fosforita do Nordeste, fizemos uma comparação com outros fosfatos de rocha mundialmente estudados e comprovamos ser a fosforita nacional uma das mais ricas em urânio (Tab. 3).

Tab. 3 - Concentração de urânio nos fosfatos de rocha mundialmente estudados e sua comparação com a fosforita nacional

Países	Fosfato de rocha Concentração de U em g/ton	Referências
Tunísia	32-47	/29/
Argélia	110-132	/29/
Jordânia	105-149	/29/
Israel	120-140	/29/
Flórida	150-200	/69/
Marrocos	155-160	/69/
Brasil	250-320	Esta dissertação

III.2.3 - Métodos estudados para a determinação de urânio dissolvido pelo tratamento ácido da fosforita

O primeiro método analítico, por nós utilizado (I.2.6.1) para a determinação de urânio na fosforita foi descrito no item I, pelo qual o teor de urânio foi determinado como 0,033%, numa média de quatro determinações.

Para acompanhar as pesquisas de aproveitamento de urânio e de fósforo tornou-se premente a necessidade de um método analítico preciso, rápido e sensível a baixas concentrações de urânio em meio fosfórico relativamente concentrado, conforme descrito em III.2.3.3.

III.2.3.1 - Método espectrofotométrico de determinação de urânio diretamente na fase orgânica UO_2SO_4 -TOA-benzeno

O processo Amex (extração com aminas) é ~~eficientemente~~ indicado para extração de urânio de lixívias obtidas pelo tratamento de seus minérios com ácidos minerais. A determinação de urânio nas lixívias sulfúricas da fosforita, contendo sulfato de urânio e hidrogeno-

-fosfato de urânio, foi considerada diretamente na fase orgânica para utilizar as vantagens ganhas evitando a re-extração.

Inicialmente levantamos o espectro do complexo UO_2SO_4 -TOA (tri-n-octil amina)-benzeno /1/ com padrões puros de sulfato de urânio e obtivemos o gráfico da Fig. 5. A curva de calibração do sulfato de urânio na fase orgânica foi construída medindo-se as absorvâncias, a 460 nm, das soluções de sulfato de urânio extraídas de fases aquosas contendo: 6,24-12,49-18,74-24,99 e 31,24 mgU obtendo-se fases orgânicas correspondentes a 0,62; 1,25; 1,87; 2,50 e 3,12 mgU/ml, Fig. 6.

Nesta altura do desenvolvimento do trabalho, melhores informados sobre o fluxograma aprovado e em uso pela Cia. AgroIndustrial de Igarassu, usando ácido clorídrico para a abertura da fosforita, resolvemos abandonar os estudos de aproveitamento do urânio em meio sulfúrico e procurar uma aproximação ao esquema da fábrica.

Técnica - Aliquotas de 10-50 mgU foram aquecidas em banho de areia e precipitadas com NH_4OH concentrado na presença de EDTA. A mistura foi centrifugada e o precipitado dissolvido em HCl 5M. Para manter o ferro e demais impurezas na fase aquosa durante a extração foram adicionados 2 ml de uma solução saturada de tiouréia /1/. Após aquecimento em banho de areia por 5 min. a mistura foi esfriada e a ela adicionada HCl até se obter uma solução final de 3-4M em HCl. Extrair três vezes com 3 ml de TOA-5% benzeno, por um minuto. Filtrar em papel de boa porosidade previamente umidecido com benzeno, homogeneizar a solução completando-se com benzeno a volume de 10 ml transferir uma alíquota para cubeta de 1 cm e ler no espectrofotômetro a 460 nm, usando como referência uma fase orgânica TOA-5% benzeno que extraiu 5-6 ml de solução 3-4M em HCl contendo 2 ml de solução saturada de tiouréia.

Quando essa técnica foi aplicada às lixívias sulfúricas obtidas da fosforita, em laboratório, tivemos que enfrentar uma série de dificuldades experimentais como formação da terceira fase e a não detecção do complexo UO_2SO_4 -TOA-benzeno. Após uma série de experiências insatisfatórias repetimos as mesmas operações com padrões de urânio adicionados à lixívia, à uma mistura de $H_2SO_4 + H_3PO_4$ e ao ácido fosfórico puro. O problema da terceira fase foi contornado pela adição de pequenas quantidades de tri-decanol, na extração. Contudo, a não formação do complexo foi atribuída à competição do íon hidrogênio-fosfato (HPO_4^{2-}) com a amina. A presença de 0,6 mg P_2O_5 /ml FO foi comprovada analiticamente. Com a finalidade de concentrar o urânio aos limites de detecção da medida e torná-lo uma espécie mais pura tentamos a cro-

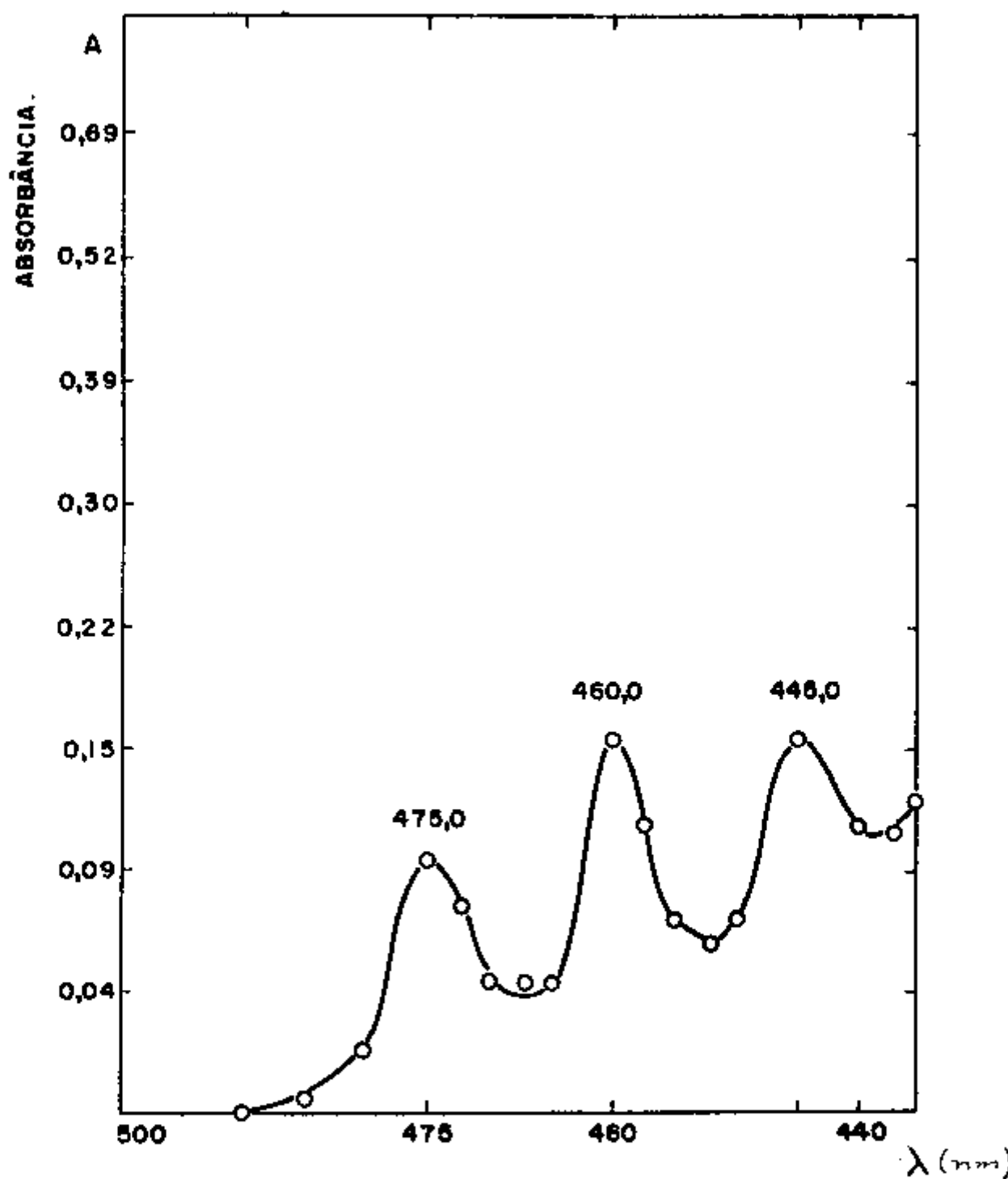


Fig. 5 - Espectro de absorção molecular do sistema
 UO_2SO_4 -TOA-5% benzeno. 2 mg U/ml FO .

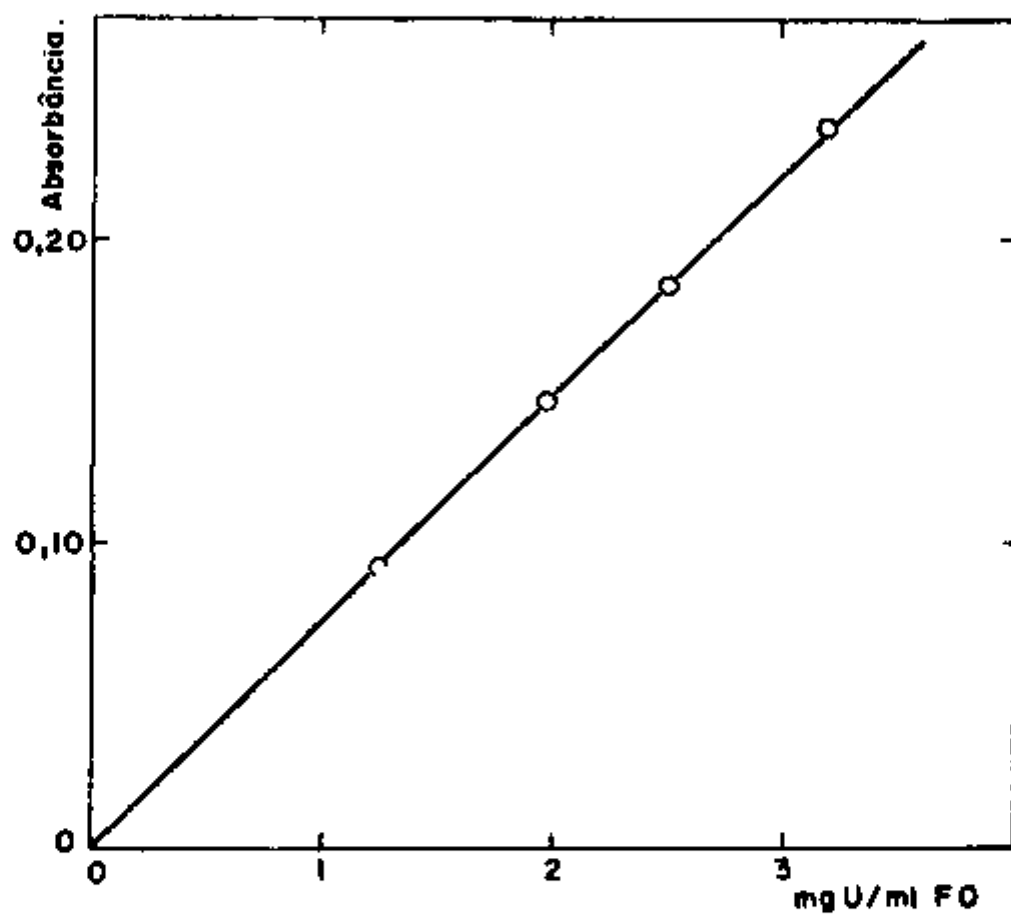


Fig. 6 - Curva de calibração de urânio no sistema
UO₂SO₄-TOA-5% benzeno $\lambda = 460 \text{ nm}$;
cubeta = ~~2~~-eq. 1,000 cm.

matografia de extração (alumina impregnada com TOA) para reter o sulfato de urânio complexo /47/, sem resultados satisfatórios. Uma coluna contendo 3 ml de alumina impregnada com TOA foi utilizada para percolação de amostras de 300 ml de lixívia sulfúrica contendo aproximadamente 15 mg U. O complexo de UO_2SO_4 -TOA- UO_2HPO_4 foi re-extraído com carbonato de amônio e à fase aquosa contendo $UO_2SO_4 + UO_2HPO_4$, adicionávamos HCl até ácido, + 10 mg Th à quente + NaOH até levemente alcalino. Centrifugar. Redissolver o precipitado com HCl repetir a precipitação com NaOH e extrair com TOA-benzeno em HCl 5M.

Todas as amostras, segundo essa preparativa, foram levadas ao espectrofotômetro para a varredura do espectro $UO_2^{++} - PO_4H^-$ num intervalo de comprimentos de onda desde 390-500 nm e não obtivemos nenhum pico de absorção devido a concentração de urânio se encontrar abaixo do nível de detecção, levando-nos a procurar um outro método.

III.2.3.2 - Método fluorimétrico

Os resultados insatisfatórios do método espectrofotométrico para determinação direta de urânio na fase orgânica sulfato de urânio-TOA-benzeno nos levaram à tentativa de uso do método fluorimétrico /84/, para aquelas lixívias.

O fluoreto de sódio intensifica a fluorescência própria dos sais de urânio quando excitados sob a luz ultra-violeta. A intensidade dessa fluorescência é linear para baixas concentrações de urânio.

Para esse método, a extração por solventes se faz necessária, para eliminar a presença de elementos que podem interferir na fluorescência do urânio /41/. Utilizamos das fases orgânicas TOA-5% benzeno obtidas pela extração das lixívias sulfúricas para o método espectrofotométrico, revertidas com carbonato de amônio (2 g/l) e levados a volume de 100 ml, constituindo-se estas as amostras de partida para a análise fluorimétrica.

O equipamento por nós utilizado para a técnica descrita a seguir foi um Galvanek-Morrison tipo reflexão, da Jarrel-Ash Co. Consiste, essencialmente, de três unidades básicas: uma câmara de luz ultra-violeta, uma unidade detectora e de medida e uma alimentação de potência.

Num disco de platina foram fundidas aproximadamente 3 g de matriz mista de carbonato de potássio, carbonato de sódio e fluoreto de amônio na razão de massa de 45,5:45,5:9, respectivamente. A pastilha formada constituiu o branco, na qual se fez uma medida da fluorescência (Leitura 1).

Alíquotas de 0,1 ml das amostras aquosas obtidas conforme a preparativa descrita acima foram colocadas no disco de platina e evaporadas sob lâmpada infra-vermelho. A pastilha "branco" foi transferida para o disco de fusão e refundida em maçarico. Após resfriamento foi feita a (Leitura 2) medida da fluorescência. A operação foi repetida adicionando-se ao disco de fusão 0,1 ml do padrão de nitrato de urânio (1 μg U/l) e a medida da fluorescência constituiu a (Leitura 3). Mais 0,1 ml do mesmo padrão foi adicionado e após o mesmo procedimento obtivemos a (Leitura 4). O valor do branco (Leitura 1) foi descontado das leituras 2, 3 e 4 e foi traçado um gráfico tendo em abscissas as concentrações de urânio em μg U/0,1 ml e em ordenadas a intensidade da fluorescência, obtendo-se deste gráfico a concentração de urânio na amostra.

Uma alíquota de 100 ml da lixívia sulfúrica foi analisada como descrito acima. Uma análise prévia demonstrou a necessidade de se fazer uma diluição de 1:10 da fase aquosa de reversão (TOA-benzeno) antes da determinação fluorimétrica. Pelo gráfico obtido, Fig. 7 foram encontrados 6 μg U/ml de lixívia o que corresponde a 150 μg de U solubilizado em 1 g fosforita. Sabendo-se por outro método já estabelecido por nós em (I.2.6.1) que 1 g de fosforita contém 300 μg de urânio, o rendimento deste método foi de apenas 49,2%.

Contudo, a técnica trabalhosa, a necessidade de diluição e a extração incompleta do urânio aumentando-se a faixa de erros do procedimento, foram os fatores que nos levaram a preferir um método analítico mais adequado. A faixa de concentração de urânio contido nas lixívias mostraram-se dentro dos limites requeridos pelo método espectrofotométrico de medida direta na fase orgânica colorida.

III.2.3.3 - Determinação espectrofotométrica de urânio diretamente na fase orgânica TBP-éter de petróleo, colorida com tiocianato

Íons fosfatos, em concentrações moderadamente altas, constituem séria interferência para todos os métodos químicos de determinação de urânio até então conhecidos. No decurso dos estudos sobre a recuperação de urânio do ácido fosfórico, via úmida, tornou-se de urgente necessidade um método analítico rápido e sensível para determinação de urânio nas lixívias do fosfato de rocha.

Um método analítico foi desenvolvido para a determinação de urânio dissolvido do minério: concentração por meio de extração líquido-líquido e determinação direta na fase orgânica por método espectrofotométrico usando-se a reação colorida do íon urânio com tiocianato.

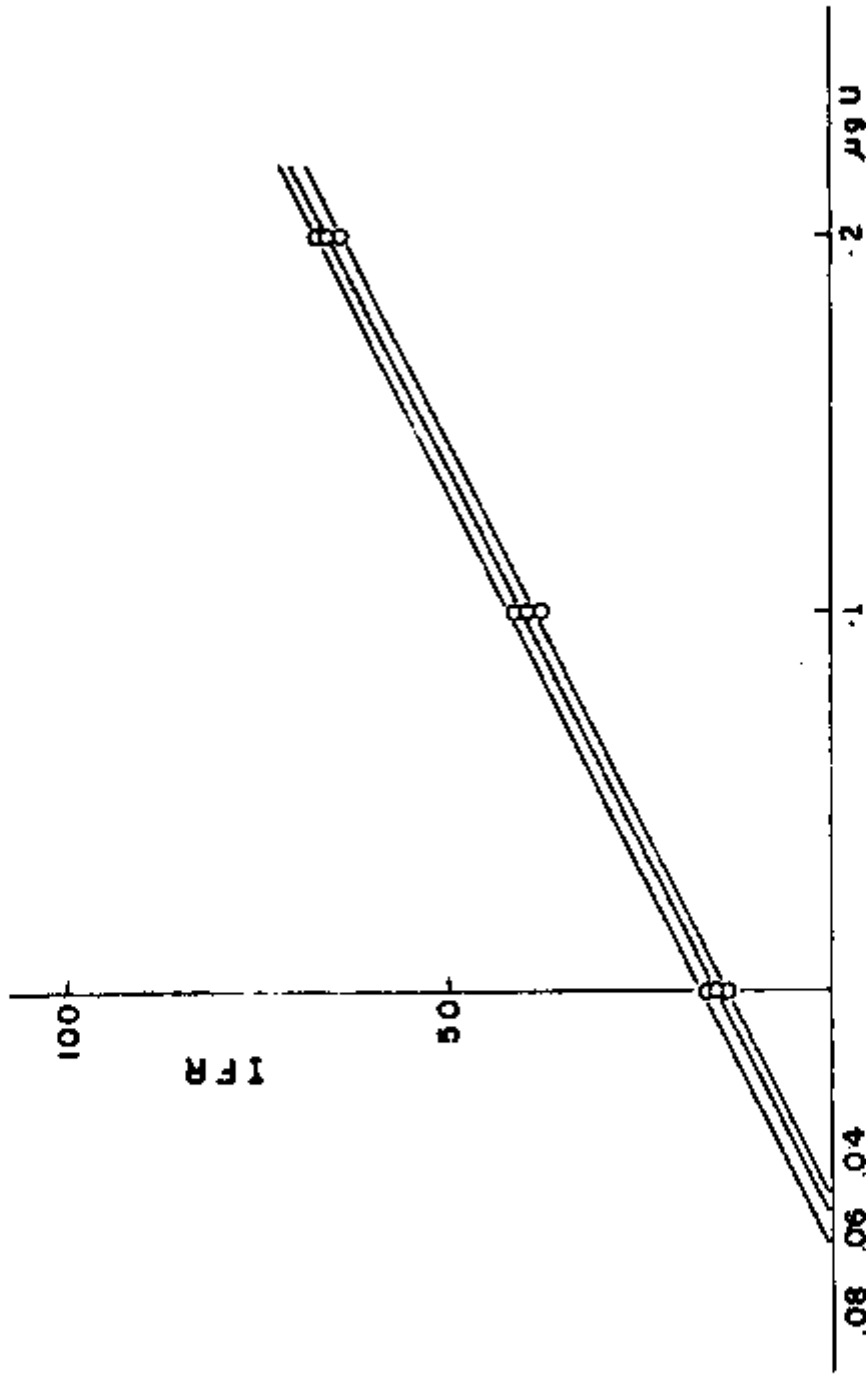


Fig. 7 - Determinação fluorimétrica de urânio nas lixívias sulfúricas obtidas pelo tratamento de 10 g de fosforita com 250 ml de H₂SO₄ 1M. Volume do filtrado diluído a 250 ml com H₂SO₄ 1M. IFR (intensidade de fluorescência relativa).

O maior problema encontrado nesse método foi a interferência do ferro, resolvido pela redução a Fe-II usando-se cloreto estanoso, numa modificação e adaptação do procedimento de Nagle e Murthy /67-69/ que usaram ácido ascórbico para a redução do ferro. A lavagem da fase orgânica contendo urânio foi feita com solução de cloreto estanoso, 150 g/l em HCl 2M. Outra dificuldade encontrada para a medida de absorvância na fase orgânica foi o arraste de pequena quantidade de água, eliminado por centrifugação. O método assim adaptado permite a determinação de 50 a 300 microgramas de urânio, com erro ao redor de 3%.

Estabelecido o método analítico o mesmo foi aplicado rotineiramente em grande número de amostras. O conteúdo de urânio era determinado com o auxílio de uma curva de calibração construída da mesma maneira, usando-se pontos correspondentes a 100, 200, 300, 400 e 500 ug U/ml de fase orgânica.

O método foi também por nós usado para determinar o teor de urânio no minério tratando-se, este, com ácido nítrico a quente, para solubilizar totalmente o urânio, o que foi demonstrado pelo controle radiométrico do resíduo. Separação e concentração do urânio na lixívia nítrica da fosforita é feita com tri-n-butila 10% em éter de petróleo, na presença de nitrato de alumínio como agente salificador, da mesma forma como descrito para as lixívias. A Tab. 4 apresenta o teor de urânio da fosforita do Nordeste brasileiro comparado com outros fosfatos de rocha analisados por este método.

Tab. 4 - Teor de urânio da fosforita do Nordeste brasileiro comparado a outros fosfatos de rocha analisados por esse método

Origem da Amostra	%U ₃ O ₈ (média de 4 det.)		Referência
	Mét. tiocianato	Mét. radiométrico	
Argélia	0,0045	0,0045	/69/
Israel	0,014	0,0145	/69/
Flórida	0,015	0,0155	/69/
Marrocos	0,0155	0,016	/69/
Brasil	0,028	0,026	Este trabalho

III.3 - TESTES PRELIMINARES PARA A ESCOLHA DO ÁCIDO E SOLUBILIZAÇÃO DO URÂNIO NO MINÉRIO

De posse dos resultados qualitativos apresentados em III.2.2, confirmando a presença de urânio na fosforita e do método analítico para determinação de urânio nas lixívias, partimos para a etapa de abertura do minério por lixiviação com ácidos minerais.

Utilizamos da técnica clássica de lixiviação sob agitação. As primeiras tentativas foram de determinação do parâmetro concentração do ácido, fixando-se o tempo de agitação em 120 min., à temperatura inicial de $23^{\circ}\text{C} \pm 3$, a reação de dissolução é exotérmica elevando-se a temperatura até $70^{\circ}\text{C} (\pm 5)$ durante a adição do ácido. O minério era inicialmente umidecido com água numa relação de 0,8:1 (massa/massa) com imediata adição de ácido concentrado em quantidades pré-estabelecidas para cada experiência, variando desde 2:1 até 3:1 a razão líquido-sólido. A separação sólido-líquido apresentou características diferentes para cada ácido estudado. O bolo do filtro era pesado e seco em estufa a 110°C . No resíduo seco, pesado e moído fazíamos o controle da radioatividade gama total e a determinação de P_2O_5 , calculando-se então o rendimento de solubilização de U e P em cada experiência.

As investigações para a seleção do melhor reativo para destruir a rede cristalina da rocha foram centralizadas visando o aproveitamento do urânio pela técnica de extração por solventes e pela obtenção de uma lixívia similar àquela utilizada para obtenção do derivado fosfatado de interesse.

Foram escolhidos os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico para o estudo da abertura da fosforita.

III.3.1 - Lixiviação com ácido nítrico

Como agente de lixiviação usamos ácido nítrico mais nitrato de sódio, como agente salino. A adição de NaNO_3 foi feita com o objetivo de posterior extração do urânio no sistema $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-TBP}$. O baixo rendimento de 20% U_3O_8 , ^o alto custo e ~~o produto lixiviado obtido não adequado para a produção do derivado fosfatado~~, fez com que essa possibilidade de uso do ácido nítrico para a lixiviação da fosforita fosse deixado de lado.

III.3.2 - Lixiviação com ácido nítrico + ácido sulfúrico

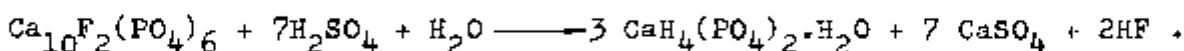
O fato de o urânio não se encontrar num estado de oxidação homogêneo na rocha nos levou a usar u'a mistura de HNO_3 5% em H_2SO_4 . Pe-

las técnicas já descritas obtivemos uma solubilização de 40% U_3O_8 , resultado não convidativo, além de ~~o~~ processo ser relativamente caro.

III.3.3 - Lixiviação com ácido sulfúrico

Esse método, largamente estudado pelos laboratórios de Batelle /6, 18/ para a fosforita da Flórida, apresenta uma estimativa de rendimento de 80% para urânio e 90% para fósforo. É o processo geral das indústrias de superfosfatos /7, 17/ e facilita a separação do urânio das lixívias pelo uso de resinas aniônicas e extração por solventes.

As melhorias nas características de lixiviação da fosforita do Nordeste brasileiro, com esse ácido, foram notadas desde a adição do ácido ao minério, provocando uma reação violenta com liberação de vapores:



Uma boa filtração era conseguida em função da concentração do ácido, razoavelmente rápida e o filtrado límpido a partir de H_2SO_4 1M. Devido à precipitação do sulfato de cálcio o resíduo seco sofria um sensível aumento de peso.

A relação ácido/minério (massa/massa) estudada variou numa faixa de 0,25:1 a 6:1. As operações em bateladas de 20 g de minério contendo 22,5% P_2O_5 , empastado com água (40 ml), em seguida com H_2SO_4 91% em quantidade pré-estabelecida pela experiência e sob agitação de 2 hs após a adição do ácido deram resultados interessantes do ponto de vista de recuperação de urânio e de fósforo. A Fig. 8 apresenta os resultados desses testes, com rendimentos máximos para urânio de 64% e para o fósforo de 98%.

III.3.4 - Lixiviação com ácido clorídrico + agente salino + agente oxidante

Inicialmente determinamos o parâmetro de concentração do ácido para a dissolução do urânio e fósforo fazendo estudos da variação de concentrações de HCl de 0,02 até 9M numa relação HCl/minério de 0,02:1 até 0,48:1 (g/g). Para todas as experiências usamos uma quantidade de NaCl de forma a ter uma concentração final 5M em cloretos adequada para a formação do complexo de uranilo necessária na etapa posterior de recuperação do urânio por extração. 1 ml de H_2O_2 era adicionado para oxidar todo o urânio para sua forma mais solúvel de U-VI.

O tempo de digestão, após adição total do ácido, foi de 120

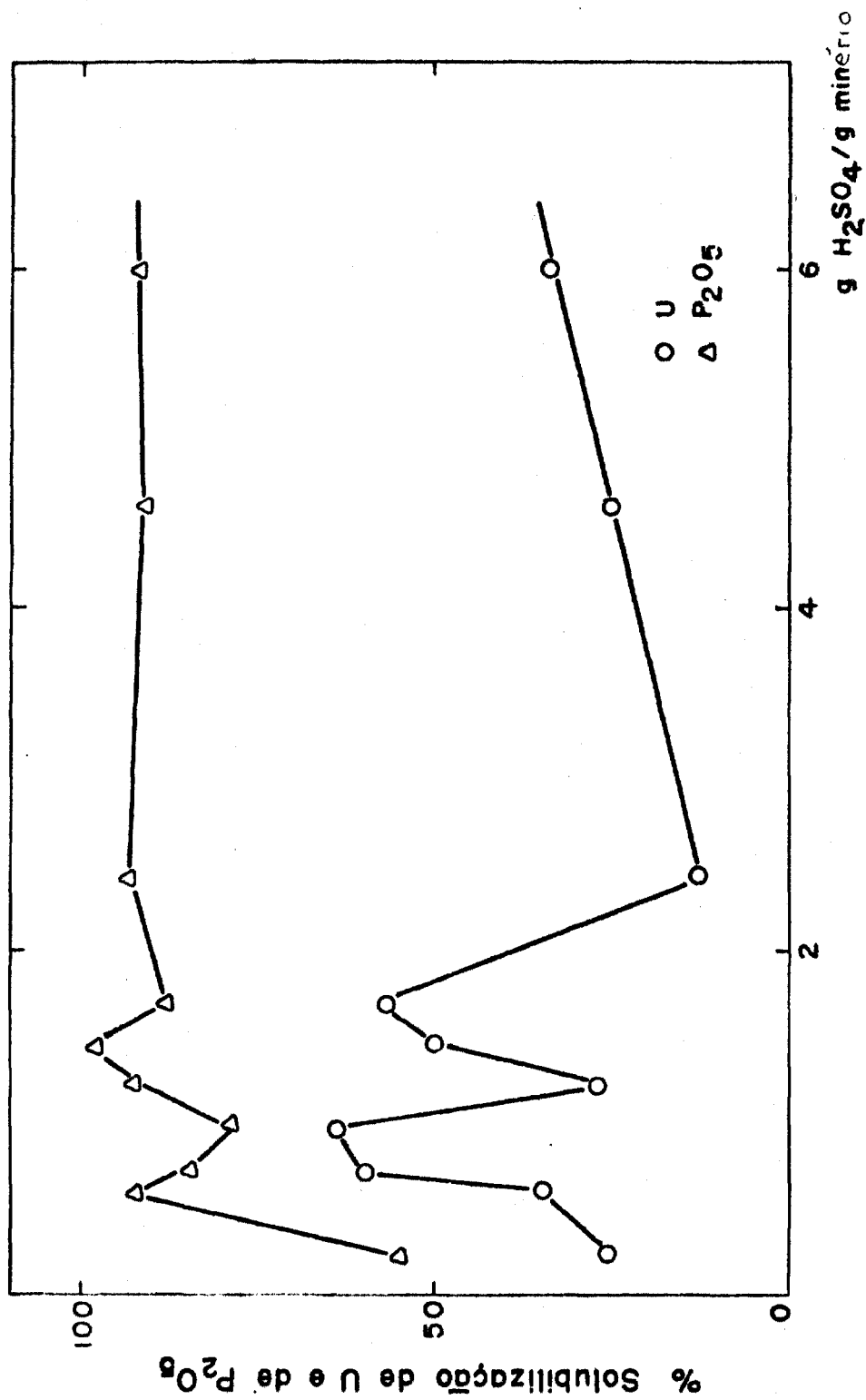


Fig. 8 - Efeito da concentração de ácido sulfúrico na solubilização de urânio e de fósforo na fosforita do Nordeste. Adição do ácido concentrado ao minério empastado com água.

min. para essas condições descritas. Contudo, um menor tempo seria re-querido para concentrações de ácido mais altas (200-400 g de HCl/kg de rocha).

Obtivemos nesse meio (HCl + H₂O₂ + NaCl) um rendimento de 93% U₃O₈ e 94,5% P₂O₅. Pela Fig. 9 podemos verificar que o urânio e o fósforo eram solubilizados gradativamente com o aumento da concentração do ácido. Nesse gráfico apresentamos resultados extrapolados para 100 g de minério dos dados obtidos a partir de 20 g de fosforita. Chamamos atenção para o ponto do gráfico onde a concentração de HCl é de 37 g/100 g de rocha, condições de operação da indústria de Igarassu.

III.3.5 - Lixiviação com ácido clorídrico

Estudos idênticos àqueles feitos em meio oxidante foram repetidos para a lixiviação da fosforita, em escala de laboratório, usando apenas ácido clorídrico. Procurou-se com isto um método para a recuperação do urânio das lixívias clorídricas tomando-se como hipótese sua adaptação à fábrica de hidrógeno-fosfato de cálcio sem complicar o seu esquema industrial.

Comparando-se os resultados da Fig. 10 com aqueles da Fig. 9, observa-se que a queda no rendimento de dissolução do urânio para 71% justifica o seu estado de oxidação heterogêneo na rocha e que para o fósforo quase nenhuma alteração ocorreu.

As lixívias obtidas nesse meio, nos laboratórios da C.E.Q. segundo a técnica descrita em III.4.1 estavam numa faixa de pH de 0,5 a 0,8 e o resíduo insolúvel correspondia a 35% da massa inicial de rocha bruta. Na Tab. 5 encontramos uma análise ~~típica~~ dessas lixívias.

Tab. 5 - Análises ~~típicas~~ das lixívias clorídricas de fosforita
efetuadas nos laboratórios da CEQ

Acidez	1,5N
pH	0,5-0,8
U ₃ O ₈	40-70 mg/l
P ₂ O ₅	20-30 g/l
SiO ₂	0,03 g/l
MgO	1,7 g/l
CaO	2,5 g/l
Fe	1,8 g/l

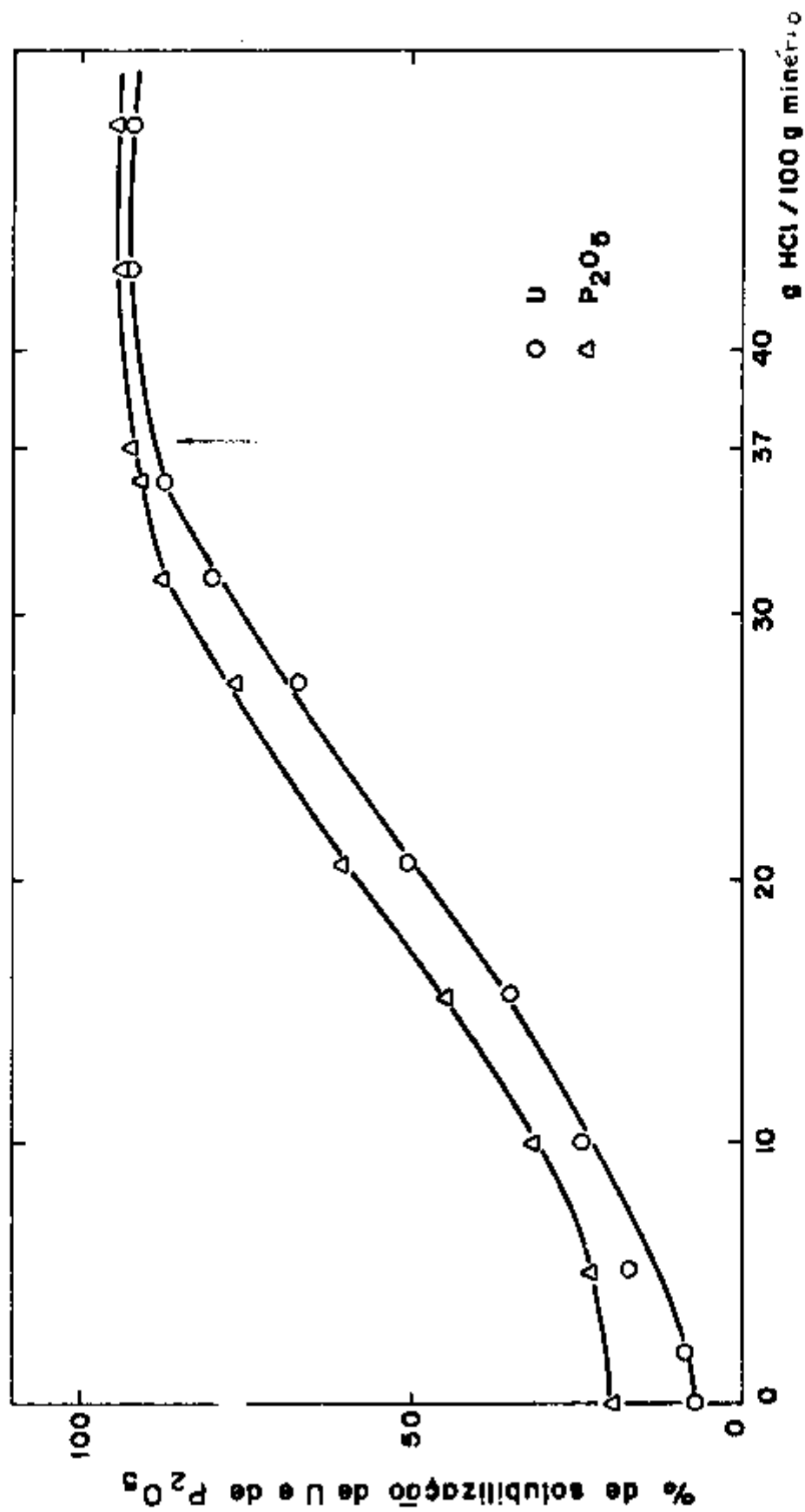


Fig. 9 - Lixiviação de urânio e de fósforo em função da concentração de ácido clorídrico, em meio oxidante. 20 g mineral, 29,5 g NaCl, 1 ml H₂O₂; 2 hs de agitação após adição do ácido. Volume final 100 ml.

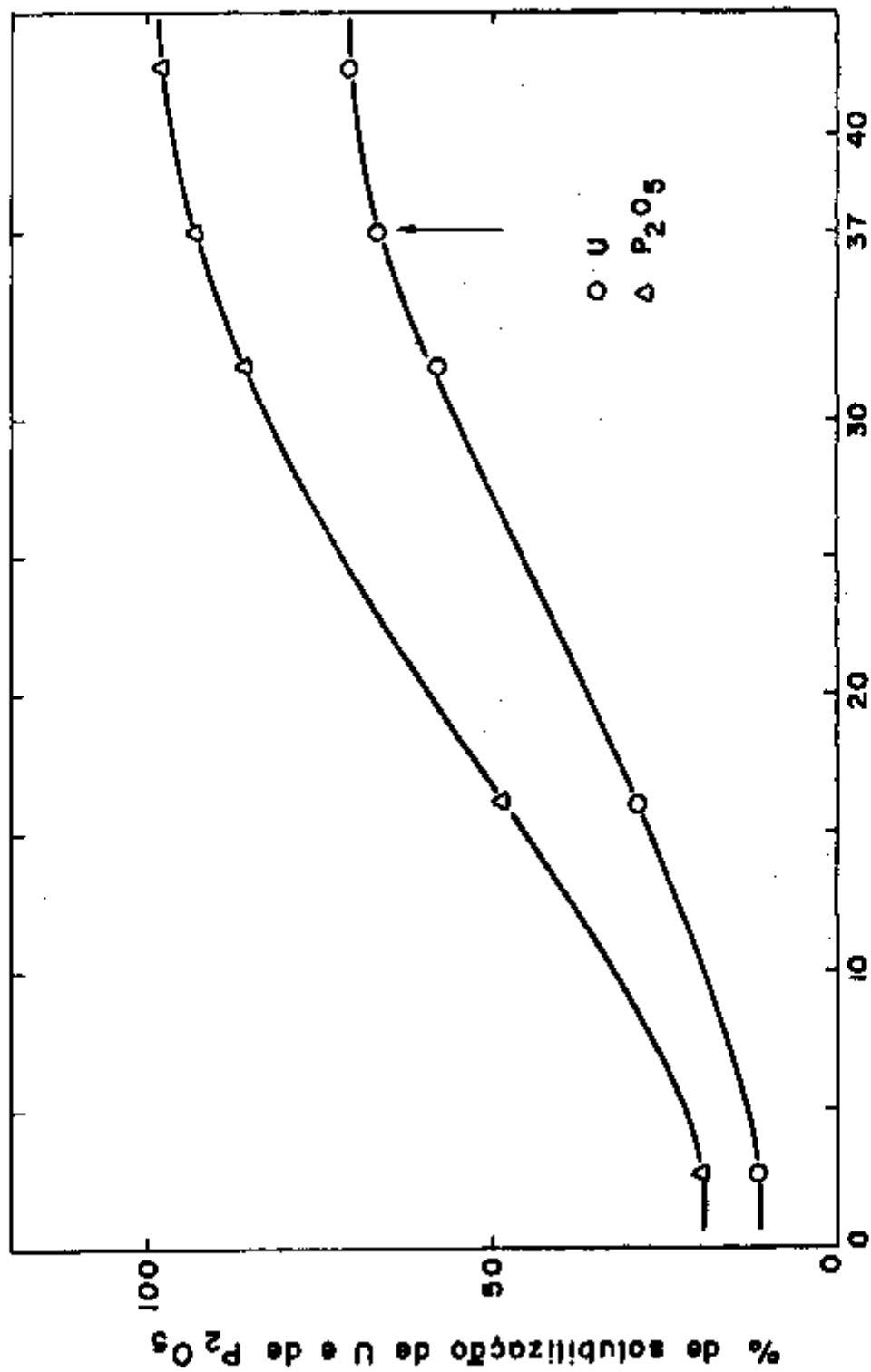


Fig. 10 - Influência da concentração de HCl na solubilização de urânio e de fósforo da fosforita do Nordeste, sem uso de agente oxidante. Contagem sama total em 3 g de resíduo. Tempo de agitação 2 hrs; água para enstatar o minério 40 ml. Massa de minério 50 g; volume final 300 ml.

III.4 - SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DAS POLPAS FOSFORITA-HCl

Motivados pelo objetivo de adaptação do processo por nós desenvolvidos, nesta dissertação, diretamente ao circuito do processo industrial fizemos um estudo detalhado de algumas variáveis que por certo afetariam as condições de separação sólido-líquido do tratamento ácido.

III.4.1 - Técnica de dissolução

50 g da fosforita em pó, de granulometria 0,082 mm (180 mesh) foram pesadas e empastadas com 40 ml de água em copo de 600 ml, equipado com agitador de vidro e um controlador de velocidade de entrada do ácido. Este era adicionado sobre a pasta, sob agitação em tempo controlado. Terminada a adição do ácido introduzia-se 5 mg do flocculante .. (separan 0,1%) e contava-se o tempo de digestão (tempo adicional sob agitação), o período total de adição do ácido e de digestão foi por nós chamado de tempo de dissolução.

Após a digestão a polpa era filtrada em funil de Büchner com 13 cm de diâmetro, usando-se papel de filtro S&S nº 585. faixa branca, sob vácuo aproximadamente constante de 580 mm de Hg. O filtrado obtido era levado a volume de 300 ml, medida sua densidade (densitômetro 23°C) e a acidez livre.

O filtrado turvo (sílica coloidal) e a baixa velocidade de filtração das polpas nos levaram a estudar a variação do tempo de adição do ácido, tempo de digestão e tempo de dissolução. Os resultados obtidos da variação de densidade do filtrado, variação da acidez livre final, variação da massa do resíduo e velocidade de filtração estão relacionados na Tab. 6.

Tab. 6 - Influência da variação do tempo de digestão (T_D) e do tempo de adição (T_{AD}) do ácido ao minério com relação à velocidade de filtração, resíduo insolúvel, densidade e acidez livre das lixívias.

Exp.	T_D (hs)	T_{AD} (hs)	% Res. Ins.	Dens.	Vel. filt. (hs)	pH
48	1	1	38	1,060	4:40	0,45
33	1	2	47	1,102	4:35	0,80
35	1	3	44	1,104	4:30	0,40
46	1	4	38	1,108	3:25	0,55
36	2	1	43	1,102	4:00	1,10
38	2	2	41	1,058	4:35	0,55
43	2	3	34	1,104	4:20	0,55
51	2	4	37	1,108	4:30	0,45
37	3	1	47	1,098	4:10	1,15
40	3	2	41	1,104	3:05	0,50
42	3	3	40	1,106	3:40	0,50
45	3	4	39	1,106	3:00	0,60
39	4	1	38	1,106	4:10	0,65
41	4	2	36	1,104	2:35	0,55
44	4	3	40	1,106	3:20	0,60
47	4	4	38	1,110	4:00	0,40

III.4.2 - Influência dos tempos de adição do ácido e do tempo de digestão no rendimento da dissolução de urânio e de fósforo na fosforita

Os resíduos da filtração das lixívias fosforita-HCl eram levados à estufa a 110°C , pesados, moídos e utilizados para determinação colorimétrica de fósforo e para o controle de urânio por espectrometria gama, contagem no pico do ^{235}U (0,184 MeV) com o auxílio do multicanal. As Fig. (14-a,b,c,d) mostram os resultados obtidos para fósforo e para urânio comparados aos das análises de urânio feitas nas lixívias por espectrofotometria de absorção molecular cujo método foi descrito em III.2.3.3.

Pelos experimentos descritos ficou comprovado que a velocidade de filtração sofria maior influência do tempo de adição do ácido ao minério que do tempo de dissolução.

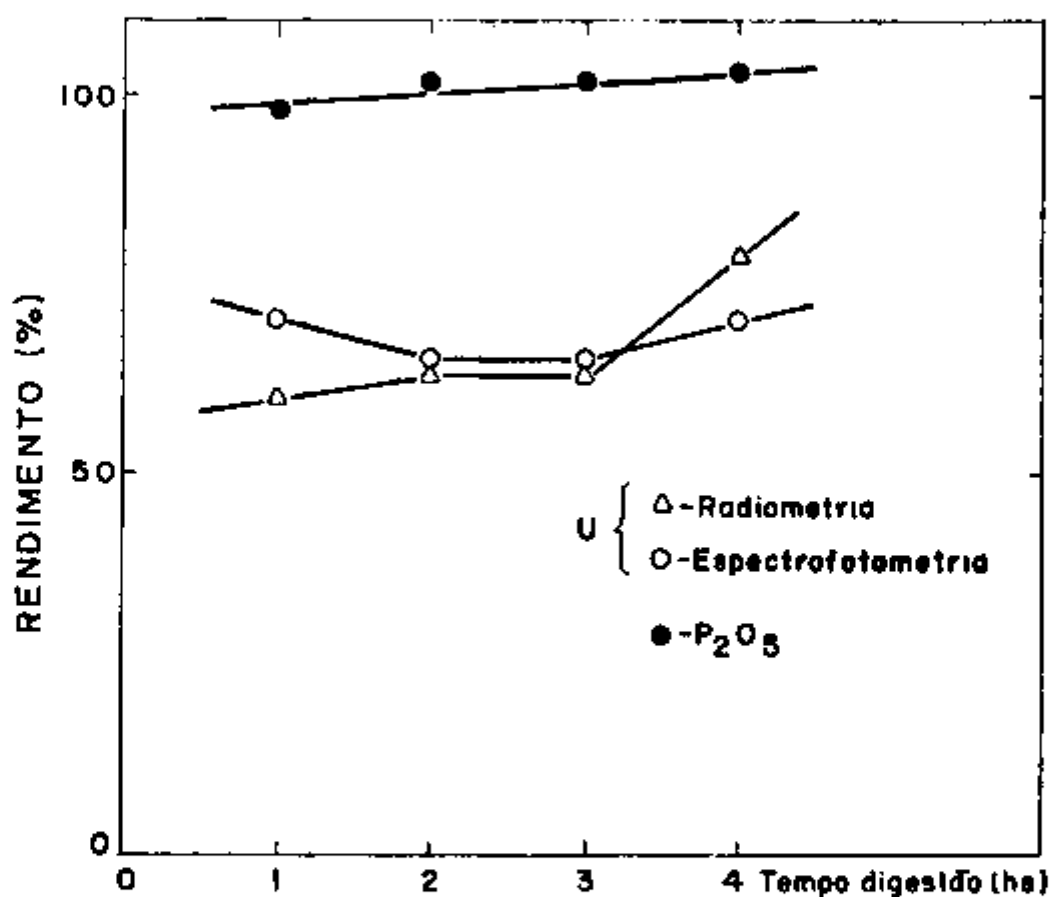


Fig. 13a - Rendimento de dissolução de urânio e de fósforo por lixiviação da fosforita com HCl. Tempo de adição do ácido 2 hs. P₂O₅ determinado colorimetricamente no resíduo. Relação de massa de ácido para minério de 0,71:1.

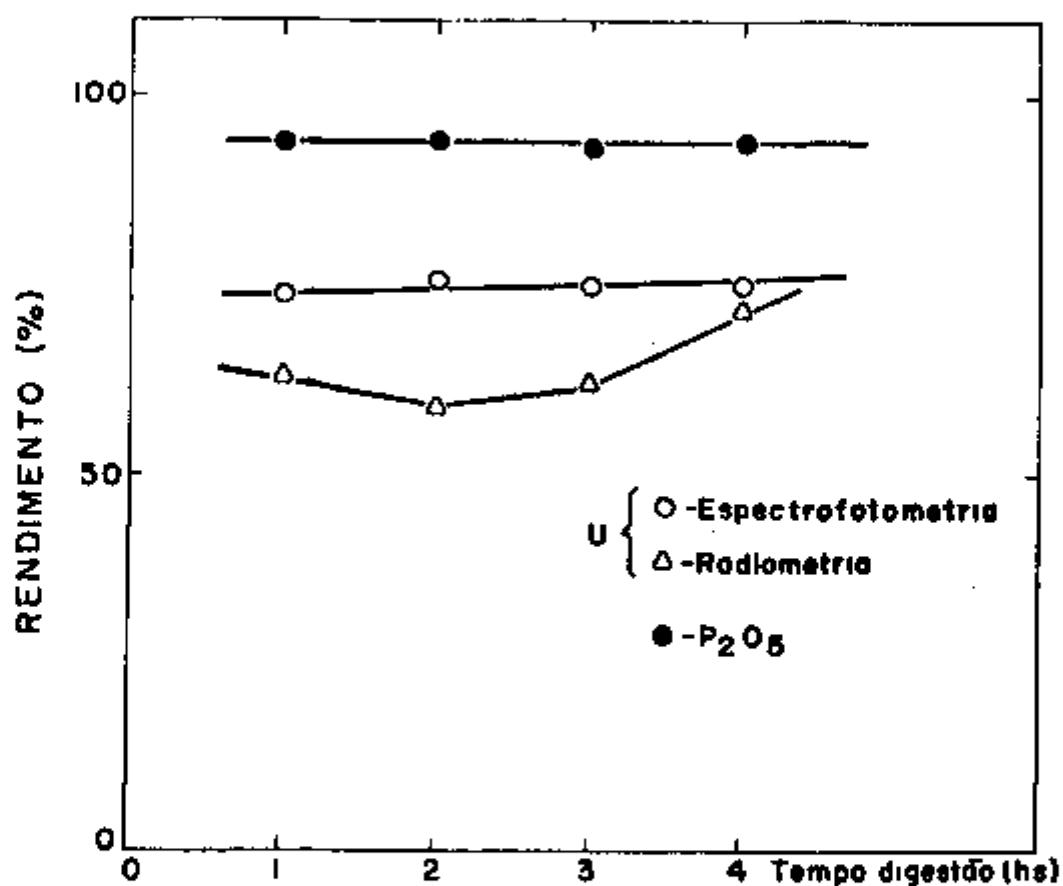


Fig. 13b - Rendimento de dissolução de urânio e de fósforo por lixiviação da fosforita com HCl. Tempo de adição do ácido 4 hs.

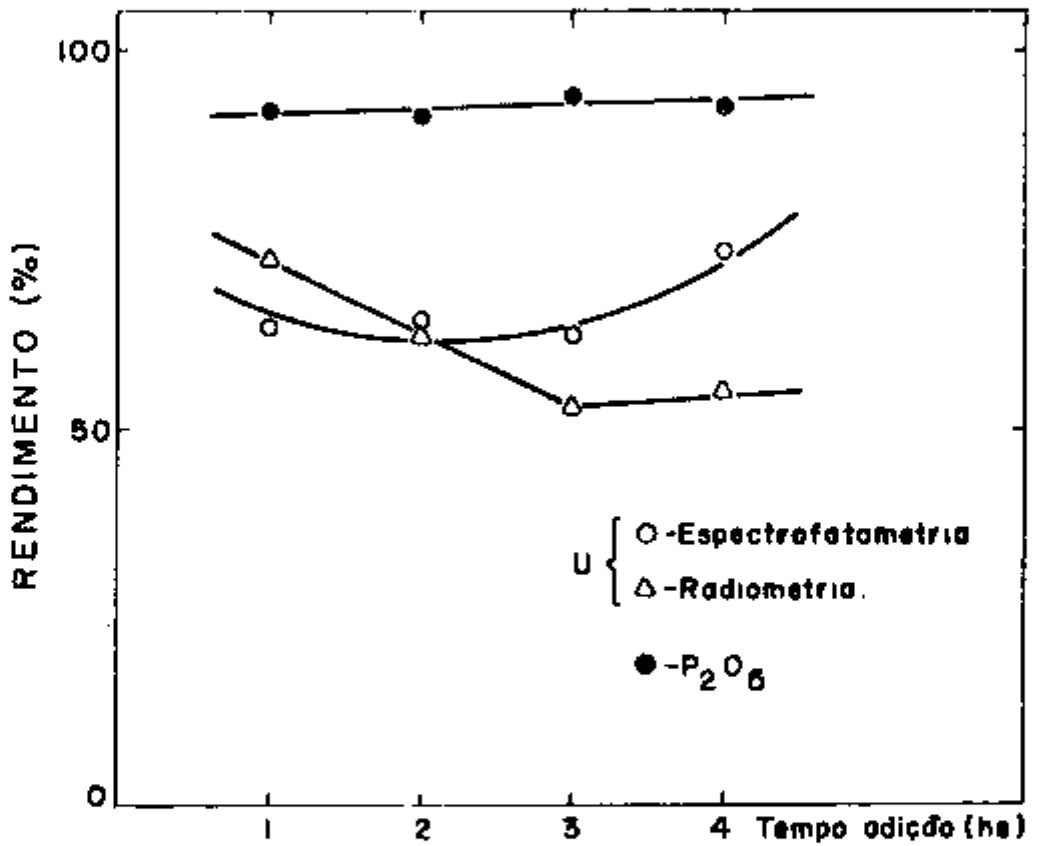


Fig. 13c - Rendimento de dissolução de urânio e de fósforo, por lixiviação da fosforita com HCl. Tempo de digestão 2 hs.

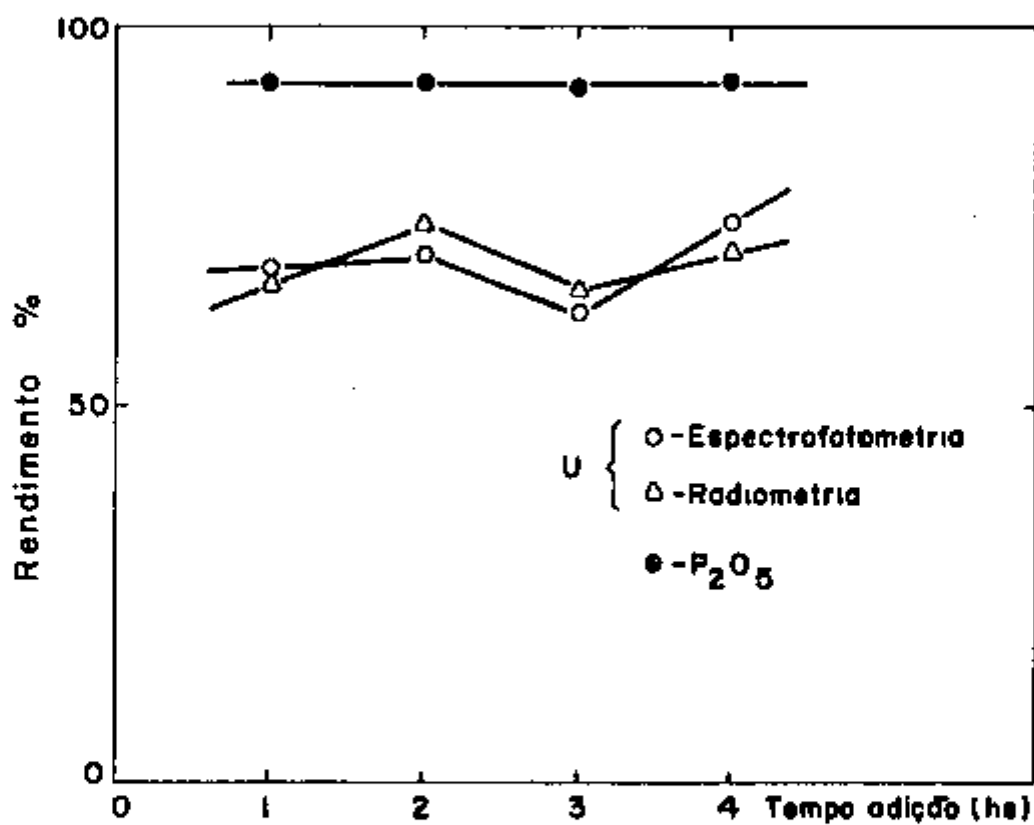


Fig. 11d - Rendimento de dissolução de urânio e de fósforo por lixiviação da fosforita com HCl. Tempo de digestão 4 hs.

Os resultados obtidos através das contagens gama, embora não totalmente concordantes com os resultados obtidos pela medida espectro fotométrica, servem como ótimo guia nas experiências, com a vantagem de ser um método não destrutivo e rápido.

III.5 - EXTRAÇÃO DO URÂNIO DAS LIXÍVIAS FOSFORITA-HCl

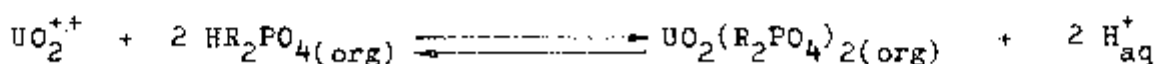
Um processo de recuperação econômico para o urânio nas lixívias ácidas da fosforita foi largamente estudado, nessa dissertação, em escala de laboratório.

O baixo conteúdo de urânio nas lixívias e a necessidade de uma tecnologia de aproveitamento desse urânio numa etapa intercalada diretamente no esquema da Fábrica de monohidrogenofosfato de cálcio nos levou a preferir o método de extração por solventes ao método de precipitação direta. A extração por solventes além de oferecer vantagens econômicas oferece um produto de mais alta pureza.

Um processo de extração por solventes na sua forma mais simples compreende duas importantes etapas, a extração e a re-extração. Quando uma fase orgânica apropriada é contatada com a solução fértil o urânio na sua forma iônica passa do líquido aquoso para o líquido orgânico quase que seletivamente. O decréscimo da concentração dos íons de urânio na fase aquosa é compensada pela dissociação de novas espécies provocada pela associação do íon uranilo (UO_2^{++}) com os íons do ácido mineral de tratamento do minério. *Após separação das fases orgânica e aquosa,*

o líquido orgânico contendo urânio é contatado com uma solução aquosa apropriada, ou mesmo com água, de tal modo que o urânio se transfere para a nova fase aquosa, de uma forma mais pura, podendo ser precipitado com hidróxido de sódio ou de amônio, para formar o concentrado de diuranato.

O líquido orgânico mais atrativo para recuperar o urânio das lixívias clorídricas e sulfúricas obtidas pelo tratamento ácido dos minérios fosfatados ~~foram~~ o di-ésteres do ácido fosfórico de cadeias longas. O ácido dialquil-fosfórico reage com o urânio aquoso para formar um sal solúvel do ácido orgânico:



Os pirofosfatos de alquila oferecem uma alta seletividade para o urânio sobre vários contaminantes. Estes ésteres, contudo, são quimicamente instáveis e tendem a uma degradação hidrolítica, principalmente na presença de ácidos fortes em temperaturas elevadas, desfavorecendo

a separação de fases. Combinando-se estes ésteres com os organofosfóricos neutros o solvente torna-se estável mesmo para altas concentrações de ácido e para as soluções de carbonato usadas para a etapa de re-extração.

As variáveis que afetam a extração do urânio mais marcadamente são a concentração do solvente, acidez livre, a razão de fases, o tempo de contatação das fases e número de estágios empregados. Aumentando-se qualquer dessas variáveis aumenta-se o rendimento da extração.

III.5.1 - Técnica de extração do urânio com EHPA-TBP-varsol

Trabalhou-se à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), em pseudo-contracorrente descontínua, com 1 litro de lixívia clorídrica obtida em laboratório com as mesmas características da fábrica de Igarassu (371 gHCl/kg minério). A solução aquosa era posta em contato com o solvente Di-2-EHPA 0,1M + TBP 0,06M + varsol (aproximadamente 0, EHPA 3,3% (v/v) + TBP 2,2% (v/v) em varsol) numa relação de fases de 1:10 (orgânico/aquoso) durante 3 min. de agitação suave e decantação para separação das fases. Repetiu-se a operação de adição do solvente à lixívia inicial por mais duas vezes. Reuniu-se a fase orgânica (1) à fase orgânica (2) para posterior re-extração do urânio e a fase orgânica (3) era reciclada para a alimentação orgânica seguinte, Fig. 14. Os dois estágios de extração foram suficientes para separar 81% do urânio das lixívias fosfóricas.

III.5.1.1 - Lavagem da fase orgânica

Com a finalidade de se obter um concentrado de urânio o mais isento de impurezas possível, sentiu-se a necessidade de se lavar a fase orgânica carregada de urânio. Desenvolvemos todo o processo de extração, já descrito, usando-se de uma lixívia fosforita-HCl marcada com ácido fosfórico radioativo ($H_3^{32}PO_4$) proveniente do Depto de Produção de Radioisótopos do IEA. As eventuais perdas ou descontaminações de fósforo, em cada etapa do processo, foram controladas por um contador Geiger obtendo-se, desta feita, outras informações proveitosas. Observando-se a Tab.7 e considerando-se a contagem total da solução aquosa (lixívia marcada) como 100% para a concentração de fósforo e tendo-se analiticamente determinado a concentração inicial de 41 mgU/l calculamos as perdas, em fósforo e urânio, na evolução do processo.

Inicialmente podemos comprovar que 2% de fósforo das lixívias era arrastado pelo solvente orgânico, constituindo-se séria impureza na obtenção do concentrado final de urânio. O uso de ácido fosfórico mar-

cado tornou claro que se reduzia esse problema de 93% quando se lavava as fases orgânicas reunidas (1) e (2), com água, numa relação de fases de 10:1 (orgânico/aquoso).

Um "spot-test" descrito em I.2.6.3 usado, inicialmente, para acompanhar a extração do urânio mostrava que essa fase orgânica era portadora de quantidades razoavelmente vultosas de ferro e que se ia reduzindo pelo aumento da acidez na fase orgânica. Lavagens com HCl em diferentes concentrações foram efetuadas cuidadosamente para que não se atingisse o limiar da concentração de HCl na qual o urânio começava a ser extraído. Para uma concentração de HCl 4M, numa relação de fases de 4:1 (orgânico/aquoso) a perda em urânio foi de 1,5% e a fase orgânica era quase que totalmente isenta de ferro, removendo-se nessa operação também traços de fósforo.

Tab. 7 - Controle de eventuais perdas de fósforo nas diversas etapas do processo de recuperação de urânio nas lixíviás clorídricas da fosforita, por extração com EHFA-TBP-Varsol.

E T A P A S		ANÁLISE RADIOMÉTRICA		ANÁLISE QUÍMICA	
Nº	DISCRIMINAÇÃO	CP/2 min	P(%)	mg U/l lixívia	Rendimento U (%)
EXTRAÇÃO DO URÂNIO COM EHFA-TBP-VARSOL					
1	FA _o	223705	100,00	41,11	100,00
2	FA _r	208407	93,10	8,00	80,50
3	FO ₁	18845	8,40	n.a.	-
4	FA _L	16902	7,40	0,68	78,40
5	FA _{Cl⁻}	1536	0,68	0,05	77,70
6	FO _{Cl⁻}	34	0,01	n.a.	-
REVERSÃO DO URÂNIO COM (NH ₄) ₂ CO ₃ 20%					
7	FO _L	34	0,01	31,95	100,00
8	FA ₁	32	0,01	30,47	91,00
9	FA ₂	23	0,005	0,91	2,70
10	FA ₃	13	0,003	0,23	0,70
TOTAL				Σ=31,61	Σ = 94,40

Discriminação:

- FA_0 - fase aquosa original (lixívia)
 FA_r - fase aquosa refinado (perda parcial de urânio)
 FO_1 - fase orgânica fértil de concentração do urânio de FA_0
 FA_L - fase aquosa de lavagem com água
 FA_{Cl} - lavagem da fase orgânica com HCl 4M
 FO_{Cl} - fase orgânica após lavagem com água e HCl
 FO_L - fase orgânica lavada
 FA_1 - fase aquosa (extrato) da primeira re-extração do urânio
 FA_2 - fase aquosa (extrato) do segundo estágio de re-extração
 FA_3 - extrato do terceiro estágio de re-extração do urânio

III.5.1.2 - Re-extração e obtenção do concentrado de urânio

Para a re-extração de urânio das fases orgânicas foi usado HCl, em diferentes concentrações, e carbonato. Como interesse econômico para o processo tentamos a reversão do urânio para a fase aquosa clorídrica pelo fato de ser esse ácido produzido no local das instalações da fábrica de monohidrogeno-fosfato de cálcio. Contudo, experimentos de laboratório mostraram que para uma contatação na relação 1:1 fase orgânica-HCl 9M, em dois estágios, foi obtido um rendimento de reversão de apenas 33%. Isto, representa um grande gasto de ácido para uma recuperação pouco eficaz do urânio.

Estudos no mesmo sentido foram efetuados com $(NH_4)_2CO_3$ 20% numa relação de fases 1:1 e mostraram que somente dois estágios foram suficientes para reverter 95% do urânio para a fase aquosa.

O solvente orgânico, já sem urânio, era lavado com a própria lixívia fosfórica, relação de volumes 1:1, e depois com HCl até um pH ótimo de re-equilíbrio da fase orgânica. A solução de carbonato de urânio continha 158 mg U/l e representando 80% do conteúdo do urânio presente no ácido fosfórico, dele obtendo-se o concentrado de urânio por precipitação do diuranato de amônio.

Todas as etapas constituintes do processo DAPEX, descrito, foram resumidos pelo fluxograma da Fig. 19, onde os números dentro dos círculos representam os volumes (ml) das soluções e os números nos

retângulos representam a concentração de urânio em mg/l. Constituído-se assim o único sistema adicional ao processo industrial já existente, como veremos em III.6.

III.5.2 - Rendimento da extração

Partindo-se de uma lixívia enriquecida com urânio, contendo 330 mg U/l e utilizando-se da técnica já descrita fizemos um estudo da influência da acidez livre das lixívias no rendimento da extração do urânio com Di-2-EHPA-TBP-Varsol.

O estudo em pauta foi realizado numa faixa de pH desde 0,4 até 1,3, possível de ser obtida nas lixívias fosforita-HCl. Um gráfico de pH versus rendimento de extração foi obtido conforme Fig. 13. O rendimento ótimo foi observado para a faixa de pH entre 0,6-0,9, sendo superior a 95%. O urânio foi revertido para uma fase aquosa usando solução de carbonato de amônio de 200 g/l, fazendo três contatações em relação de fases O/A de 1:1. Entretanto, trabalhando-se com as lixívias provenientes de Igarassu obtivemos um rendimento mais baixo, de aproximadamente 81% (Tab.7).

O controle das concentrações de urânio na fase aquosa de reversão foi efetuado pelo método de espectrofotometria de absorção molecular diretamente na fase orgânica, colorida com tiocianato, conforme descrito para as análises nas lixívias em III.2.3.3.

III.6 - COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO E SEU ENCARTE NO PROCESSO INDUSTRIAL JÁ EM USO

A distribuição de urânio no processo industrial de tratamento da fosforita com HCl (37,1 g HCl/100 g minério), em Igarassu, foi determinada nos laboratórios da CEQ correlacionando-se os resultados em urânio com a concentração de P_2O_5 em cada etapa do processo.

Partindo-se da fosforita beneficiada com um teor de 22,6% em P_2O_5 fizemos o controle radiométrico pela contagem gama no pico de 0,184 MeV (^{235}U) numa amostra contendo 3 g do minério e chamamos à contagem obtida de 100% para a concentração do urânio. Fazendo-se o controle igualmente para todas as etapas construímos um gráfico do teor de P_2O_5 versus contagem gama no pico (Fig. 14) e observamos a proporcionalidade na concentração do P_2O_5 com relação à concentração de urânio.

O produto final da fábrica ($CaHPO_4$) também foi analisado quanto ao conteúdo de urânio. Duas amostras produzidas em épocas di-

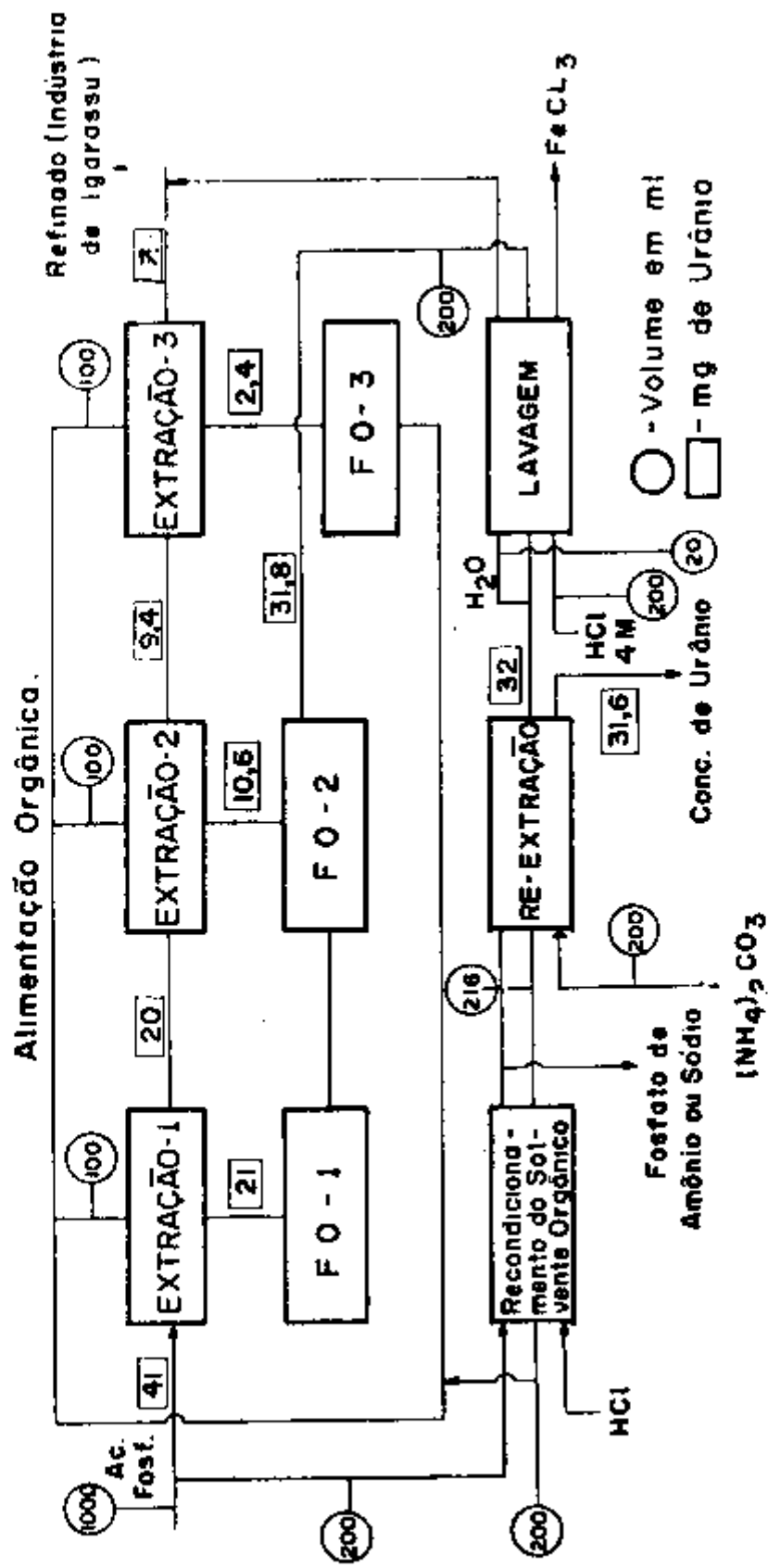


Fig. 19 - Fluxograma do processo Dapex (extração com ácidos dialquil-fosfórico) proposto para recuperar o urânio das lixívias clorídricas da fosforita do Nordeste. Extrator DI-2-EHPA 3,3% (v/v) + TBP 2,2% (v/v) em varsol.

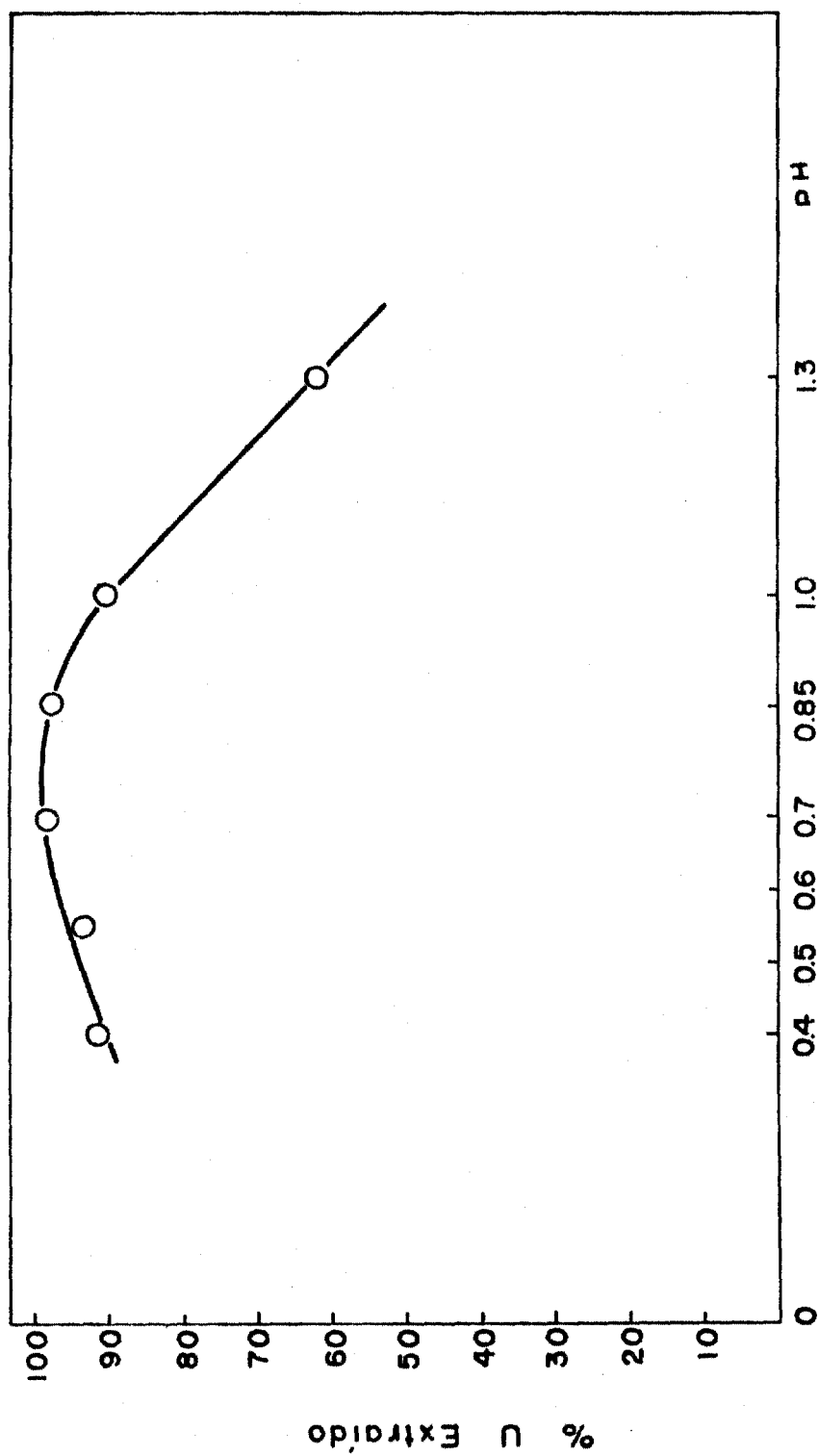


Fig. 13 - Influência do pH na extração de urânio com Di-2-EHPA-TBP-Varsol nas lixíviás clorídricas da fosforita.

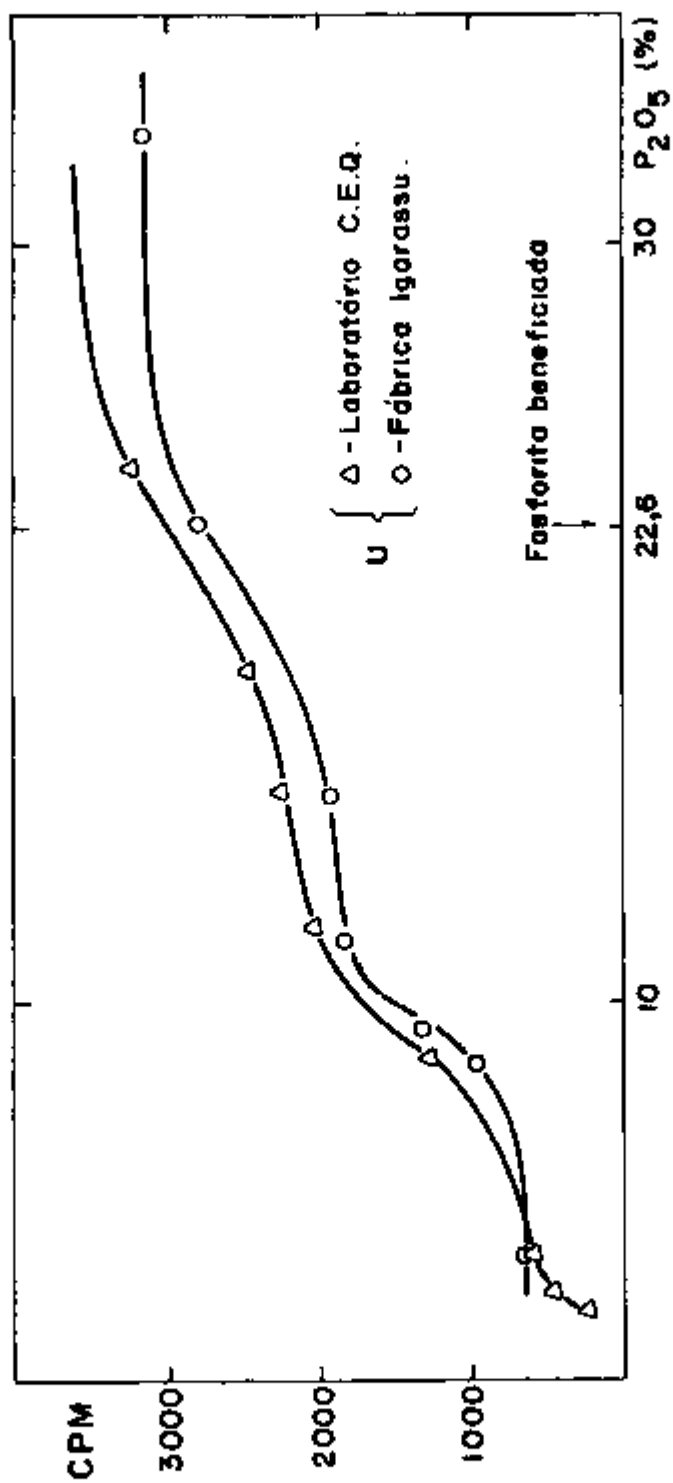


Fig. 18 - Atividade do material nas principais etapas do tratamento ácido da fosforita da Cia. Agro Industrial de Igarassú comparado aos dados obtidos em laboratório (contagem no pico de 0,184 MeV (²³⁵U); 3 g de amostra, tempo de contagem: 5 min).

ferentes mostraram teores de 0,016% e 0,064% de urânio, respectivamente. Isso corresponde, na primeira, retenção de aproximadamente 50% do urânio dissolvido da fosforita e na segunda um fator de concentração de aproximadamente 2, comparado com o teor original de fosforita. Para a análise de urânio no CaHPO_4 , 5 g do sal foram dissolvidas com HNO_3 , resultando um pequeno resíduo. Este foi controlado radiometricamente comprovando-se que era desprezível o urânio nele contido. As análises de urânio na solução nítrica foram feitas pelo procedimento descrito em III.2.3.3. Este fato não é surpresa, uma vez que o fosfato é um excelente agente precipitante para o urânio, este ficando coprecipitado no fosfato de cálcio, a maior retenção dependendo do pH de precipitação. Análises das soluções provenientes da fábrica de Igarassu foram efetuadas com o intuito de comprovar os dados por nós obtidos em laboratório. As análises de urânio e P_2O_5 foram também efetuadas em cada etapa do processo conforme Tab. 8, e as concentrações de urânio e fósforo foram dadas em mg/l e g/l, respectivamente. Observando-se os dados obtidos das amostras industriais e comparando-se com aqueles obtidos na fase de estudos em escala de laboratório encontraremos um perfeito paralelismo.

A perda de 2 mg U/l na etapa de lavagem do monohidrogeno-fosfato de cálcio para a separação do cloreto de cálcio e a concentração de 40-70 mg U/l na lixívia após separação das argilas, mostram que o efluente do separador Dorr é a solução ideal para ser usada na recuperação do urânio, como subproduto do processo de industrialização da fosforita. Portanto, como vimos, dependendo das condições de precipitação do CaHPO_4 , parte ou todo o urânio pode ser arrastado pelo precipitado. Assim, o aproveitamento do urânio deverá ser feito na solução que antecede a precipitação do CaHPO_4 .

De posse desses resultados o circuito de extração por solventes desenvolvido nesta dissertação, processo Dapex, foi inserido no fluxograma do processo industrial, Fig. 15, de modo que o aproveitamento do urânio não onerasse o processo industrial em uso corrente.

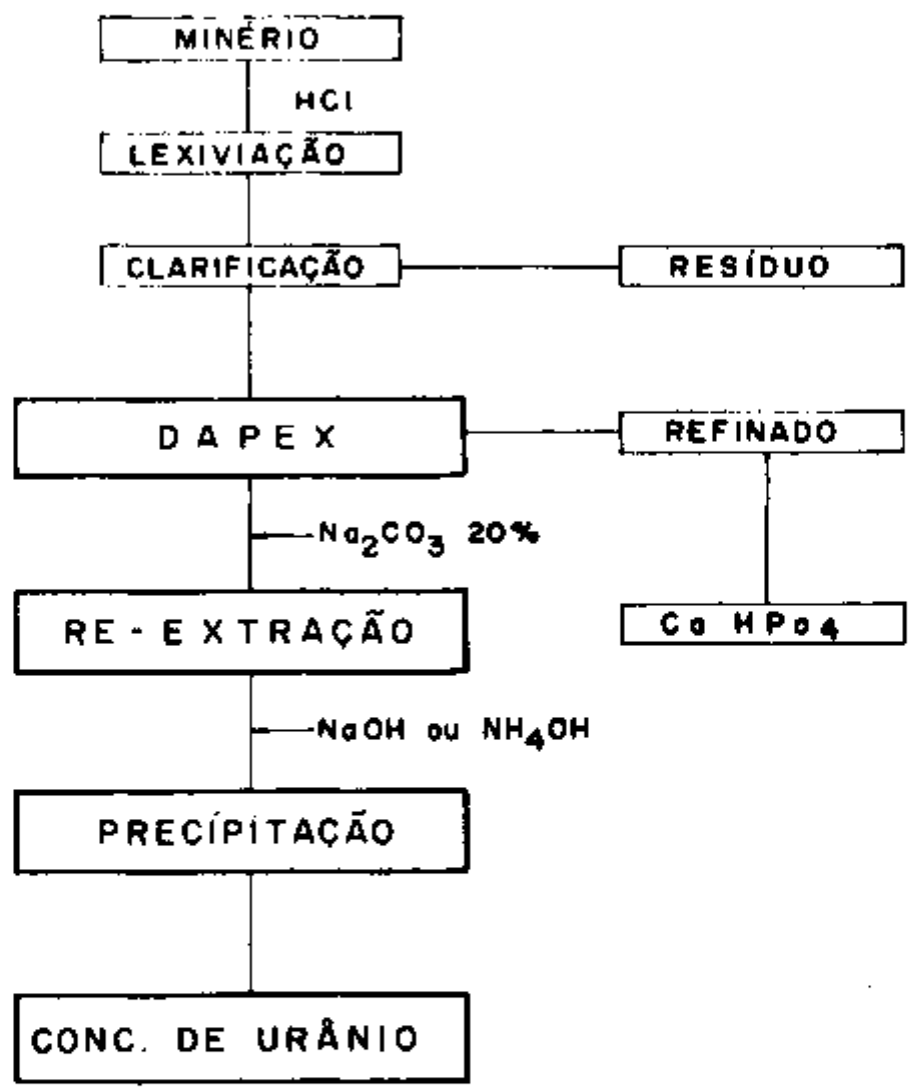


Fig. 15 - Fluxograma do processo de beneficiamento da fosforita, em Pernambuco, e o encarte do processo Dapex (extração com ácido Di-2(etil-hexil) fosfórico-TBP) proposto, nessa dissertação, para a recuperação do urânio.

Tab. 8 - Análises de urânio e fósforo nas diversas soluções do tratamento da fosforita obtidas em laboratório (CEQ) e na Cia. Agro Industrial de Igarassu.

A M O S T R A S	P ₂ O ₅ (g/l)	U ₃ O ₈ (mg/l)
Sobrenadante da torta de digestão	4,5	1,5
Sobrenadante do separador Dorr (lixívia industrial)	12,8	55,0
Lixívia obtida em laboratório (CEQ)	18,8	60,0
Sobrenadante do CaHPO ₄	28,0	3,1
Lavagem para separação de cloretos	-	2,0
Produto final (1), CaHPO ₄ seco	33,5(%)	0,064(%)
Produto final (2), CaHPO ₄ seco	28,0(%)	0,016(%)

(1) e (2) Amostras de duas bateladas em épocas diferentes.

IV - CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO

A existência de uma indústria de hidrogeno-fosfato de cálcio, em funcionamento no País, utilizando como matéria prima a fosforita do Nordeste, foi levada em consideração para a realização deste trabalho. A maior ênfase, nesta dissertação, foi dada no sentido de se conseguir um concentrado de urânio sem onerar o processo industrial em uso corrente. Este objetivo foi conseguido pela associação das técnicas de solubilização do minério com ácido inorgânico, extração do urânio por solventes das lixívias fosforita-HCl e precipitação do concentrado de urânio.

A programação experimental foi seguida, com êxito, nas suas três etapas:

1. Dissolução do urânio e do fósforo no minério (fosforita) com ácido clorídrico concentrado.
2. Extração do urânio das lixívias pelo processo Dapex.
3. Precipitação do urânio extraído como diuranato de sódio ou amônio.

Nenhum trabalho foi publicado envolvendo estudo químico e tecnológico do aproveitamento de fósforo e urânio da fosforita do Nordeste brasileiro. Ficou demonstrado, nesta dissertação, a possibilidade do aproveitamento tecnológico do urânio como sub-produto de derivados fosfatados.

Inúmeros são os trabalhos da literatura internacional referentes ao aproveitamento de urânio dos fosfatos de rocha. De um modo geral, a linha seguida é a abertura do minério com um solubilizante líquido sob agitação, extração por solventes, troca iônica e obtenção do concentrado de urânio na forma desejada. Os critérios de escolha do processo a ser empregado são geralmente ditados pela constituição físico-química do minério, condições ^{mineralógicas} e disponibilidades locais e economia do processo.

A primeira etapa por nós desenvolvida, em laboratório, foi a de dissolução de urânio e do fósforo, na qual foi possível comprovar a eficiência dos ácidos sulfúrico e clorídrico. Neste trabalho preferimos utilizar o ácido clorídrico, por ser esta a linha seguida pela fábrica de Igarassu, em Pernambuco, aproveitando do HCl produzido eletroliticamente a partir do sal-gema, local.

Para estudos complementares fizemos uma série de experiências com uma mistura deste ácido com clorato de sódio, como agente salifica

dor e água oxigenada como agente oxidante, conseguindo-se um rendimento de 93% U e 94,5% P_2O_5 , mostrando as experiências que a melhor relação de HCl/minério (m/m) era de 0,38:1, sob agitação de 4 hs. Para a dissolução de urânio a relação ácido-minério, tempo de dissolução e tempo de adição do ácido se mostraram muito importantes e foram devidamente estudadas e otimizadas para a dissolução do minério com HCl sem auxílio dos agentes salino e oxidante. Neste caso, não se notou qualquer alteração no rendimento da solubilização do P_2O_5 ; entretanto, um rendimento de 71% para o urânio justifica o fato de que, nessa rocha o urânio não se encontra num estado de oxidação homogêneo. Em contrapartida, este processo foi por nós enfatizado e desenvolvido por não ser necessária a adição de reagentes estranhos ao circuito industrial, já em uso.

A filtração, para ambos os casos, foi dificultada pelo alto teor de sílica coloidal nas polpas de dissolução. A prática permitiu concluir que a adição de 5 mg de separan por 100 g de minério, na fase final da dissolução, melhora a velocidade de filtração; contudo o filtrado continua turvo. Uma melhoria na clarificação das lixívias foi encontrada quando se adicionou gelatina, ao floculante primário. Entretanto, essa operação não foi seguida no desenvolvimento experimental, deste trabalho, por carecer de uma etapa de filtração a quente. Usamos, além do floculante, a filtração em flanela, e as soluções assim obtidas, lixívias contendo 40-70 mg U_3O_8 /l, foram utilizadas para a recuperação do urânio.

Uma das maiores dificuldades encontradas no desenvolver deste trabalho foi o controle analítico do urânio dissolvido nas lixívias. A concentração moderadamente alta de íons fosfatos constituía séria interferência para todos os métodos químicos de determinação de urânio em uso corrente nos laboratórios analíticos da CEQ. Um método analítico de determinação de urânio diretamente na fase orgânica, TBP-10% éter de petróleo, colorida com tiocianato, por espectrofotometria de absorção molecular na região visível, foi por nós adaptado neste trabalho. A determinação do conteúdo de urânio no minério, por este método, foi também evidenciada, pelos resultados de 250-320 g U/tonelada de minério, perfeitamente condizentes com aqueles obtidos pelos métodos de MAIN /59/ e radiométrico. Quando comparado aos fosfatos de rocha mundialmente explorados, este conteúdo da fosforita nacional representa um dos mais altos, nesse minério.

A separação do urânio das lixívias foi feita pelo processo Da

pex (extração com ácidos dialquil fosfóricos) utilizando-se Di-2-EHPA 3,3% (v/v) + TBP 2,2% (v/v) em varsol. As fases orgânicas férteis foram lavadas primeiro com água numa relação de 10:1 (orgânico/aquoso) para eliminar grande parte das impurezas de fósforo arrastadas pelo solvente orgânico. Ficou também demonstrado que a lavagem com HCl até 4M torna mais puro o concentrado de urânio, principalmente no que diz respeito às impurezas de ferro, e traços de fósforo. As perdas de urânio nesta etapa do processo foi cerca de 1,5%. A reversão do urânio da fase orgânica para a fase aquosa foi feita com carbonato de amônio 20% numa relação de fases de 1:1, obtendo-se um rendimento em urânio, para a etapa de reversão, de 99% em apenas dois estágios. O conteúdo de urânio nos extratos orgânicos foi de 158 mg U/l quando se trabalhou com uma lixívia de pH 0,6 contendo 41 mg U/l.

O refinado, lixívia fosfórica exaurida em urânio, contendo cerca de 95% do fósforo da rocha era reciclado para posterior precipitação do produto industrial de interesse.

Como resultados destes estudos faz-se a recomendação seguinte: no circuito industrial de 10 000 toneladas de monohidrogeno-fosfato de cálcio produzidas anualmente pela fábrica de Igarassu, propomos o encarte do processo Dapex, como desenvolvido nesta dissertação, de maneira a se obter um concentrado de urânio como sub-produto do derivado fosfatado, sem onerar o processo industrial, já em prática. Isso possibilitaria a obtenção de aproximadamente 2 700 quilos de urânio (rendimento global de 60% para o aproveitamento de urânio) por ano, com base no tratamento atual de aproximadamente 13 000 toneladas de fosforita naquela fábrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ABRÃO, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tioureia como agente complexante. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento).
- 2- _____ . Operações de troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (Apostila da Disciplina QFL-754, do Curso de Pós-Graduação, do Instituto de Química - USP).
- 3- ABRÃO, A. & TAMURA, H. Routine radiometric determination of uranium by gamma-ray spectrometry. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1968. (IEA-170).
- 4- ADAMS, J.A.S. et alii. Determination of thorium and uranium in sedimentary rocks by two independent methods. Geochim. cosmochim. Acta, London, 13:270, 1958.
- 5- ALTER, I. et alii. Selective leaching of uranium from phosphate rock by dilute mineral acids. In: UNITED NATIONS, New York. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd United Nations International Conference... held in Geneva, 1-3 Sep. 1958, v.3: Processing of raw materials. Geneva, 1958. p.253-9.
- 6- ANDRESEN, A.F. & BRIDGER, G.L. Recovery of uranium from superphosphate. Oak Ridge, USAEC, Technical Information Service, 1955. (ISC-612). (Microficha).
- 7- BAILLES, R.H. Uranium recovery from industrial phosphoric acid: progress report for December, 1950. Pittsburg, Dow Chemical Co., 1950. (DOW-41). (Microficha).
- 8- _____ . The recovery of uranium from industrial phosphoric acid: progress report. Pittsburg, Dow Chemical Co., Aug. 1951. (DOW-60). (Microficha).
- 9- _____ . The recovery of uranium from industrial phosphoric acid: progress report. Pittsburg, Dow Chemical Co., Sep. 1951. (DOW-62). (Microficha).
- 10- _____ . The recovery of uranium from industrial phosphoric acid: progress report for October 1951. Pittsburg, Dow Chemical Co., Nov. 1951. (DOW-63). (Microficha).
- 11- _____ . The recovery of uranium from industrial phosphoric acid: progress report, January, 1952. Pittsburg, Dow Chemical Co., Feb. 1952. (DOW-69). (Microficha).
- 12- BIRKS, L.S. & BROOKS, E.J. Analysis of uranium solutions by x-ray fluorescence. Analyt. Chem., Easton, Pa., 23:707-12, 1951.
- 13- BLAKE, C.A. et alii. The extraction and recovery of uranium (and vanadium) from acidic liquors with Di(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid and some other organophosphorus compounds. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, May 1955. (ORNL-1903). (Microficha).

- 14- _____ . Further studies of the dialkylphosphoric acid extraction (dapex) process for uranium: progress report. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, Jan. 1957. (ORNL-2172). (Microficha).
- 15- _____ . Solvent extraction with alkyl phosphoric compounds. Ind. Engng Chem., Washington, 50(12):1763-9, 1958.
- 16- BRILL, K.S. et alii. Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, Orquima, Laboratório de Pesquisas, 1959. (LPO-2).
- 17- BROWN, K.B. et alii. The use of amines as extractants for uranium from acidic sulfate liquors: a preliminary report. Oak Ridge, USAEC, Technical Information Service, May 1954. (AECD-4142). (Microficha).
- 18- CAMMACK, K.Z. & BRIDGER, G.L. Recovery of uranium from slag from the electric furnace production of phosphorus. Oak Ridge, USAEC, Technical Information Service, Aug. 1955. (ISC-638). (Microficha).
- 19- CARL, H.F. & CAMPBELL, W.J. The fluorescence X-ray spectrographic analysis of minerals. Philadelphia, Pa., American Society for Testing Materials, 1954. (ASTM special technical publication, 157).
- 20- CATHCART, J.B. Distribution and occurrence of uranium in the calcium phosphate zone of the land-pebble phosphate District of Florida. In: UNITED NATIONS, New York. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the International Conference... held at Geneva, 8-20 Aug., 1955, v.6: Geology of uranium and thorium. New York, 1956. p. 514-9.
- 21- CLEGG, J.W. & FOLEY, D.D. Uranium ore processing. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958.
- 22- CLEMENTS, D.F. et alii. Uranium production process designs for leached zone plants. V.12. Dry mining sulphuric acid digestion, uranium and P₂O₅ recovery process. Chicago, Intern. Min. Chem. Corp., Sep. 1953. (RMO-2024). (Microficha).
- 23- _____ . Uranium production process designs for leached zone plants. V.13. Wet mining, sulphuric acid digestion, uranium recovery processes. Chicago, Intern. Min. Chem. Corp., Sep. 1953. (RMO-2025). (Microficha).
- 24- CLINCH, J. & GUY, M.J. The extraction and absorptiometric determination of uranium as thiocyanate. Analyst, Lond., 82:800-7, 1957.
- 25- CRONAN, C.S. Capryl pyrophosphate ester extracts uranium from wet-process phosphoric acid. Chem. Engng, Albany, N.Y., 66(9):108-14, 1959.
- 26- CROUTHAMEL, C.E. & JOHNSON, C.E. Spectrophotometric determination of uranium by thiocyanate method in acetone medium. Analyt. Chem., Easton, Pa., 24:1780-3, 1952.
- 27- CURRAH, J.E. & BEAMISH, F.E. Colorimetric determination of uranium with thiocyanate. Analyt. Chem., Easton, Pa., 19:609-12, 1947.

- 28- DELEON, A. & LAZAREVIĆ, M. Possibilities for recovery of uranium as a by-product in the production of phosphate fertilizers and tripolyphosphate. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. The recovery of uranium: proceedings of a symposium on the recovery of uranium from its ores and other sources, held in Sao Paulo, 17-21 Aug. 1970. Vienna, 1971. p.351-61. (IAEA-SM-135/39).
- 29- DUARTE, P.J. Depósitos de fosfatos na formação Maria Farinha. Anais Soc. Biol. Pernamb., Recife, 9:37-42, 1949.
- 30- ELLIS, D.A. The recovery of uranium from industrial phosphoric acids by solvent extraction, Pt.1-2. Pittsburg, Dow Chemical Co., Jul. 1952. (DOW-81). (Microficha).
- 31- ELLIS, D.A. et alii. Recovery of uranium from plateau ores by solvent extraction with Di-OPA. Pittsburg, Dow Chemical Co., Apr. 1956. (DOW-140). (Microficha).
- 32- FEIGL, F. Spot tests in inorganic analysis. Trad. R. Oesper. Amsterdam, Elsevier, 1958. p.205-6.
- 33- FEITOSA, J.A. et alii. Fabricação de fosfato bicálcio a partir de fosforita natural com baixo teor em P_2O_5 . Recife, SUDENE, Divisão de Geologia, 1971. (Série especial, 13).
- 34- FOA, E. et alii. Leaching of uranium from phosphate rock. In: BRUCE, F.R. et alii., eds. Process chemistry. London, Pergamon, 1958. v.2, p.45-54. (Process in nuclear energy, ser.3).
- 35- GARRETT, D.E. Operation of U.S. phosphoric products eight-foot diameter ion exchange column for the recovery of uranium. Pittsburg, Dow Chemical Co., Jan. 1952. (DOW-71). (Microficha).
- 36- GARRETT, D.E. & MOORE, G.R. Recovery of uranium by an ion-exchange pilot plant from concentrated phosphoric acid (29% P_2O_5): summary status report. Pittsburg, Dow Chemical Co., Mar. 1952. (DOW-70). (Microficha).
- 37- GASOS, P. et alii. Recuperacion del uranio de recursos potenciales. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. The recovery of uranium: proceedings of a symposium on the recovery of uranium from its ores and other sources, held in Sao Paulo, 17-21 Aug. 1970. Vienna, 1971. p.333-40. (IAEA-SM-135/37).
- 38- GAUDIN, A.M. Principles and new developments in uranium leaching. In: UNITED NATIONS, New York. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the International Conference... held in Geneva, 8-20 Aug. 1955. v.8: Production technology of the materials used for nuclear energy. Geneva, 1956. p.8-12.
- 39- GERHOLD, M. & HECHT, F. Photometric determination of small quantities of uranium with potassium thiocyanate. Mikrochemie Acta, Wien, 36/37:1100, 1951 apud CLEGG, J.W. & FOLEY, D., eds. Uranium ore processing. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958. p.86.
- 40- GREEK, B.F. et alii. Uranium recovery from wet process phosphoric acid. Ind. Engng Chem., Easton, Pa., 49:628, 1957.

- 41- GRIMALDI, F.S. & LEVINE, E. The rapid fluorimetric determination of uranium in low-grade ores: a preliminary report. Washington, U.S. Dep. Interior, Apr. 1948. (AECD-2824). (Microficha).
- 42- HARRINGTON, Ch. D. & RUEHLER, A.E., eds. Uranium production technology. Princeton, Van Nostrand, 1959.
- 43- HENICKSMAN, A.L. The spectrophotometric determination of uranium. Los Alamos, USAEC, Los Alamos Scientific Laboratory, Mar. 1952. (LA-1394). (Microficha).
- 44- HEVERSY, G. von. Chemical analysis by x-rays and its applications. New York, McGraw-Hill, 1932.
- 45- HURST, F.J. et alii. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid. Ind. Engng Chem. Process Des. Dev., Easton, Pa., 11:122-8, 1972.
- 46- _____ . Solvent extraction of uranium from wet-process phosphoric acid. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, Apr. 1969. (ORNL-TM-2522). (Microficha).
- 47- JESUS, G.A. Separação, concentração e determinação de metais em urânio por cromatografia de extração: estudo do sistema Al_2O_3 -tri-n-octilamina-HCl- UO_2Cl_2 . São Paulo, 1973. (Dissertação de mestrado).
- 48- KEGEL, W. Geologia do fosfato de Pernambuco. Bolm. Minist. Agric., Rio de Janeiro (157):11-53, 1955.
- 49- KENNEDY, R.H. Recovery of uranium from low grade sandstone ores and phosphate rock. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Processing of low-grade uranium ores: proceedings of a panel held in Vienna, 27 June - 1 July 1966. Vienna, 1967. p.216-26.
- 50- KETZINEL, Z. et alii. A process for the recovery of uranium as a by-product of phosphoric acid via HCl acidulation from undissolved residue. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. The recovery of uranium: proceedings of symposium on the recovery of uranium from its ores and other sources, held in São Paulo, 17-21 Aug. 1970. Vienna, 1971. p.363-76. (IAEA-SM-135/12).
- 51- _____ . Recovery of uranium from I.M.I. phosphoric acid process. Tel-Aviv, Israel Atomic Energy Commission, 1972. (IA-1268).
- 52- KLIMA, B.B. et alii. Design of an amine extraction demonstration plant. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, Sep. 1955. (ORNL-1963). (Microficha).
- 53- LEONARDOS, H.O. A industrialização dos fosfatos de Pernambuco. Engenh. Miner. Metal., Rio de Janeiro, 22(128):85-7, 1955.
- 54- LONG, R.S. et alii. Recovery of uranium from phosphates by solvent extraction. In: UNITED NATIONS, New York. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the International Conference... held in Geneva, 8-20 Aug. 1955, v.8: Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956. p.77-80.

- 55- LORDELLO, A.R. Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado).
- 56- McKELEY, V.E. Uranium in phosphate rock. In: UNITED NATIONS, New York. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the International Conference... held in Geneva, 8-20 Aug. 1955, v.6: Geology of uranium and thorium. Geneva, 1956. p.499-506.
- 57- MAFRA, O.Y. Manual experimental de técnicas e medidas nucleares. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Abr. 1970. (Inf. IEA-17)
- 58- MAGNER, J.E. Extraction of uranium from I.M.C. phosphoric acid with various dialkylpyrophosphoric acids. Pittsburg, Dow Chemical Co., May 1957. (DOW-160). (Microficha).
- 59- MAIN, A.R. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Analyt. Chem., Easton, Pa., 26:1507-9, 1954.
- 60- MARVIN, G. et alii. Recovery of uranium from its ores. In: UNITED NATIONS, New York. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the International Conference... held in Geneva, 8-20 Aug. 1955, v.8: Production technology of the material used for nuclear energy. Geneva, 1956. p.3-7.
- 61- MARVIN, G.G. & GREENLEAF, E.F. Methods of uranium recovery from ores. In: BRUCE, F.R. et alii, eds. Process chemistry. London, Pergamon, 1956. v.1, p.3-18. (Progress in nuclear energy, ser.3).
- 62- MATSUDA, H.T. Sobre o minério uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil. Determinação não-destrutiva do urânio e apresentação de um esquema para o aproveitamento do urânio e do molibdênio das suas lixívias, por troca-iónica. São Paulo, 1970. (Dissertação de mestrado).
- 63- MATTOSO, S.Q. Hidrogeologia da região de rocha fosfática sedimentar (tipo fosforito) em Olinda, Pernambuco. Salvador, 1972. (Tese de doutoramento).
- 64- MOORE, F.L. A new anionic solvent extraction technique. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, Jul 1952. (ORNL-1314). (Microficha).
- 65- _____ . Liquid-liquid extraction of uranium and plutonium from hydrochloric acid solution with tri(isooctyl) amine: separation from thorium and fission products. Analyt. Chem., Easton, Pa., 30(5):908-11, 1958.
- 66- MORAES, S. Separação e concentração de microconstituintes em urânio por extração com aminas de alto peso molecular em meio KCl-KI. Determinação por espectrometria de absorção atômica na fase orgânica. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado).
- 67- MURTHY, T.K.S. Study of methods for the recovery of uranium from phosphate rock and products derived from it. Part of a coordinated programme on the recovery of uranium as a by-product of fertilizer phosphate production: final report for the periodo 1 Jan. 1970 - 31 Dec. 1971. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1972. (IAEA-R-834 F).

- 68 - MURTHY, T.K.S. et alii. Study of some phenyl phosphoric acids for extraction of uranium from phosphoric acid. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. The recovery of uranium: proceedings of a symposium on the recovery of uranium from its ores and other sources, held in São Paulo, 17-21 Aug. 1970. Vienna, 1971. p.341-50. (IAEA-SM-135/11).
- 69- NAGLE, R.A. & MURTHY, T.K.S. Spectrophotometric determination of uranium in commercial wet process phosphoric acid and phosphate rock using thiocyanate. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1972. (B.A.R.C.-638).
- 70- NIETZEL, O.A. & DeSESA, M.A. Spectrometry determination of uranium with thiocyanate in butyl cellosolve-methyl isobutyl, ketone-water medium. Analyt. Chem., Easton, Pa., 29(5):756-9, 1957.
- 71- OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge. Chemical Technology Division annual progress report for period ending May 31, 1968. Oak Ridge, Sep. 1968. (ORNL-4272).
- 72- OLIVEIRA, P.E. & RAMOS, J.R.A. Contribuição à geologia do Município de Olinda, Pernambuco. Bolm. Minist. Agric., Rio de Janeiro (138): :13-21, 1951.
- 73- PERRY, J.H. Chemical engineers' handbook. 4.ed. New York, McGraw-Hill, 1963. cap.21, p.51.
- 74- PINKNEY, E.T. et alii. Chemical processing of uranium ores. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1962. (Review series 23/24).
- 75- QUINN, P.J. Recovery of uranium from wet process phosphoric acid: final report. Bartow, Florida, Armour Fertilizer Works, Oct. 1954. (AECD-3738). (Microficha).
- 76- RICHARDSON, A.C. The recovery of uranium from carnotite ores. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, June 1949. (BMI-JDS-195).
- 77- RIGAKU DENKI CO., Tokyo. Table of x-ray fluorescence spectrograph. Tokyo, s.d. (Manual - ME301 AB).
- 78- RISORCE e produzione di uranio in Israele. CNRN Notiz., Roma, 19(4): 56-60, 1973.
- 79- ROSENBAUM, J.B. & CLEMER, J.B. Accelerated thickening and filtering of uranium leach pulps. In: UNITED NATIONS, New York. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the International conference... held in Geneva, 8-20 Aug. 1955, v.8: Production technology of the materials used for nuclear energy. Geneva, 1956. p.8-12.
- 80- STEPHAN, E.F. et alii. Recovery of uranium from phosphate rock: final report. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, June 1950. (BMI-238).
- 81- STOLTZ JR., E.M. Recovery of uranium from phosphate ores. In: UNITED NATIONS, Geneva. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd United Nations International Conference... held in Geneva, 1-13 Sep. 1958, v.3: Processing of raw materials. Geneva, 1958. p.234-9.

- 82- _____ . La recuperación de uranio a partir de minerales fosfatados.
In: NACIONES UNIDAS, Ginebra. Actas de la segunda Conferencia Internacional de las Naciones Unidas sobre la utilización de la energía atómica con fines pacíficos. Celebrada en Ginebra del 12 al 13, Sep. 1958. v.2: Primeras materias. Ginebra, 1958. p.479-85.
- 83- WHITE, M.G. Uranio nos depósitos de fosfatos marinhos perto de Recife, Estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil. Trad. M.H. Vidal. Rio de Janeiro, IBBD, 1958. (Comissão Nacional de Energia Nuclear, DMP/G-1).
- 84- YEAMAN, M.D. Fluorimetric determination of uranium in phosphoric acid. Pittsburg, Dow Chemical Co., Dec. 1951. (DOW-65). (Microficha).