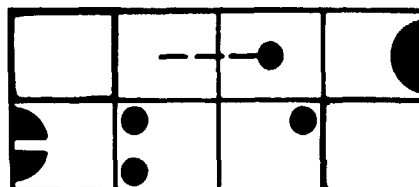


2

INI-OR-395

BR85/1923

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA



TRATAMENTO DE SOLUÇÃO FÓSFORO-URANÍFERA.

EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Célia de Araújo Figueiredo

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

**TRATAMENTO DE SOLUÇÃO FÓSFORO-URANÍFERA.**

**EXTRAÇÃO POR SOLVENTE**

**Célia de Araújo Figueiredo**

**Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares.**

**Outubro de 1984**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:** Tratamento de Solução Fósforo-Uranífera.  
Extração por Solvente.

**NOME DO AUTOR** : Eng. Quím. CÉLIA DE ARAÚJO FIGUEIREDO

Dissertação defendida e aprovada pela  
banca examinadora, constituída dos Senhores:



Carlos Alberto Lombardi Figueiras, Ph.D.-UFMG



Luiz Alberto César Teixeira, Ph.D.-PUC/RJ

Orientador:



João Duarte Neto, M.Sc.-CDTN/NUCLEBRÁS

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Tecnologia das Centrais Nucleares

Belo Horizonte, 27 de março de 1985  
(Data defesa dissertação)

"Ao único Deus, nosso Salvador, mediante Jesus Cristo, Senhor nosso, glória, majestade, império e soberania, antes de todas as eras, e agora, e por todos os séculos"

(Judas 25)

## AGRADECIMENTOS

Ao engenheiro João Duarte Neto, pela orientação valiosa e ajuda prestada no decorrer do trabalho.

A NUCLEBRÁS - CDTN, por ter possibilitado a realização deste trabalho nas dependências do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

À Engenheira Solange Vaz Coelho, chefe da Divisão de Processos do DETM/CDTN/NUCLEBRÁS, pelo incentivo e ajuda recebidos.

À Equipe de Extração por Solvente da Divisão de Processos do DETM/CDTN/NUCLEBRÁS na pessoa do Técnico Químico Geraldo Luiz da Silva, responsável pela montagem e operação do teste con  
tínuo.

Ao Químico César Olivier Dalstron, pela contribuição e valio  
sas sugestões dadas durante o estudo do extratante OPPA.

Aos técnicos químicos do Laboratório de Via Úmida da Divisão de Processos do DETM/CDTN/NUCLEBRÁS na pessoa do Técnico de Laboratório Zilmar Lima Lula, pela realização de grande par  
te do trabalho analítico.

Especialmente, agradeço ao Técnico Químico Fernando Alves Reis, pela preciosa ajuda e sugestões dadas na execução dos testes descontínuos.

À Bibliotecária Maria Mabel M. Scotti, pela revisão das refe  
rências bibliográficas.

À Desenhista Copista Stela D'Aurea de Oliveira Luz, pela con  
fecção dos desenhos.

À Secretária Nara Maria Pereira, pelo carinho na execução dos serviços de datilografia.

## SUMÁRIO

	PÁGINA
RESUMO	01
ABSTRACT	02
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	03
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	05
CAPÍTULO II	
OBJETIVO	07
CAPÍTULO III	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	08
1. INTRODUÇÃO E DEFINIÇÕES	08
2. A REGRA DAS FASES	09
3. CONSIDERAÇÕES DE EQUILÍBRIO	10
4. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO-MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	12
4.1. Influência da Agitação das Fases Líquidas	15
5. PARÂMETROS USADOS EM EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	17
5.1. Medida da Magnitude de Extração	17
5.1.1. Coeficiente de Extração	17
5.1.2. Percentagem de Extração	17
5.2. Fator de Separação	18
5.3. Capacidade de Saturação do Solvente	19
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	20

## CAPÍTULO IV

PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DO ÁCIDO FOSFÓRICO	22
1. RECUPERAÇÃO DE URÂNIO POR MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO	22
2. RECUPERAÇÃO DE URÂNIO ATRAVÉS DE RESINAS DE TROCA IÔNICA	23
3. RECUPERAÇÃO DE URÂNIO PELO MÉTODO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	24
3.1. Extração com Ácido Dialquifosfórico (D <sub>2</sub> EHPA)	25
3.2. Extração com Ácido Octilfenilfosfórico (OPAP)	28
3.3. Extração com Ácido Dialquilpirofosfórico (OPPA)	29
3.3.1. Composição e Método de Preparo do OPPA	31
3.3.2. Estudo das Variáveis do Processo de Fabricação do OPPA	33
3.3.2.1. Efeito da Razão Molar ROH/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33
3.3.2.2. Efeito da Umidade	34
3.3.2.3. Efeito da Temperatura	34
3.3.2.4. Variação da Ordem de Adição dos Reagentes	34
3.3.2.5. Escolha do Diluente	35
3.3.3. Fatores que Influenciam a Extração de Urânio do Ácido Fosfórico	36
3.3.3.1. Estado de Oxidação de urânio	36
3.3.3.2. Concentração de Fósforo no Ácido	36
3.3.3.3. Temperatura	37
3.3.3.4. Presença de Fluoretos	37

3.3.3.5. Fatores Físicos	37
3.3.4. Re-extração de Urânio do Solvente Carregado	38
3.3.4.i. Primeiro Ciclo	38
3.3.4.1.A. Re-extração com HF	38
3.3.4.1.B. Re-extração Oxidativa com $H_3PO_4$	39
3.3.4.2. Segundo Ciclo. Re-extração com $(NH_4)_2CO_3$	40
3.3.5. Precipitação de Urânio dos Extratos Aquosos Formados pelo TUA	42
3.4. Desenvolvimentos Recentes	42
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	46
CAPÍTULO V	
TÉCNICAS, REAGENTES, MÉTODOS DE ANÁLISE	50
1. TÉCNICA EXPERIMENTAL	50
2. REAGENTES	52
3. EQUIPAMENTO	53
4. MÉTODOS ANALÍTICOS	55
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	56
CAPÍTULO VI	
ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DO OPPA	57
1. MÉTODO DE PREPARO DO SOLVENTE	57
1.1. Uso de 2-octanol P.A.	57
1.2. Variação na Ordem de Adição dos Reagentes	58
1.3. Adição de Solução de Álcool em Querosene	58
1.4. Remoção da Umidade do $P_2O_5$	58



1.5. Preparo de OPPA na Ausência de Diluente	58
1.6. Técnica Usada no Preparo do OPPA	59
2. SEPARAÇÃO DO OPPA POR CROMATOGRAFIA DE PAPEL	59
2.1. Método	60
2.2. Resultados	61
2.3. Conclusões	62
3. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO OPPA	62
4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO OPPA	67
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	68
CAPÍTULO VII	
TESTES DESCONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO	70
1. EXTRAÇÃO	70
1.1. Concentração do OPPA na Fase Orgânica	71
1.2. Efeito do Diluente Usado no Preparo do OPPA	71
1.3. Cinética de Extração	73
1.4. Efeito da Força Eletromotriz da Lixívia	75
1.5. Efeito da Temperatura	78
1.6. Efeito da Presença do Agente Modificador	78
1.6.1. Escolha do Agente Modificador	78
1.6.2. Determinação da Concentração de TBP	81
1.7. Influência de Impurezas sobre o $E_a^O$ (U)	81
1.8. Comportamento Físico de Extração	84
1.9. Testes de Degradação do OPPA	85
1.9.1. Degradação com o Tempo de Preparo do OPPA	85
1.9.2. Degradação com o Tempo de Agitação do Solvente com a Lixívia	85
1.9.3. Efeito do Reciclo do Solvente Sobre a Extração de Urânio	87
1.10. Curva de Equilíbrio	88
2. RE-EXTRAÇÃO	88
2.1. Re-extração com HF	90

2.2. Re-extração com $H_3PO_4$ e um Oxidante	93
2.2.1. Efeito da Concentração do $H_3PO_4$	94
2.2.2. Efeito da Temperatura	94
2.2.3. Efeito da Força Eletromotriz	97
2.2.4. Cinética de Re-extração	97
2.2.5. Curva de Equilíbrio de Re-extração	97
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	101
CAPÍTULO VIII	
TESTE CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO	103
1. PRIMEIRO CICLO DE EXTRAÇÃO	105
1.1. Pré-tratamento do Ácido	105
1.2. Determinação dos Fluxos de Entrada	106
1.2.1. Extração	106
1.2.2. Re-extração	107
1.3. Determinação do Número de Estágios de Extração e Re-extração	108
1.3.1. Extração	108
1.3.2. Re-extração	110
1.4. Resultados de Operação Contínua	114
1.4.1. Extração	114
1.4.1.1. Primeiro Período - Solvente Novo	115
1.4.1.2. Segundo Período - Introdução de Reciclo do Solvente	117
1.4.1.3. Comportamento Físico de Extração	117
1.4.2. Re-extração	117
1.4.2.1. Comportamento Físico de Re-extração	121
1.4.3. Controle da Concentração do Solvente	121
2. SEGUNDO CICLO DE EXTRAÇÃO	123
2.1. Determinação do Fluxo de Carbonato de Amônio	125
2.2. Determinação dos Fluxos de Saída	127

2.3. Determinação da Vazão de Reciclo	127
2.4. Cálculo dos Tempos de Residência	128
2.5. Resultados de Operação Contínua	128
2.5.1. Extração	128
2.5.2. Lavagem	128
2.5.3. Re-extração	130
2.5.4. Regeneração do Solvente	130
2.5.5. Precipitação de Urânio	134
2.5.5.1. Precipitação do Peróxido de Urânio	134
2.5.5.2. Identificação do Precipitado	134
2.5.5.3. Balanço de Massas	135
3. BALANÇO DE MASSAS	137
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	139
CAPÍTULO IX	
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	140
BIBLIOGRAFIA PESQUISADA	142
APÊNDICE	149

## LISTA DE FIGURAS

NÚMERO	TÍTULO	PÁGINA
III.1	Gradientes de Concentração na Transferência de Massa em Interfaces	13
IV.1	Complexação de U(IV) pelo OPPA	32
V.1	Instalação Usada nos Testes Descontínuos	51
V.2	Bateria de Misturadores - Decantadores Usada no Teste Contínuo	54
VI.1	A - O Papel Cromatográfico. B - Montagem	60
VI.2	Curva de Titulação do OPPA com NaOH 0,5N	66
VII.1	Variação do $E_a^0$ (U) com a Concentração de OPPA	72
VII.2	Variação do $E_a^0$ (U) com o Tempo de Contato entre as Fases	74
VII.3	Variação da % Extração $U_3O_8$ com a Força Eletromotriz do Ácido de Alimentação	76
VII.4	Variação da Força Eletromotriz da Lixívia com a Massa de Fe Adicionada	77
VII.5	Variação do $E_a^0$ (U) com a Temperatura de Trabalho	79
VII.6	Variação do $E_a^0$ (U) com a Concentração de TBP no Solvente	82
VII.7	Variação do $E_a^0$ (U) com o Tempo de Preparo do OPPA	86
VII.8	Curva de Equilíbrio para a Extração de Urânio	89
VII.9	Análise de $UF_4$ por Fluorescência de RX	92
VII.10	Variação do $S_o^a$ (U) com a Concentração do $H_3PO_4$	95

NÚMERO	TÍTULO	PÁGINA
VII.11	Variação do Coeficiente de Re-extração com a Temperatura	96
VII.12	Variação do Coeficiente de Re-extração com a Força Eletromotriz	98
VII.13	Variação do Coeficiente de Re-extração com o Tempo de Agitação	99
VII.14	Diagrama de Equilíbrio de Re-extração de Urânio com $H_3PO_4$ Concentrado	100
VIII.1	Extração Multiestágio em Contra-corrente	109
VIII.2	Diagrama de McCabe - Thiele . Extração	111
VIII.3	Diagrama de McCabe - Thiele . Re-extração	113
VIII.4	Dados de Operação Contínua - Extração . Primeiro Período	116
VIII.5	Dados de Operação Contínua - Extração. Segundo Período	118
VIII.6	Dados de Operação Contínua - Re-extração	120
VIII.7	Diagrama para Controle da Concentração do OPPA	122
VIII.8	Dados de Operação Contínua - Extração. Segundo Ciclo	129
VIII.9	Dados de Operação Contínua - Etapa de Lavagem	131
VIII.10	Dados de Operação Contínua - Re-extração . Segundo Ciclo	132

NÚMERO	TÍTULO	PÁGINA
VIII.11	Dados de Equilíbrio - Etapa de Regeneração	133
————	Fluxograma do Processo	150

#### LISTA DE TABELAS

NÚMERO	TÍTULO	PÁGINA
VII.1	Composição da Fase Aquosa	70
VII.2	Efeito do Diluente Usado no Preparo do OPPA sobre a Extração de $U_3O_8$	73
VII.3	Verificação do Efeito Sinérgico do Modificador na Extração de Urânio	80
VII.4	Efeito da Composição da Fase Aquosa na Extração de Urânio	83
VII.5	Efeito do Tempo de Agitação do Solvente na Extração de Urânio	87
VII.6	Efeito do Reciclo do Solvente Sobre a Extração de Urânio	88
VII.7	Composição Média da Fase Orgânica OPPA 10 % - TBP 2% v/v	90
VIII.1	Composição da Fase Aquosa	103
VIII.2	Condições Operacionais do Processo de Extração de Urânio em Dois Ciclos	104
VIII.3	Solubilidade de Urânio em Soluções 0,4M $(NH_4)_2CO_3$ em Função da Temperatura	124
VIII.4	Balço de Massas para Urânio - Dados Relativos ao 1º Período de Extração. 1º Ciclo: Solvente no vo	137

NÚMERO	TÍTULO	PÁGINA
VIII.5	Balanço de Massas para Urânio - Dados Relativos ao 2º Período de Extração- 1º Ciclo: Reciclo do Solvente.	138
A-1	Especificação do MCE - Shell	151
A-2	Especificação do D <sub>2</sub> EHPA - Hoechst	151
A-3	Especificação de TOPO - Hoechst	152
A-4	Especificação de TBP - Riedel-de Haën	152
A-5	Especificação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Peróxido do Brasil	153
A-6	Composição Média do H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Refinado	153
A-7	Capacidade dos Misturadores e Decantadores	154
A-8	Influência do Preparo do OPPA na Extração de Urânio	155
A-9	Separação Cromatográfica do OPPA	156
A-10	Variação do E <sub>a</sub> <sup>o</sup> (U) com a concentração de OPPA. (Dados relativos à FIGURA VII.1)	157
A-11	Variação do E <sub>a</sub> <sup>o</sup> (U) com o Tempo de Contato entre as Fases. (Dados relativos à FIGURA VII.2)	158
A-12	Variação da % Extração U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> com a Força Eletromotriz da Lixívia. (Dados relativos à FIGURA VII.3)	159
A-13	Variação da F.e.m. da Lixívia com a Massa de Fe Adicionada. (Dados relativos à FIGURA VII.4)	160
A-14	Variação do E <sub>a</sub> <sup>o</sup> (U) com a Temperatura de Trabalho. (Dados relativos à FIGURA VII.5)	161
A-15	Variação do E <sub>a</sub> <sup>o</sup> (U) com a concentração de TBP no solvente. (Dados relativos à FIGURA VII.6)	162
A-16	Efeito da Continuidade de Fases Sobre o Tempo de Separação	163
A-17a	Variação do E <sub>a</sub> <sup>o</sup> (U) com o Tempo de Preparo do OPPA. (Dados relativos à FIGURA VII.7)	164
A-17b	Influência da Presença de TBP na Estabilidade do OPPA. (Dados relativos à FIGURA VII.7)	165

NÚMERO	TÍTULO	PÁGINA
A-18	Dados de Equilíbrio de Extração. (Relativos à Figura VII.8)	166
A-19	Variação do $S_{O}^a$ (U) com a concentração do $H_3PO_4$ . (Dados relativos à FIGURA VII.10)	167
A-20	Variação do $S_{O}^a$ (U) com a Temperatura de Trabalho. (Dados relativos à FIGURA VII.11)	168
A-21	Variação do $S_{O}^a$ (U) com a F.e.m. do Ácido. (Dados Relativos à FIGURA VII.12)	169
A-22	Variação do $S_{O}^a$ (U) com o Tempo de Agitação. (Dados relativos à FIGURA VII.13)	170
A-23	Dados de Equilíbrio de Re-extração. (Relativos à FIGURA VII.14)	171
A-24	Variação do $E_a^O$ (U) com a Concentração do OPPA. (Dados relativos à FIGURA VIII.7)	172



LISTA DE ABREVIÇÃO E SÍMBOLOS:

- OPPA - Dioctylpyrophosphoric acid. Ácido dioctilpirofosfórico.
- D<sub>2</sub>EHPA- Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico.
- TOPO - Tri-n-octylphosphine oxide. Óxido de tri-n-octilfosfina.
- TBP - Tributyl phosphate. Fosfato de tributila.
- DUA - Diuranato de amônio.
- OPAP - Octylphenylphosphoric acid. Ácido octilfenilfosfórico.
- TUA - Tricarbonato de uranil e amônio.
- MOPPA - Moncoctylphenylphosphoric acid. Ácido moncoctilfenilfosfórico.
- DOPPA - Dioctylphenylphosphoric acid. Ácido dioctilfenilfosfórico.
- OPA - Octylorthophosphoric acid. Ácido octilortofosfórico.
- MCE - Mistura de hidrocarbonetos alifáticos.
- V<sub>a</sub> - volume de fase aquosa.
- V<sub>o</sub> - volume de fase orgânica.
- E<sub>a</sub><sup>o</sup> - coeficiente de extração.
- % Ext - percentagem de extração.
- R<sub>f</sub> - coeficiente de partição.
- F<sub>em</sub>, E<sub>Mf</sub>- força eletromotriz.
- O/A - Relação volumétrica fase orgânica/fase aquosa.
- $\frac{A}{O}$  - Relação volumétrica fase aquosa/fase orgânica.
- $\dot{A}$  - Vazão volumétrica da fase aquosa.
- $\dot{O}$  - Vazão volumétrica da fase orgânica.

## RESUMO

Foi desenvolvido um processo de extração por solvente para recuperar o urânio contido no ácido fosfórico obtido a partir da acidulação do minério fósforo-uranífero da jazida de Itataia , Ceará.

O processo proposto consiste de dois ciclos de extração. No primeiro, o urânio é reduzido ao estado tetravalente para, em seguida, ser extraído pelo solvente OPPA, ácido dioctil pirofosfórico, diluído em querosene. A re-extração é feita com ácido fosfórico concentrado contendo um oxidante cuja função é converter o urânio ao estado hexavalente.

O re-extrato obtido do primeiro ciclo é submetido ao segundo ciclo, onde urânio é extraído com D<sub>2</sub>EHPA-TOPO, ácido di (2-etil hexil) fosfórico - óxido de tri-n-octil fosfina, em querosene. O extrato é lavado, e o urânio é re-extraído e precipitado em forma de concentrado comercial. O orgânico esgotado é, então , regenerado e reciclado.

Realizou-se um teste contínuo em escala micro-piloto, com base nos resultados dos testes descontínuos, objetivando visualizar o comportamento do sistema.

O OPPA mostrou-se bastante satisfatório para a extração de urânio, porém obteve-se baixo rendimento nas condições de re-extração estudadas no primeiro ciclo.

**ABSTRACT**

A solvent extraction process for the recovery of uranium from Itataia wet process phosphoric acid was studied.

The proposed process consists of two extraction cycles. Uranium, reduced to its tetravalent state, is extracted in the first cycle using octylpyrophosphoric acid (OPPA) in a kerosene type diluent.

Stripping is accomplished with concentrated raffinate phosphoric acid and an oxidizing agent, in order to convert U (IV) to its hexavalent state.

The strip solution from the first cycle is processed in the second cycle with the synergistic combination of Di (2-ethyl hexyl) phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide (D2EHPA-TOPO). The extract is scrubbed and uranium is stripped with ammonium carbonate solution and recovered as a commercial concentrate.

The results obtained from batch tests were used to set up a bench scale array of mixer settler so as to demonstrate the process.

## CAPÍTULO - I

INTRODUÇÃO

O urânio encontra-se presente na maioria das rochas fosfáticas em quantidades que variam entre teores desprezíveis a valores que vão além de 200 partes por milhão (ppm) <sup>(1)</sup>.

Apesar de o urânio não ser recuperado diretamente da rocha, é possível extraí-lo do ácido fosfórico, via úmida, que é manufaturado a partir das rochas fosfáticas.

O interesse no valor econômico do urânio contido no ácido fosfórico começou em 1940 - 1950.

A tecnologia para a extração de urânio foi desenvolvida em 1950 juntamente com a pesquisa de compostos organo-fosforados necessários ao processo básico de extração por solvente <sup>(3)</sup>.

Logo após esse desenvolvimento no início de 1960, uma planta para extração de urânio em grande escala foi construída e operada com sucesso em Tampa, Flórida, pela U.S. Phosphoric Products.

O preço do urânio durante esse período, cerca de US\$8-10 por libra, não era, entretanto, atrativo e, quando a opinião pública se manteve desfavorável à energia nuclear em meados de 1960, as usinas foram fechadas.

Embora as pesquisas tenham sido continuadas pelas companhias que iniciaram o processo original, particularmente o Oak Ridge National Laboratory, não houve atividade adicional até que o valor do produto yellow cake aumentasse suficientemente para estimular as grandes companhias produtoras de ácido fosfórico a recuperar o produto.

A crise de energia em 1973 provocou o estímulo necessário para elevar os preços de urânio a US\$40/ 45 por libra, nível que tornou possível recuperar urânio economicamente do ácido fosfórico.

Além disso, a grande quantidade de rocha processada representa uma fonte potencial significativa de urânio, o que o torna recuperável como subproduto da indústria de ácido fosfórico via úmida.

No Brasil<sup>(4)</sup>, a distribuição das reservas de urânio é a seguinte:

medido	-	140.500 toneladas de urânio
inferido-		95.800 toneladas
total	-	236.300 toneladas

Desse total, 122.500 toneladas encontram-se na jazida de Itaia (Ceará) que é a maior do Brasil<sup>(4)</sup>.

Embora não tenham sido publicados trabalhos extensivos sobre o conteúdo de urânio nas rochas fosfáticas brasileiras, a literatura<sup>(5)</sup> e estudos no LABDES/BH<sup>(6)</sup> indicam que o conteúdo de urânio varia de 0,003 a 0,07 %, enquanto a maioria dos depósitos de rochas fosfáticas no mundo contém de 0,01 a 0,02 % de urânio<sup>(7)</sup>.

Com base nesses dados e na literatura, acredita-se ser possível recuperar quantidades significantes de urânio de rochas fosfáticas no Brasil.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. URANIUM extraction from  $H_3PO_4$  - a review. Phosphorus & Potassium, (108): 20-3, July/Aug. 1980
2. URANIUM recovery from phosphoric acid. The Gardiner - Uranium Pechiney Uginé Kuhlmann process. Phosphorus & Potassium, (99): 31-3, Jan./Feb. 1979
3. KOULOHERIS, A.P. Uranium recovery from phosphoric acid (a process engineering review). Paper read before the Fertiliser Society of London on the 13 th Dec. 1979 . London, The Fertiliser Society /s.d./ (The Fertiliser Society Proceedings, 187).
4. URÂNIO - a garantia do futuro energético. Separata da Revista Minas e Energia No. 4
5. ANDERY, P.A. World mining, 46 : 30, 1977 apud (7)
6. LABDES/BH. Análise da rocha fosfática de Itatira apud (7)
7. ANWAL, M.A. Recuperação do urânio do ácido fosfórico - extração por solventes. Belo Horizonte, Nuclebrás, 1978 (NUCLEBRÁS-DRM).
8. ROSS, R.C. Uranium recovery from phosphoric acid nears reality as a comercial uranium source. Eng. Min. J., 176 (12) : 80-5, 1975 apud (7)
9. HURST, F.J. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid by solvent extraction. Society of Mining Engineers of AIME. Paper to be presented at the AIME Annual Meeting , Las Vegas, Nevada. Feb. 22-26, 1976.

10. VEGA, J.M.R. Estudio de la recuperación de urânio de ácido fosfórico. Madrid, Universidad de Madrid, 1971. (Tesis doctoral, Universidad de Madrid).
11. BERGERET, M. La récupération de l'uranium des phosphates. Informations Chimie, (214): 181-90, Spécial Juin 1981.
12. SEIDEL, D.C. Extracting uranium from its ores. IAEA Bulletin, 23 (2): 24-8, 1981.

## CAPÍTULO - II

OBJETIVO

Propôs-se estudar neste trabalho a recuperação de urânio do licor fosfórico proveniente do ataque químico do minério fósforo-uranífero da jazida de Itataia - Ceará.

Para este fim foi aplicado um processo de extração líquido-líquido usando como solvente orgânico o éster de um ácido dialquilpirofosfórico dissolvido em querosene.

Por razões de disponibilidade e economia, foi escolhido o éster do ácido dioctilpirofosfórico (OPPA), o qual é preparado em laboratório mediante reação entre o álcool octílico e  $P_2O_5$ .

O processo estudado envolve basicamente a extração de urânio do ácido fosfórico por meio do OPPA, re-extração do urânio contido no solvente carregado contactando-o com uma solução aquosa adequada e a obtenção de concentrados de urânio mediante processamento desse re-extrato aquoso obtido.

No trabalho experimental estudou-se, em testes descontínuos, a influência das variáveis que mais afetam o processo, obtiveram-se dados de equilíbrio e selecionaram-se as condições mais adequadas ao processo.

Por último foi realizado ensaio contínuo em contra-corrente com a mistura de solventes OPPA-TBP a partir de solução fosfórica obtida nas condições do processo previsto para o tratamento de rochas fosfáticas de Itataia.



## CAPÍTULO - III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

## 1. INTRODUÇÃO E DEFINIÇÕES

Extração líquido-líquido, ou extração por solvente, é a se paração dos constituintes de uma solução líquida por conta to com outro líquido insolúvel na referida solução.

Se as substâncias que compõem a solução original se distri buem diferentemente entre as duas fases líquidas, um certo grau de separação será obtido e este pode ser aumentado pe lo uso de contatos múltiplos.

O estágio final do processo (isto é, equilíbrio) é chamado partição ou distribuição, e a substância ou espécie, cuja distribuição está sendo estudada, é chamada de soluto.

A maioria dos estudos feitos refere -se a sistemas nos quais uma das fases é uma solução aquosa e a outra, uma solução orgânica, denominada solvente.

Este é uma substância praticamente imiscível com o segundo líquido e capaz de dissolver o soluto em alguma extensão.

Um extratante é uma substância com propriedades de solven te (embora ele possa ser sólido quando puro) usada em solução com um diluente adequado.

O extratante reage com o soluto por solvatação, quelação, formação de pares de íons, troca iônica, etc, para extraílo da segunda fase. O diluente é usado para dissolver o extratante e melhorar suas propriedades físicas, praticamente sem ter ele próprio propriedades extratantes.

O extratante e o diluente juntos agem como um solvente.

Nas operações de extração por solvente, a solução de onde se extrai o soluto é denominada de alimentação. O solvente carregado com a substância extraída é o extrato e o líquido residual, cujo soluto foi removido, é o refinado.

A etapa inicial do processo, onde a espécie presente na fase aquosa é transferida para a fase orgânica, é chamada " Extração ". A segunda etapa, chamada " Re-extração " recupera a espécie purificada e concentrada presente na fase orgânica para uma segunda fase aquosa, denominada reextrato.

## 2. A REGRA DAS FASES

O equilíbrio entre fases é governado pela regra de Gibbs.

$$F = C - P + 2 \quad (\text{Eq.III.1})$$

Onde:

F = Variância do sistema ou o número de variáveis independentes (temperatura, pressão e concentração) que deve ser determinado a fim de definir completamente o sistema em equilíbrio.

C = Número de componentes, ou o menor número de espécies químicas necessárias para expressar a composição de cada fase.

P = Número de fases. Uma fase é definida como qualquer parte homogênea de um sistema, limitada por superfícies, capaz de separar-se mecanicamente do restante do sistema.

A fase gasosa é comumente negligenciada nos sistemas de extração por solvente e a variável pressão é abandonada. A variância deve então ser decrescida de uma unidade enquanto que a restrição de temperatura constante reduz a variância de mais uma unidade, resultando:

$$F' = C - P \quad (\text{Eq.III.2})$$

Se um soluto é adicionado a um sistema binário composto de duas fases líquidas C= 3 e P=2, então F' = 1 e, a uma dada

temperatura, a concentração do soluto em uma das fases po de ser arbitrariamente selecionada. Sua concentração na outra fase, entretanto, é determinada pela exigência do equilíbrio. Portanto, deve existir uma relação definida entre as concentrações do soluto nas duas fases.

A regra das fases tem aplicabilidade limitada e proporciona somente uma indicação muito geral da variabilidade a se esperar.

### 3. CONSIDERAÇÕES DE EQUILÍBRIO

Se um solvente líquido é adicionado a uma solução contendo algum soluto, A, em um segundo solvente, tanto imiscível quanto parcialmente miscível com o qual é adicionado, então o soluto se distribuirá entre as duas fases líquidas até que o equilíbrio seja alcançado.

As concentrações do soluto nas duas fases em equilíbrio dependerão da sua afinidade relativa pelos dois solventes.

A lei das fases de Gibbs prediz a existência de uma relação definida entre as concentrações do soluto nas duas fases.

Esta relação pode ser derivada de considerações termodinâmicas encontradas na literatura <sup>(1)</sup> que não serão apresentadas neste trabalho.

A razão das concentrações do soluto A nas duas fases líquidas em equilíbrio é chamada de coeficiente de distribuição, D:

$$D_A = \frac{Y_A}{X_A} \quad (\text{Eq.III.3})$$

Onde :  $Y_A$  = concentração total de A na fase orgânica

$X_A$  = concentração total de A na fase aquosa

$D_A$  é a razão estequiométrica incluindo todas as espécies (convertidas em átomo-grama do elemento) do mesmo componente A em relação às fases.

As condições termodinâmicas para duas fases permanecerem em equilíbrio são:

- elas devem estar à mesma temperatura e pressão;
- a atividade (ou potencial químico) de um soluto deve ser igual nas duas fases.

Para um componente particular ter um coeficiente de distribuição diferente de 1 (um) é necessário, portanto, que o referido componente tenha potencial químico diferente nas duas fases, com diferentes funções de concentração.

A origem de tal diferença está, usualmente, no grau de interação entre o soluto e os dois solventes.

Os processos de extração por solvente podem ser divididos em duas classes gerais dependentes do tipo de interação soluto-solvente.

A primeira implica alguma forma de interação fraca resultante de diferenças de polaridade ou pontes de hidrogênio.

Na segunda, uma interação bem definida, do tipo químico, entre um ou mais dos solutos e um dos solventes pode ser distinguida, usualmente permitindo escrever uma equação estequiométrica.

Quando tais interações podem ser observadas, é geralmente possível estimar a capacidade de um solvente para um soluto em particular.

Análises dessas interações químicas são também úteis na seleção do melhor solvente para uma dada aplicação.

Pelo exposto acima, é evidente que a extração por solvente é muito dependente de considerações químicas e as separações são efetuadas com base na natureza química do soluto.

#### 4. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO-MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Geralmente a velocidade de extração é governada pela convecção do soluto em uma das fases, sua difusão através de uma fina camada de superfície desta fase, passagem pela interface e processos de difusão e convecção na outra fase.

Quando duas fases que não estão em equilíbrio são contactadas, a velocidade de transferência do soluto entre elas depende:

- (1) da área interfacial e
- (2) do desvio das concentrações reais do soluto nas duas fases em relação à posição de equilíbrio (e não a simples diferença nas concentrações entre as duas fases).

Na clássica teoria da dupla resistência de Lewis e Whitman (7,8) supõe-se que as duas fases estão em equilíbrio na interface e que a resistência à transferência de massa está concentrada em películas finas de cada lado da interface.

A transferência de massa através dessas películas se dá, presumivelmente, pelo lento processo de difusão molecular. (6)

Os gradientes de concentração resultante podem ser vistos na FIGURA III.1.

As concentrações do soluto nas fases A e B são supostas constantes como resultado combinado de difusão molecular e turbulenta.

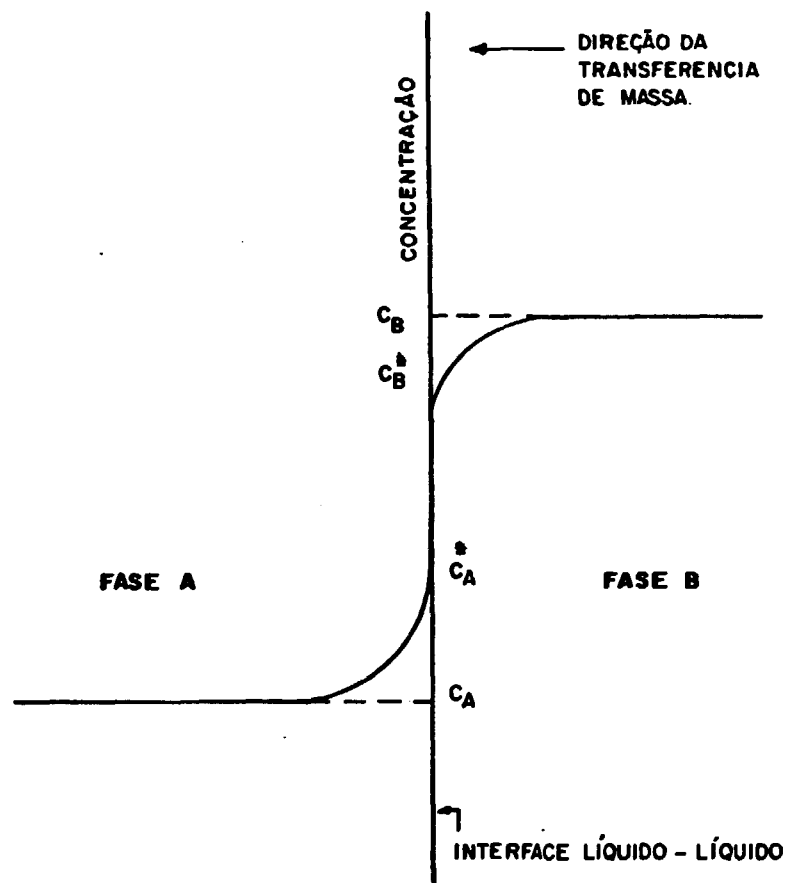


FIGURA III - 1. Gradientes de Concentração no Transferência de Massa em Interfaces.

Durante o processo de transferência de massa há uma queda de concentração da solução B (refinado) para a interface. Em consequência, o soluto passa à interface. Em seguida há outra queda na concentração desde a interface até a solução A (extrato) significando, em geral, uma descontinuidade

da concentração nessa região.

Em regime permanente, a velocidade do soluto para chegar à interface desde a fase B, é a mesma para entrar na fase A.

Uma equação de velocidade pode ser escrita para cada fase. Assim:

$$N_A = K_A A (C_A^* - C_A) = K_B A (C_B - C_B^*) \quad (\text{Eq. III.4})$$

Onde:  $N_A$  = fluxo de massa;

$A$  = área interfacial na qual ocorre a transferência de massa;

$K_A$ ,  $K_B$  = coeficientes de transferência de massa para as respectivas fases;

$C$  = concentração média do soluto;

$C^*$  = concentração numa fase adjacente à interface.

Pelas teorias de penetração e renovação da superfície, de Higbie e Dankwerts,<sup>(9)</sup> a interface está sendo continuamente renovada por elementos fluidos que são transportados para a superfície por redemoinhos. Esses redemoinhos, de concentração uniforme  $C_A$ , dissolvem o soluto e dali são arrastados, sendo substituídos por outros.<sup>(10)</sup>

A seguinte equação é obtida:

$$N_A = \sqrt{D_A S} (C_A - C_A^*) \quad (\text{Eq. III.5})$$

Onde:  $D_A$  = coeficiente de difusão molecular;

$S$  = velocidade fracionária média de produção de nova superfície líquida;

$C_A^*$  = concentração na superfície.

A comparação da Eq. III.5 com a Eq. III.4 demonstra que  $K$  está relacionado com  $D^{0,5}$ .

Há dados<sup>(11)</sup> que demonstram a variação de  $K$  com  $D$  no intervalo  $D^0$  a  $D^{2/3}$  e potências maiores.

Pela teoria de Lewis,  $K$  é proporcional a  $D^1$ .

Alguns autores sugeriram a combinação das duas teorias, cada uma válida para regimes particulares que dependem do número de Reynolds.

Deste modo, nenhuma das teorias de transferência de massa pode ser estabelecida como regra geral, devendo-se analisar cada caso particular.

#### 4.1. Influência da Agitação das Fases Líquidas

O grau de agitação tem uma grande influência na taxa de transferência de massa pelo decréscimo da espessura da película e aumento da área interfacial devido à criação de uma dispersão mais íntima das duas fases.

A dispersão é um parâmetro importante na determinação das taxas de transferência de massa.

Quando duas fases líquidas são misturadas, uma se quebrará em gotas, formando a fase dispersa, enquanto que a outra permanecerá coerente formando a fase contínua. Que fase será dispersa dependerá da relação entre as duas fases e do início de operação. Assim, se uma fase está em agitação e a outra é adicionada lentamente, a segunda fase será, normalmente, dispersa.

O grau e a natureza da agitação, juntamente com a relação volumétrica, determinam a área interfacial para um sistema em particular a uma dada temperatura, estabelecendo-se, assim, uma distribuição do tamanho das gotas.



Este é uma função da velocidade de agitação, do tipo de agitador usado, das densidades das duas fases, e da tensão interfacial.

A equação de velocidade sugere, pela direta proporcionalidade entre a taxa de transferência de massa e a área interfacial, que quanto mais íntima a dispersão maior eficiência no processo de extração por solvente.

Porém, é importante observar que, após a extração ter se completado, é necessário separar novamente as fases.

Isto implica na coalescência das gotas da fase dispersa em uma fase contínua. Em geral, quanto menor o tamanho das gotas, mais lenta é a coalescência. Portanto, enquanto uma dispersão fina é desejável pelas considerações de transferência de massa, é importante que não se forme uma emulsão estável.

A agitação também afeta o coeficiente de transferência de massa aumentando-o, no caso de fase contínua, devido às forças de cisalhamento centralizadas nesta fase.

Na fase dispersa, o efeito é sobre o tamanho das gotas, a velocidade relativa das gotas com a fase contínua e a possibilidade de duas gotas coalescerem juntas.

Uma alta velocidade é benéfica porque ela causa circulação do líquido dentro das gotas provocando agitação dentro das mesmas e, assim, reduzindo a resistência à transferência de massa na fase dispersa.

Entretanto, a extensão da circulação é função do tamanho das gotas.

Gotas muito pequenas comportam-se como esferas rígidas e todo transporte de massa dentro delas ocorre pelo lento processo da difusão molecular.

A agitação pode, portanto, afetar o processo global de transferência de massa de várias maneiras e, nos processos de extração por solvente, torna-se um problema de otimização.

## 5. PARÂMETROS USADOS EM EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

A seguir definem-se os termos mais importantes usados em extração por solvente e que serão utilizados ao longo do trabalho.

### 5.1. Medida da Magnitude de Extração

A magnitude da extração pode ser indicada tanto pelo coeficiente de extração quanto pela percentagem de extração do componente.

#### 5.1.1. Coeficiente de Extração

Conforme definido no item III.3, o coeficiente de extração (ou de distribuição) é a razão entre a concentração do soluto (A) na fase orgânica e na fase aquosa.

$$E_a^O (A) = \frac{\text{Concentração de A na fase orgânica}}{\text{Concentração de A na fase aquosa}}$$

O coeficiente de extração de A,  $E_a^O (A)$  é função da concentração do extratante na solução orgânica.

#### 5.1.2. Percentagem de Extração

É a quantidade relativa da espécie que é transferida da fase aquosa para a fase orgânica. A percentagem de extração (% EXT.) é relacionada com o coeficiente de

extração,  $E_a^O$ , e com a relação volumétrica entre as fases ( $V_a/V_o$ ) pela seguinte equação:

$$\% \text{ EXT.} = \frac{100 E_a^O}{E_a^O + (V_a/V_o)} \quad (\text{Eq. III.6})$$

Onde:  $V_a$  e  $V_o$  são os volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente.

## 5.2. Fator de Separação

Se, num processo de extração por solvente, somente um soluto está envolvido, como acontece na recuperação de uma impureza a partir de um efluente, apenas o coeficiente de extração precisa ser considerado. Este deve ser tão grande quanto possível.

Em outros casos, entretanto, deseja-se obter a separação entre dois solutos.

Enquanto um grande coeficiente de extração para o soluto de interesse seja ainda desejável, deve-se também fazer considerações sobre a seletividade do solvente para o soluto A em relação ao soluto B. Tal medida é feita pelo fator de separação,  $\alpha$ , que é a razão dos coeficientes de extração dos dois componentes.

$$\alpha_{AB} = \frac{E_A^O (A)}{E_a^O (B)}$$

Se os componentes formam soluções ideais em cada fase, o coeficiente de extração e o fator de separação serão constantes e independentes das concentrações reais dos solutos.

Como isto raramente ocorre na prática, é de se esperar que  $E_a^O$  e  $\alpha$  sejam funções da concentração absoluta e haverá competição entre os solutos pelo sol

vente disponível, quando este se torna limitado.

### 5.3. Capacidade de Saturação do Solvente

A capacidade de saturação é a concentração limite do soluto no solvente correspondente à complexação de todo o solvente disponível.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley - Interscience , 1969.
2. TREYBAL, R.E. Mass transfer operations. Tokyo, McGraw-Hill , 1968.
3. FOUST, A.S. et alii. Princípios das operações unitárias. 2. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982.
4. BAILES, P.J. et alii. Liquid-liquid extraction; the process, the equipment. Chem. Eng., 83 (2): 86-100, Jan. 19, 1976.
5. ABRÃO, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1976. (IEA- Dissertação e Tese - 002/76).
6. HANSON, C. Solvent extraction. Chem. Eng., 75: 76 - 98, Aug. 26, 1968.
7. LEWIS, W.K. & WHITMAN, W.G. Ind. Eng. Chem., 16: 1215, 1924 apud (11).
8. WHITMAN, W.G. Chem. & Met. Eng., 29: 147, 1923 apud (11).
9. DANKWERTS, P.V. Ind. Eng. Chem., 43: 1460, 1951. A.I.Ch. E. Jour., 1: 456, 1955 apud (11).

10. DUARTE NETO, J. Extração por solvente de urânio e molibdênio em meio sulfúrico. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 1980. Tese de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais.
  
11. TREYBAL, R.E. Extracción en fase líquida. México, Union Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1968.
  
12. BUTLER, J.N. Ionic equilibrium; a mathematical approach. Reading, Mass. Addison Wesley, 1964.

## CAPÍTULO-IV

PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DO ÁCIDO FOSFÓRICO

## 1. RECUPERAÇÃO DE URÂNIO POR MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO

Como regra geral, urânio tetravalente precipita-se mais rapidamente do que urânio hexavalente <sup>(1)</sup>.

Em pH 2 urânio tetravalente precipita-se na forma de fosfato de urânio sem a adição de reagentes mas, em tal pH, outros componentes da solução também precipitam.

Urânio tetravalente também pode ser precipitado pela adição de fluoretos como NaF, vários reagentes orgânicos tais como oxalatos e aminas obtidas a partir de óleo de côco, e também pela adição de sais de antimônio ou bismuto.

Entretanto, em todos estes casos, grandes quantidades de reagentes são necessárias para obter-se um alto grau de precipitação e os teores dos produtos são baixos.

A possibilidade de usar colunas de monazita para precipitar urânio de soluções diluídas de ácido fosfórico foi examinada <sup>(2)</sup> mas os resultados obtidos não foram encorajadores.

Foi obtido sucesso com o processo Blockson <sup>(3)</sup>, onde se emprega precipitação redutiva em pH 2.

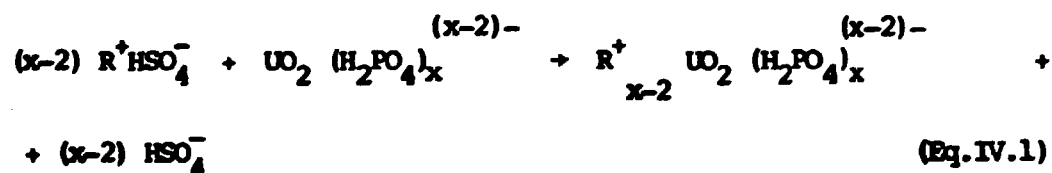
Nesse processo, o ácido fosfórico é parcialmente neutralizado até o pH 4-5; obtém-se solução de fosfato de sódio e a precipitação da maioria das impurezas, que são removidas. Mantendo-se condições adequadas o urânio não se precipita durante a neutralização e sim posteriormente, numa precipitação redutiva pela adição de ditionato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Cerca de 60-70 % do urânio originalmente presente na rocha é recuperado por este processo.

Recentemente tem-se estudado um método de precipitação do ácido "hemihidrato" pela adição de amônia ou bicarbonato de amônio<sup>(4)</sup>. Os sólidos contendo urânio são separados, lavados com água para remoção de ácido fosfórico e então dissolvidos em meio ácido para produzir uma solução da qual urânio pode ser recuperado por meio de extração com álcool metílico ou acetona. A vantagem deste método é não necessitar de uma etapa de clarificação do ácido como nos processos de extração por solvente diretamente ao ácido fosfórico.

## 2. RECUPERAÇÃO DE URÂNIO ATRAVÉS DE RESINAS DE TROCA IÔNICA

Em uma solução de ácido fosfórico oxidada, o urânio está presente como um anion de fosfato de uranila<sup>(11)</sup> complexo  $UO_2(H_2PO_4)_x^{(x-2)-}$ .

As resinas de troca iônica mais efetivas são trocadores aniônicos de base forte com grupos amônio quaternários, as quais extraem urânio de soluções de ácido fosfórico oxidadas com  $MnO_2$ ,  $NaClO_3$  ou mesmo ar. As resinas Dowex 1, Dowex 2 e Amberlite IRA 400 têm as melhores características de adsorção e eluição. A reação de troca iônica com tais resinas de troca aniônica na forma bisulfato é:



O urânio pode ser prontamente recuperado do eluato como hidróxido, fluoreto, fosfato, pirofosfato ou oxalato após prévia redução com solução aquosa de dióxido de enxofre, metabisulfito de sódio ( $Na_2S_2O_5$ ), ditionato de sódio ( $Na_2S_2O_4$ ), hidrazina, sais de hidroxilamina, sulfeto de hidrogênio com ácido sulfúrico, por contato com zinco metálico ou mesmo eletroliticamente.



Entretanto nenhuma das resinas disponíveis são seletivas para urânio.

Com as resinas de troca catiônica outros cátions como Ca, Al e Fe são adsorvidos preferencialmente. No caso de resinas de troca aniônica, adsorção de fosfato, vanádio oxidado na forma do íon  $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_x^{(x-1)-}$  e fluoreto também ocorre preferencialmente.

O problema da seletividade das resinas de troca iônica para urânio em sistemas fosfóricos é entretanto, evitado se o ácido fosfórico é primeiramente removido<sup>(5)</sup>. Após redução do ácido, o mesmo é extraído com um extratante orgânico como butanol, pentanol, TBP, NN dibutil acetamida ou misturas destes em querosene. O urânio permanece no refinado e é recuperado por meio de resina de troca iônica e precipitado como diuranato de amônio (DUA).

### 3. RECUPERAÇÃO DE URÂNIO PELO MÉTODO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Os processos de extração por solvente para recuperação de urânio de soluções de ácido fosfórico são mais eficazes do que as técnicas de resina de troca iônica.

A extração por solvente do ácido fosfórico é, provavelmente, o mais importante meio de produzir um ácido de pureza elevada a partir do ácido via úmida bruto usado comercialmente.

Durante anos muitos extratantes foram estudados para a extração por solvente de urânio do ácido fosfórico mas poucos foram encontrados com suficiente capacidade para este objetivo.

Atualmente, somente três sistemas de extratantes são de interesse comercial.

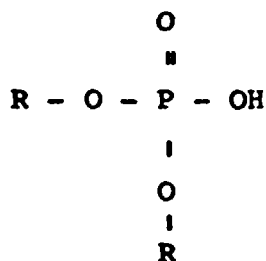
Eles são o sistema sinérgico ácido di-etil hexilfosfórico-óxido de tri-n-octil fosfina (D2EHPA-TOPO) que extrai urânio hexavalente, o sistema do ácido octilfenilfosfórico (OPAP) que extrai urânio tetravalente e o sistema do ácido

octilpirofosfórico (OPPA) que extrai urânio tetravalente.

A seguir apresenta-se um pequeno resumo dos processos de extração usando cada um destes sistemas de extratantes com a ênfase dada ao OPPA, que é o extratante usado neste trabalho.

### 3.1. Extração por Solvente com Ácido Dialquilfosfórico (D<sub>2</sub>EHPA)

Os ácidos dialquilfosfóricos têm a seguinte estrutura geral:



Dentre vários, devido a razões de disponibilidade e preço, o mais abundante é o ácido di-2-etil-hexilfosfórico, conhecido como D<sub>2</sub>EHPA.

O urânio dissolvido no ácido fosfórico está em condições francamente desfavoráveis para uma extração líquido-líquido.

Todos os agentes de extração habituais têm grandes dificuldades para recuperar urânio deste meio.

Este inconveniente é superado graças à propriedade de alguns pares de agentes de extração que, combinados, tornam possível elevar o poder de extração, para um íon, a valores muito maiores do que se poderia esperar dos resultados da aplicação destes reativos separadamente. Isto é conhecido como ação sinérgica.

O efeito sinérgico ocorre quando o coeficiente de distribuição experimental  $D_{1,2 \text{ exp}}$  para a mistura de

dois extratantes é maior (efeito positivo) ou menor (efeito negativo ou antagônico) do que o coeficiente de distribuição  $D_{1,2,ad}$  calculado com base em simples adição<sup>(7)</sup>.

Esta implica nas seguintes suposições:

1. As propriedades de extração de um dado extratante não variam na presença de um segundo extratante.
2. A solução orgânica mista (composta dos dois extratantes e diluente) somente contém aqueles complexos metálicos extraíveis, que estão presentes nas soluções individuais dos extratantes.

Quando estas suposições são válidas e as composições das fases orgânicas e aquosa são as mesmas nas soluções individuais e mistas, o coeficiente de distribuição de adição é igual a:

$$D_{1,2,ad} = K_1 + K_2 \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Onde:  $K_1$  e  $K_2$  são os coeficientes de partição para soluções individuais.

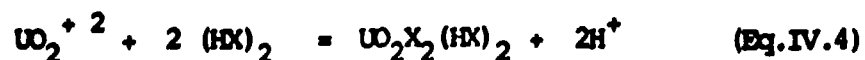
O efeito sinérgico ocorre quando:

$$D_{1,2,exp} \neq D_{1,2,ad} = K_1 + K_2 \quad (\text{Eq. IV.3})$$

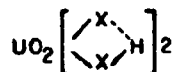
No caso do urânio, apresenta ação sinérgica a combinação dos ácidos dialquilfosfóricos e os derivados neutros alquilfosforados.

Por razões de economia e disponibilidade, a combinação escolhida é a formada pelo  $D_2EHPA$  e o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) diluídos em querosene.

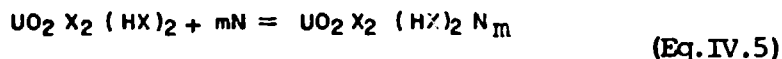
O  $D_2EHPA$  apresenta-se em fase orgânica em forma dimérica  $(HX)_2$  e extrai urânio segundo a seguinte reação aproximada:



O dímero  $\text{HX}$ , em um solvente apolar, tem a habilidade de quelar  $\text{UO}_2^{2+}$  e, posteriormente solvatá-lo (34):

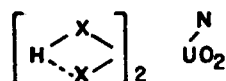


Segundo Chernyaev (35), o número de coordenação típico dos complexos formados pelo íon  $\text{UO}_2^{2+}$  é 6, mas dependendo de condições experimentais, este número pode variar. Adicionando-se um composto neutro alquilfosfórico (N) à fase orgânica, a extração de urânio torna-se:



Por esta adição do reagente sinérgico, pode-se aumentar o poder de extração de  $\text{D}_2\text{EHPA}$  50 vezes ou mais, dependendo das condições.

No aduto formado pela participação do reagente sinérgico (N) no complexo de urânio, este tem o número de coordenação 7:

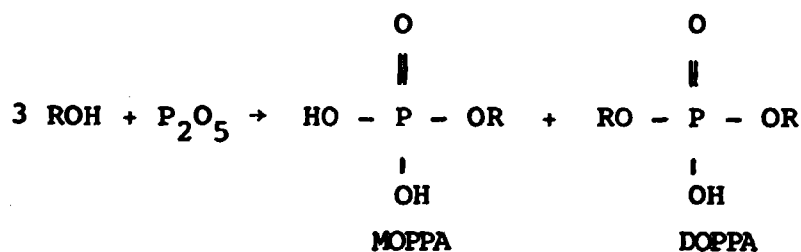


Os reagentes  $\text{D}_2\text{EHPA}$  - TOPO extraem urânio no estado hexavalente. Bunus et alii (33) verificaram que não ocorre efeito sinérgico com a mistura  $\text{D}_2\text{EHPA}$  - TOPO quando o urânio encontra-se no estado tetravalente. Isto está de acordo com o fato de que os complexos de  $\text{U(IV)}$  são coordenativamente saturados e não permitem a formação de um complexo de inclusão com o reagente sinérgico.

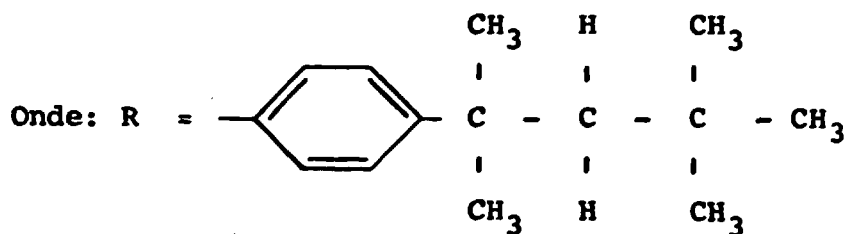
O processo  $\text{D}_2\text{EHPA}$  - TOPO originalmente estudado pelo ORNL (Oak Ridge National Laboratory) é caracterizado por um coeficiente de extração muito baixo ( $E_a^0 = 5 - 10$ ) mas por uma alta estabilidade e resistência à deterioração. Entretanto, é um extratante relativamente caro e seu custo exige que um controle de perdas rígido seja mantido na fábrica. Neste processo, o ácido de alimentação é inicialmente resfriado e oxidado para converter todo o urânio na forma +6. Um sistema de extração de 4 - 6 estágios é usado, seguido de uma re-extração redutiva de 3 estágios, feita com uma porção do refinado que sai do sistema de extração. O urânio é novamente oxidado para entrar no segundo ciclo de extração com  $\text{D}_2\text{EHPA}$  - TOPO, onde ocorre a precipitação de urânio como tricarbonato de uranil e amônio (TUA).

### 3.2. Extração com Ácido Octilfenilfosfórico (OPAP)

O ácido octilfenilfosfórico é uma mistura do ácido monoctilfenilfosfórico (MOPPA) e do ácido dioctilfenilfosfórico (DOPPA) disponível comercialmente. O material comercial, uma mistura aproximadamente equimolar dos dois ésteres, é preparada pela reação entre p-octilfenol com  $P_2O_5$ :



(Eq. IV.6)



O processo OPAP é uma modificação do processo precedente e oferece várias vantagens para o uso alternativo no primeiro ciclo.

As vantagens do alto coeficiente de extração e pequeno custo do OPAP são combinadas com o baixo mas estável coeficiente de extração do  $D_2\text{EHPA-TOPO}$  num processo que consiste de duas etapas de extração.

O OPAP extrai  $U^{+4}$  e, desde que o urânio é encontrado principalmente no estado tetravalente, a redução pode ou não ser necessária dependendo do caso individual. (8)

O urânio é re-extraído do OPAP com ácido fosfórico contendo um oxidante para produzir uma solução de

alimentação que não requer oxidação antes de entrar na etapa de extração do segundo ciclo com  $D_2EHPA$ -TOPO. O OPAP é um extratante de urânio mais forte do que o  $D_2EHPA$ -TOPO, permitindo o uso de uma concentração do extratante mais baixa e/ou menor nº de estágios de extração. É mais barato por um fator de 3 nas concentrações necessárias para o processo e encontra-se comercialmente disponível em grandes quantidades.

Este processo é menos complicado que o  $D_2EHPA$ -TOPO original mas ainda requer um controle muito rígido e seguro tanto hidráulica como quimicamente.

### 3.3. Extração com Ácido Dialquilpirofosfórico (OPPA)

Este processo utiliza como extratante o ácido dioctilpirofosfórico dissolvido em querosene.

O OPPA é caracterizado por um alto coeficiente de extração mas é muito instável e hidroliza facilmente a ortofosfato com o tempo. Os produtos hidrolizados são extratantes menos efetivos por um fator de cerca de 10 vezes. (10)

Em comparação com processos de extração por solvente competitivos, o processo OPPA apresenta algumas vantagens como:

- a) O éster do ácido octilpirofosfórico pode ser rápida e economicamente manufaturado no local a partir de matérias-primas relativamente baratas, produzidas pela indústria química pesada e disponíveis em todo o mundo.  
Os reagentes usados nos processos competitivos são mais especializados, mais caros e geralmente menos acessíveis.
- b) O coeficiente de extração é maior em comparação com outros extratantes. (11)

- c) Um concentrado de urânio sólido,  $UF_4 \cdot x H_2O$  pode ser produzido em um único estágio pela re-extração de urânio do solvente carregado contactando-o com uma solução aquosa de HF. Este concentrado é enviado a refinarias onde é purificado.

Ao contrário, nos processos competitivos, dois ciclos são normalmente empregados. No primeiro, embora o re-extrato aquoso seja mais concentrado em urânio do que a solução original, faz-se necessário submetê-lo a um outro ciclo de extração. Somente no segundo ciclo é produzido um concentrado de urânio de alta pureza.

Basicamente, o processo OPPA consiste em contactar o ácido fosfórico previamente reduzido com uma solução de OPPA em querosene, numa extração contra - corrente de 4 estágios. O solvente carregado é então re-extraído pela precipitação de urânio com solução aquosa de HF formando o green-cake,  $UF_4$ .

Este concentrado de urânio contém cerca de 40-60 % de  $U_3O_8$ , 12-15% F e quantidade significantes de impurezas como Fe, Al, Ca, Th, sílica e fosfato. (11)

Pode ser purificado pela dissolução em ácido nítrico, eliminação de F como  $AlF_3$  pela adição de  $Al(OH)_3$  e extração com TBP (fosfato de tributílica). Após lavagem com água, o urânio é precipitado como diuranato de amônio (DUA) pela adição de amônia e finalmente calcinado a óxido.

Um processo alternativo para a recuperação de urânio do solvente carregado consiste na re-extração com ácido fosfórico refinado concentrado na presença de um agente oxidante, o qual converte o urânio do estado + 4 para o estado de oxidação + 6.

No estado hexavalente, o urânio é fracamente ligado ao OPPA e é então transferido para a fase aquosa, obtendo-se um re-extrato aquoso concentrado em urânio que entra num segundo ciclo de extração, após prévia di

lução para uma concentração em  $P_2O_5$  de cerca de 30 % . Neste segundo ciclo o urânio é extraído com DEHPA-TOPO, lavado com água e re-extraído-precipitado com carbonato de amônio, obtendo-se um concentrado de urânio purificado.

### 3.3.1. Composição e Método de Preparo do OPPA

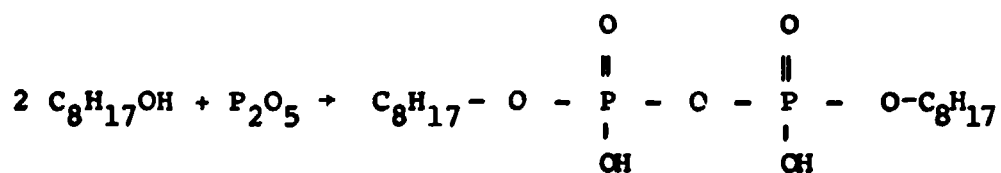
Os ésteres dos ácidos alquilpirofosfórico com cadeia de carbono relativamente longa são virtualmente insolúveis em água mas são completamente miscíveis em hidrocarbonetos e querosene, o qual pode então ser usado como diluente.

Compostos feitos de álcoois com 4 a 17 átomos de carbono na cadeia foram examinados<sup>(11,12)</sup> e verificou-se que o poder de extração por mol de éster para urânio tetravalente aumenta com o aumento do comprimento da cadeia até 12 átomos de carbono.

Entretanto, por razões econômicas, o éster do ácido octilpirofosfórico foi o extratante preferido.

O OPPA é preparado pela adição do álcool octílico (álcool caprílico ou 2-octanol) a uma suspensão de  $P_2O_5$  em querosene à razão molar álcool:  $P_2O_5$  de 2:1.

A representação mais simples de formação do OPPA é dada por:



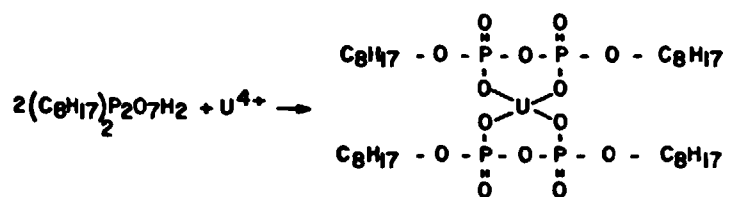
(Eq. IV.7)

A situação real é, entretanto, mais complexa. Sabe-se, pelo trabalho de Cherbuliez, que a molécula pentóxido de fósforo é um tetraedro  $P_4O_{10}$  com 6 ligações  $P-O-P$ . Uma alcoólise incompleta resulta portanto numa mistura de orto-, meta- e pirofosfatos de alquila. Os dois primeiros têm ação sinérgica e aumentam o coeficiente de



extração de urânio do ácido piro. (14)

Com esse ácido acredita-se que a extração de urânio ocorre da seguinte maneira:



(Eq.IV.8)

Com o urânio completando anéis quelatos de 6 membros.

Entretanto, análises de raios-x demonstraram<sup>(36)</sup> que o urânio no complexo com OPPA tem o número de coordenação oito<sup>(35;36)</sup>, efetuado em poliedro de coordenação dos átomos de oxigênio do tipo antiprisma quadrático. Neste caso, todos os átomos de oxigênio do grupo fosforila poderiam estar coordenados ao urânio (Fig.IV.1a). Grdenik<sup>(36)</sup> determinou, porém, que na extração de U(IV) pelo OPPA há a formação do complexo de fórmula  $\text{U}(\text{R}_2\text{HP}_2\text{O}_7)_4$  e não  $\text{U}(\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  onde  $\text{R} = -\text{C}_8\text{H}_{17}$  (Fig. IV.1b). Os átomos de oxigênio do grupo fosforila podem ainda entrar na esfera de coordenação do átomo de urânio adjacente, produzindo um complexo polinuclear (Fig.IV.1c). Para efeito de simplicidade, foi esboçado nesta figura um cubo, ao invés de um antiprisma quadrático como poliedro de coordenação do urânio.

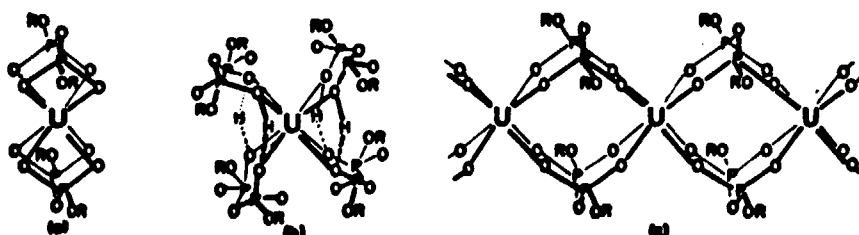


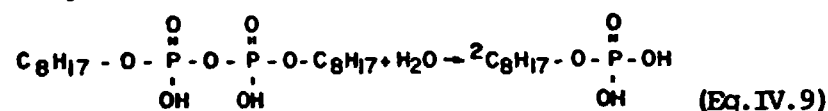
FIGURA IV.1 - Complexação de U(IV) pelo OPPA

A configuração geométrica dos complexos U(IV) possibilita a formação de uma estrutura bastante estável entre U(IV)-OPPA, possivelmente devido à formação de pontes de hidrogênio entre os grupos alquilpirofosfóricos situados no mesmo hemisfério do complexo (Fig. IV.1b). Com o íon urânio ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) é improvável que isso ocorra visto que a sua

configuração geométrica é do tipo plana quadrática ou, mais provavelmente, tetraédrica e os grupos alquilfosfóricos estariam situados em posições opostas, impedindo a estabilização do complexo pela não formação das pontes de hidrogênio.

Conforme visto anteriormente, uma grande desvantagem dos ésteres do ácido alquilpirofosfórico, para extração de urânio, é sua pequena estabilidade, sofrendo facilmente hidrólise aos ésteres orto, cujo coeficiente de extração é menor.

A seguinte reação de hidrólise se verifica:



A taxa de hidrólise é muito alta a elevadas temperaturas (70°C) e também pela presença de HF, quando usado na re-extração.

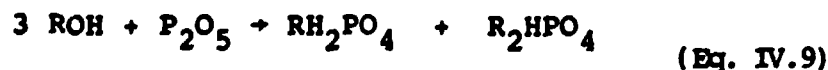
Pesquisas feitas<sup>(11)</sup> indicam que o grau de hidrólise do OPPA pode ser reduzido pela adição de agentes estabilizantes como TBP (fosfato de tributila), TOPO (óxido de trioctilfosfina) ou octanol, embora com TBP ocorra um efeito anti-sinergístico<sup>(11,18)</sup> que resulta na redução do coeficiente de extração.

### 3.3.2. Estudo das Variáveis do Processo de Fabricação do OPPA

#### 3.3.2.1. Efeito da Razão Molar ROH/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

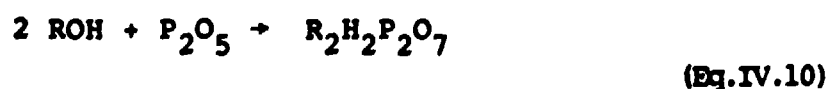
A variação da razão molar ROH/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a uma concentração constante do éster, tem o efeito de aumentar o nível de extração de urânio com o aumento da razão molar de, no máximo, até 2. Além desse máximo há um decréscimo constante.<sup>(12)</sup>

A razão ROH/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> determina a natureza do produto. Assim, uma razão molar de 3:1 produz aproximadamente as mesmas quantidades de ácido mono- e di-alquilortofosfórico de acordo com a reação:



Variando a razão molar de 4:1 a 2:1 o produto obtido pode variar de 70 a 35% em dialquil.<sup>(15)</sup>

Se uma razão molar de 2:1 é usada o ácido di-alquilpirofosfórico é formado:



### 3.3.2.2. Efeito da Umidade

A umidade presente durante a preparação do éster afeta a eficiência do mesmo como extratante de urânio.

Estudos realizados<sup>(16)</sup> indicam que ocorre um rápido de crêscimo na recuperação de urânio à medida que o pentóxido de fósforo em querosene fica exposto ao ar. Isto é devido à umidade absorvida do ar e à umidade presente no álcool, querosene e  $P_2O_5$ .

### 3.3.2.3. Efeito da Temperatura

Os ésteres primários e secundários sofrem decomposição a temperaturas elevadas.<sup>(17)</sup>

Quando a temperatura durante a preparação excede cerca de 60°C, a massa em reação aparentemente polimeriza e um material imiscível se separa do querosene.<sup>(12)</sup>

Em soluções de OPPA aquecidas a 70°C ocorre o aparecimento de uma fase viscosa que se separa do querosene. Com estas soluções há uma queda considerável no coeficiente de extração.<sup>(15)</sup>

A temperatura durante a preparação do OPPA deve, portanto, ser mantida em certos limites (não excedendo 60°C) e o extratante deve ser resfriado logo após a preparação e guardado numa temperatura tão baixa quanto possível.

### 3.3.2.4. Variação da Ordem de Adição dos Reagentes

Variações na extração de urânio são observadas pelo uso de ésteres preparados por diferentes métodos de adição dos reagentes, em sistemas abertos.

Estudos feitos<sup>(12,16,20)</sup> indicam que, a adição do álcool ao querosene seguida do  $P_2O_5$ , ou a adição simultânea de álcool e  $P_2O_5$ , produz um extratante superior (em termos de extração de urânio) àquele obtido pela adição inicial de  $P_2O_5$  ao querosene seguido, então, do álcool.

Contudo, Ellis<sup>(15)</sup> e Long<sup>(10)</sup> observaram que melhores resultados são obtidos preparando-se uma suspensão de  $P_2O_5$  em querosene.

Em sistemas anidros não se verificam diferenças variando-se a ordem de adição dos reagentes.<sup>(16)</sup>

### 3.3.2.5. Escolha do Diluente

A escolha do diluente para o extratante é baseada nas seguintes considerações:

- solubilidade do éster no diluente;
- viscosidade;
- ponto de fulgor;
- volatilidade;
- toxicidade;
- preço;
- disponibilidade;
- seu efeito sobre a extração de urânio.

Os solventes que possuem características adequadas são encontrados entre os derivados do petróleo.

Querosene e frações de óleo combustível são considerados os mais satisfatórios.<sup>(10,11,12)</sup>

### 3.3.3. Fatores que Influenciam a Extração de Urânio do Ácido Fosfórico

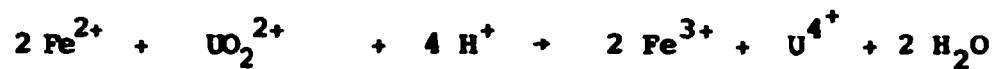
#### 3.3.3.1. Estado de Oxidação de Urânio

Há evidência de que os íons de maior carga positiva são preferencialmente extraídos pelo solvente. Portanto, a extração de urânio é grandemente aumentada pela redução dos íons  $UO_2^{2+}$  a  $U^{4+}$ .

Ferro, que é o principal contaminante, é também reduzido de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$ .

Isto reduz a quantidade de ferro extraído pois no estado  $Fe^{2+}$ , ele é fracamente extraído pelo OPPA.

As equações que se seguem mostram as reações que ocorrem na redução:



(Eq. IV.12)

Ferro metálico é adicionado ao ácido e dissolve-se formando íons ferrosos e promovendo a redução dos íons férricos.

Os íons  $Fe^{2+}$  reduzem, então, os íons uranilos  $UO_2^{2+}$ , formando  $U^{4+}$ .

#### 3.3.3.2. Concentração de Fósforo no Ácido

O coeficiente de extração de urânio pelo solvente orgânico OPA (ácido octil ortofosfórico) é afetado de modo adverso pelo aumento da concentração de fósforo. O OPA, um produto de hidrólise do OPPA, tem um poder extrativo cerca de 10 vezes menor.

O coeficiente varia com o inverso da quarta potência da concentração de fósforo<sup>(10)</sup>. Com OPPA, o efeito observado é menor.

No circuito para manufatura de fertilizantes, o ácido fosfórico via úmida produzido ( $\approx 29\%$  peso  $P_2O_5$ ) é submetido a uma etapa de evaporação, tendo em vista sua concentração para teor de  $P_2O_5 \approx 54\%$  peso. A introdução da etapa de extração por solventes deve ocorrer antes da concentração do ácido.

#### 3.3.3.3. Temperatura

A extração de urânio decresce com o aumento da temperatura de trabalho. (10,15,18)

A magnitude do efeito temperatura é função do tempo de contato do ácido e extratante a elevadas temperaturas. O efeito parece ocorrer devido, pelo menos em parte, à degradação do extratante.

Ellis<sup>(18)</sup> observou que, quando uma solução de OPPA em querosene foi contactada com o ácido por 2 horas a 70°C e então resfriada, o valor do coeficiente de extração foi 300 vezes menor que o obtido com OPPA recém-preparado e o mesmo ácido, contactados a temperatura ambiente.

#### 3.3.3.4. Presença de Fluoretos

A presença de fluoretos não complexados diminui a extração de urânio pelo OPPA. (19)

Este efeito provavelmente é devido à hidrólise do OPPA pelo HF, formando o ácido octil ortofosfórico (OPA) que possui menor poder extrativo.

Isto pode ser evitado pela adição de pequena quantidade de sílica que complexa os fluoretos e assim aumenta o coeficiente de extração de urânio.

#### 3.3.3.5. Fatores Físicos

Qualquer grau de extração desejado pode ser obtido pelo ajuste adequado das condições operacionais como concentração de OPPA no solvente, taxa de alimentação solvente/ácido e o número de estágios usados na extração.

Aumentando quaisquer destes fatores aumenta-se a extração.

### 3.3.4. Re-extração de Urânio do Solvente Carregado

Na etapa de extração, o urânio se fixa fortemente ao extratante e, para recuperá-lo, será necessário destruir essa união, empregando condições drásticas na etapa de re-extração.

No processo em estudo utilizam-se dois ciclos de extração. A seguir descreve-se a re-extração de urânio do solvente para cada ciclo.

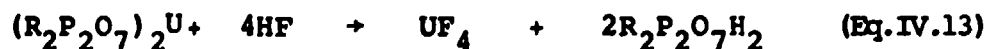
#### 3.3.4.1. Primeiro Ciclo

Há duas possibilidades principais de recuperação de urânio do OPPA: precipitação com HF e re-extração oxidante com  $H_3PO_4$ .

##### 3.3.4.1.A. Re-extração com HF

O urânio pode ser precipitado<sup>(10,15)</sup> quase quantitativamente do extrato orgânico contactando-o com uma solução de HF contendo cerca de 1 - 1,5 g HF/g  $U_3O_8$ . Cerca de 99% do urânio pode ser precipitado usando HF 48%.

A reação aparente é:



(parcialmente hidrolizado a  $RPO_4H_2$ )

As soluções de OPPA são rapidamente hidrolizadas pelo HF. O tempo de contato com o ácido deve, pois, ser o menor possível (não superior a 15 segundos na reação de precipitação) e o extratante deve ser re-utilizado

logo após a precipitação.

A concentração do HF deve ser adequada<sup>(15)</sup> tendo - se em vista a deterioração do solvente (muito acentuada com soluções de HF 60%), a formação de emulsões ( uma emulsão estável se forma, na fase aquosa, com soluções de HF abaixo de 20%) e a solubilidade do urânio na fase aquosa ( a máxima solubilidade ocorre com o uso de solução HF 35%).

A deterioração do solvente pode ser diminuída decrescendo a concentração do HF. Porém, obtém-se os seguintes efeitos:

- aumento da tendência de formar emulsões;
- mudança na estrutura cristalina do  $UF_4$ , tornando-o fino;
- decréscimo na taxa de decantação dos sólidos.

A acidez do ácido de precipitação deve, então, ser mantida. Isto pode ser contornado<sup>(16)</sup> pelo uso de uma solução mista<sup>(21)</sup> com  $H_2SO_4$  (20 a 25%) e HF (15 a 20%).

A obtenção de concentrados de urânio sólidos ( $UF_4$ ), produzidos em um único estágio, sendo possível a sua purificação em pequenas refinarias, é muito atrativa. Contudo, a corrosão existente na fábrica de ácido fosfórico (devido à alta concentração de  $H_3PO_4$ ) se acentua pelo uso de soluções de HF na etapa de re-extração.

#### 3.3.4.1.B. Re-extração Oxidativa com $H_3PO_4$

Outra possibilidade para extrair urânio é inverter o sentido da reação de extração (Eq.IV.8). Isto equivale a empregar ácidos fortes e reagentes que façam desaparecer do meio o íon  $U^{+4}$  re-extraído. Desta forma, a reação citada se deslocará para a esquerda (sentido de re-extração).



Por esse processo, deve-se empregar condições de acidez e complexação superiores às de extração.

Isto é feito pelo emprego de um ácido fosfórico mais concentrado do que aquele usado na extração, e pela oxidação do íon  $U^{4+}$  a  $UO_2^{2+}$ , adicionando ao meio um agente oxidante adequado. Neste estado de valência do urânio (+6) destroi-se a ligação urânio - OPPA, pois o mesmo extrai  $U^{4+}$ .

A combinação dessas duas possibilidades ( $H_3PO_4$  + oxidante) é empregada por Hurst<sup>(22)</sup> nos processos em que utiliza o OPAP como extratante.

Adalid<sup>(23)</sup> verificou que o urânio pode ser re-extraído do solvente DDPA (ácido dodecil pirofosfórico), o qual extrai  $U^{4+}$  similarmente ao OPPA, por meio de um ácido fosfórico com 54%  $P_2O_5$  em condições oxidantes.

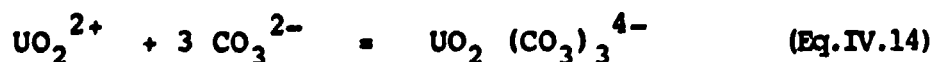
Por este processo, obtém-se extratos aquosos muito mais concentrados em urânio do que na solução inicial, porém, contendo elevados teores de Fe e  $P_2O_5$ . A precipitação direta de urânio deste meio, pelo uso de amônia, produz um concentrado muito pobre em  $U_3O_8$ , com grande predomínio de  $P_2O_5$  e hidróxido de Fe. É preferível, então, empregar um segundo ciclo de extração para se obter um re-extrato aquoso muito mais puro em urânio.

O agente de extração, nesse segundo ciclo, é a mistura sinérgica  $D_2EHPA - TOPO$ . A re-extração é feita com soluções de carbonato e está descrita no item 3.3.4.2.

#### 3.3.4.2. Segundo Ciclo. Re-extração com $(NH_4)_2CO_3$

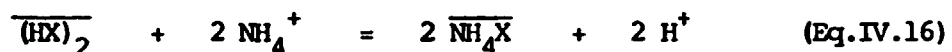
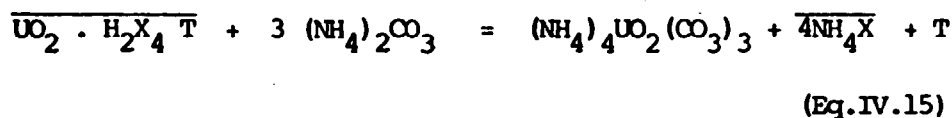
A re-extração de urânio do solvente,  $D_2EHPA-TOPO$  usado no segundo ciclo, é feita por meio de soluções de carbonato de amônio.

Na reação forma-se o seguinte complexo:



O tricarbonato de uranila tem uma constante de formação de  $10^{18}$ .

A re-extração de um extrato orgânico contendo  $D_2EHPA$  (HX) e TOPO (T) pode ser representada pelas seguintes equações:



As espécies marcadas com traço estão na fase orgânica. A reação (IV.15) corresponde à formação do complexo de uranilo e a (IV.16) refere-se à neutralização do  $D_2EHPA$ , não combinado com urânio.

Dependendo das condições de re-extração, o complexo tricarbonato de uranil e amônio (TUA), pode estar em solução ou precipitado.<sup>(6)</sup>

As variáveis que afetam a solubilização ou precipitação de urânio são fundamentalmente as concentrações de urânio e carbonato.

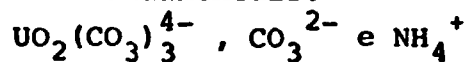
Durante a re-extração, forma-se o sal de amônio do  $D_2EHPA$  correspondente a  $NH_4X$ , com forte caráter iônico e hidrófilo. Tende a separar-se da fase orgânica como uma terceira fase, o que é evitado pela atuação do TOPO como modificador.

Esse sal de amônio está solvatado pela água e deve sofrer um tratamento para captar a água e a amônia contida na fase orgânica antes de retornar à etapa de extração.

Essa regeneração do solvente é feita com qualquer ácido mineral e obtém-se uma solução de sal de amônio.

### 3.3.5. Precipitação de Urânio dos Extratos Aquosos Formados pelo TUA.

Os extratos aquosos obtidos por re-extração com carbonato de amônio diluído, têm os seguintes componentes fundamentais:



Para precipitar o urânio destes extratos pode-se seguir os seguintes caminhos:

- a) Evaporação para eliminar  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  e precipitar urânio como tricarbonato de uranil e amônio (TUA);
- b) Destruição do complexo carbônico com um ácido, com desprendimento de  $\text{CO}_2$  e posterior precipitação de urânio com amônia em forma de diuranato de amônio (DUA);
- c) Evaporação parcial de  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ , acidulação para desprender o  $\text{CO}_2$  residual e precipitação de urânio com amônia na forma de DUA;
- d) Destruição do complexo carbônico com um ácido em pH 2, com remoção de  $\text{CO}_2$  e precipitação de urânio com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em pH na faixa de 2,5 a 4,5, como peróxido de uranila;

A escolha de um destes caminhos dependerá da facilidade de manipulação e economia do mesmo.

Em qualquer caso, uma vez precipitado o urânio, filtra-se o sólido, seca-se e calcina-se para obtenção de um concentrado sólido rico em  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

### 3.4. Desenvolvimentos Recentes

Atualmente a Gardinier, localizada em East Tampa, Flórida, EUA é a única fábrica que recupera urânio do ácido fosfórico com o solvente OPPA, em escala

industrial.

Baseada no antigo processo OPPA desenvolvido pela Dow Chemical em 1950, a nova instalação opera com sucesso desde Abril de 1979, processando 500.000 t  $P_2O_5$ /ano e recuperando cerca de 193-204 t U/ano. Aperfeiçoamentos sobre o processo original envolvem o pré-tratamento do ácido com as etapas de resfriamento, redução, clarificação para remoção de sólidos e filtração para completa limpeza do ácido, e a substituição dos misturadores-centrífugas por misturadores-decantadores.

Embora o éster do ácido octilpirofosfórico seja utilizado nessa fábrica, vários estudos envolvendo outros ácidos alquilpirofosfóricos estão sendo feitos. Foi sugerido<sup>(11)</sup> por exemplo, que os ésteres de cadeia  $C_8$  e  $C_9$  com diferentes ramificações, devem ser mais estáveis e menos viscosos do que o pirofosfato usado originariamente.

Soluções re-extratantes alternativas para o HF tem sido pesquisadas como  $NH_4F$  e ácido oxálico. Adalid<sup>(23)</sup> afirma que o OPPA carregado pode ser re-extraído com  $Na_2CO_3$ , embora as concentrações da solução resultante sejam baixas.

Na França, Minimet Recherche estudou vários extratantes incluindo os ácidos di-hexil e dioctil pirofosfóricos. Nesses estudos foi verificada a possibilidade de re-extração do OPPA carregado pelo uso de amônia e sob condições oxidantes ( $H_2O_2$ ). O urânio é então recuperado sob forma de diuranato de amônio. Esse processo<sup>(24)</sup> está atualmente sendo examinado em uma pequena planta piloto (10 l/h) em COFAZ, Le Havre.

Tunick et alii<sup>(25)</sup> desenvolveram um processo de recuperação de urânio do ácido fosfórico usando como

extratante uma solução orgânica contendo uma mistura de compostos organo-fosforados produzidos a partir de ácido carboxílico e  $PCl_3$  na presença de água. Os compostos organo-fosforados geralmente incluem um ácido alcano - 1,1,2 - trifosfônico ou um ácido 1-hidroxi - 1,1 -alcano difosfônico, que diferem dos extratantes usuais por conterem uma ligação carbono-fósforo.

O coeficiente de extração com esses extratantes é alto, mesmo quando o ácido fosfórico é concentrado (10M ou maior) ou quando a extração é feita a elevadas temperaturas, como 60°C. O urânio pode encontrar-se tanto no estado tetravalente como no hexavalente, embora os coeficientes de extração sejam maiores com  $U^{4+}$ . A recuperação de urânio do solvente é feita por precipitação com HF.

Aperfeiçoamentos do processo OPAP têm sido feitas por Tsai et alii<sup>(26)</sup> que incluem o ajuste adequado da razão molar DOPAP/MOPAP pelo método  $CH_3OH-H_2O$  e o uso de misturador-decantador especialmente construído, composto de uma membrana de troca iônica. Redução-oxidação de urânio é feita eletroliticamente. A membrana separa o equipamento em duas células: uma para redução - extração e a outra para oxidação-re-extração.

A re-extração é feita com ácido 52%  $P_2O_5$ . Tsai observou que o ajuste do solvente leva a uma separação de fases mais rápida e não ocorre precipitação. O processo permite uma alta recuperação de urânio e a obtenção de um ácido não contaminado pelo ferro.

Hurst e Posey<sup>(27)</sup> estudaram o processo DEHPA -TOPO objetivando aumentar a eficiência do mesmo, a fim de minimizar os custos de recuperação de urânio e assim aumentar o potencial de comercialização do produto.

A área do processo mais promissora, onde uma redu

ção de custos significativa torna-se possível, é a remoção do oxigênio dissolvido no extrato orgânico antes da etapa de re-extração redutiva. Isso pode levar a uma re-extração mais eficiente, menor tamanho das unidades e minimizar os problemas de contaminação pelo ferro.

Um dos problemas associados com o processo desenvolvido pelo ORNL é a contaminação metálica resultante da co-extração e co-precipitação de metais como ferro, presentes no ácido original.

Para aplicações nucleares altas concentrações de ferro são intoleráveis.

A fim de evitar a contaminação pelo ferro Sundar<sup>(28)</sup> sugere re-extrair o urânio, no segundo ciclo, com uma solução diluída de carbonato de amônio, contendo íons sulfeto. Nessas condições, o complexo TUA permanece solúvel e o ferro precipita como sulfeto de ferro. Após filtração, o complexo TUA é tratado com quantidades adicionais de amônia e dióxido de carbono para aumentar a concentração de carbonato de amônio em um nível no qual o TUA precipita-se. Esse produto é então lavado e calcinado de modo usual.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. TENNESSEE VALLEY AUTHORITY. Extraction of uranium from phosphate rock and phosphoric acid; a comprehensive bibliography of reports, articles and patents. Muscle, Shoals, Alabama, /s.d./ (TVA Bibliography no. 1281) apud (11).
2. DASHER, J. et alii. Removal of uranium from phosphoric acid with monazite. Cambridge, Mass., Massachusetts Institute of Technology, 1950 (MITG 235) apud (11).
3. STOLTZ JR., E.M. Recovery of uranium from phosphate ores. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY. 2., Geneva, 1-13 Sept. 1958. Proceedings... Geneva, United Nations, 1958. p. 234-9.
4. UNITED STATES PATENT No. 4,180,545. Extraction of uranium from wet process phosphoric acid produced from uraniferous phosphate rock. 1979 apud (11).
5. UNITED STATES PATENT No. 3,880, 980. Recovery of uranium from HCl digested phosphate rock solution. 1975 apud (11)
6. VEGA, J.M.R. Estudio de la recuperación de uranio de ácido fosfórico. Madrid, Universidad de Madrid, 1971 ( Tesis doctoral, Universidad de Madrid).
7. SIEKIERSKI, S. & TAUBE, M. General remarks on synergic effects in the extraction of uranium and plutonium compounds. Nukleonika, 6 (7/8): 489 - 501, 1961.
8. KOULOHERIS, A.P. Uranium recovery from phosphoric acid (a process engineering review). Paper read before the Fertiliser Society of London on the 13 th Dec. 1979. London , The Fertiliser Society /s.d./ (The Fertiliser Society Proceedings, 187).

9. ARNOLD, W.D. et alii. Progress report on uranium recovery from wet-process phosphoric acid with octylphenyl acid phosphate. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1980. (ORNL/TM-7182).
10. LONG, R.S. et alii. Recovery of uranium from phosphates by solvent extraction. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, Geneva, 8-20 Aug. 1955. Proceedings.... New York, United Nations, 1956. V.8, p. 77-80.
11. DERRY, R. The recovery of uranium from phosphatic sources in relation to the E.E.C. Brussels, Commission of the European Communities, 1981. (EUR.7324).
12. HEIDT, H.M. et alii, Uranium extratants; preparation and use in phosphate system. Chicago, International Minerals and Chemical Corporation, 1954. (RMO-2030).
13. CHERBULIEZ, E. & WENIGER, H. Sur la réaction entre anhydride de phosphorique et alcools. Helv. Chim. Acta, 28: 1584-91, 1945.
14. ZANGEN, M. The composition of OPPA. J. Inorg. Nucl. Chem. 16 : 165-6, 1960.
15. ELLIS, D.A. The recovery of uranium from industrial phosphoric acids by solvent extraction. Pittsburg, Dow Chemical Corporation, 1952 (DCW-81).
16. HEIDT, H.M. et alii. Uranium recovery; wet process liquors from phosphate rock. Chicago, International Minerals and Chemical Corporation, 1955. (RMO-2042)
17. KOSOLAPOFF, G.M. Organo phosphorus compounds. New York, John Wiley, 1950.
18. AWWAL, M.A. Recuperação do urânio do ácido fosfórico; extração por solventes. Belo Horizonte, Nuclebrás, 1978. (NUCLEBRÁS-DRM).



19. ARNOLD, W.D. et alii. Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid with octylphenyl acid phosphate. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21 (2) : 301-8, 1982.
20. HABASHI, F. Die Vorgänge bei der Gewinnung von Uran aus Phosphorsäure. J. Inorg. Nucl. Chem., 13 : 125-37, 1960.
21. GREEK, B.F. et alii. Uranium recovery from wet process phosphoric acid. Ind. Eng. Chem., 49 (4) : 628 - 38, 1957.
22. HURST, F.J. & CROUSE, D.J. Recovery of uranium from wet process phosphoric acid by extraction with octylphenyl-phosphoric acid. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 13 (3) : 285 - 91, 1974.
23. HADALID, J.M.A. Iniciación al estudio de la recuperación del uranium del ácido fosfórico. México, Universidad de Vera Cruz, 1974. (Professional paper).
24. UNITED KINGDOM PATENT No. 2013643 A. Process for the recovery of uranium contained in phosphate solutions. 15 Aug. 1979 apud (11).
25. UNITED STATES PATENT No. 4, 316,877. Extraction of uranium values from phosphoric acid. Feb. 23, 1982.
26. TSAI et alii. Improvement of the OPAP uranium recovery process from phosphoric acid. Min. Eng.: 1201-5, Aug. 1983.
27. HURST, F.J. & POSEY, F.A. Uranium from  $H_3PO_4$ ; a decade of change and its meaning for the future. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, New Orleans, Nov. 8-12, 1981. Proceedings... New York, NY , American Institute of Chemical Engineers, s. d.
28. UNITED STATES PATENT No. 4,302,427. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid. Nov. 24, 1981.

29. UNITED STATES PATENT No. 4,002,716. Jan. 1977 apud (28).
30. HADDLELAND, G.E. Uranium recovery from wet process phosphoric acid. In: STANFORD RESEARCH INTITUTE. Process economic program. Menlo Park, California, 1976. p. 45-61
31. BURKIN, A.R. Extractive metallurgy of uranium. In:—Topics in non-ferrous extractive metallurgy. Oxford, Blackwell Scientific Publications for the Society of Chemical Industry, 1980. p. 70-103.
32. KOULOHERIS, A.P. Uranium from phosphoric acid. Chem.Eng., 87 (16): 82-4, Aug. 11, 1980.
33. BUNUS, F.T. et alli, Synergic extraction of uranium from phosphate solutions with di- (2 ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide. J. Inorg. Nucl.Chem., 40: 117 - 121, 1978.
34. BAES JR., C.F.; ZINGARO, R.A. & COLEMAN, C.F. J. Phys. Chem. , 62 : 129, 1958 apud (33).
35. CHERNYAEV, I.I. Complex compounds of uranium. Jerusalém , Israel Program for Scientific Translations, 1966.
36. GRDENIC, D. & KORPAR, B. The complexing of tetravalent uranium with dialkylpyrophosphoric acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 12 : 149 - 153, 1959.

## CAPÍTULO V

TÉCNICAS, REAGENTES, MÉTODOS DE ANÁLISE

A parte experimental do trabalho foi dividida em duas etapas principais: testes descontínuos e teste contínuo. Os testes descontínuos compreenderam um estudo inicial do solvente OPPA, testes de extração e re-extração de urânio e avaliação da deterioração do solvente.

Determinadas as condições mais adequadas ao teste contínuo, este foi realizado na bateria de misturadores-decantadores. Para o segundo ciclo de extração, onde se emprega a mistura  $D_2$ EMPA-TOPO, baseou-se na experiência<sup>(1)</sup> adquirida pela DIPRS/DETM - Nuclebrás, tendo já estabelecidas as condições apropriadas ao teste contínuo.

Em todos os testes, a não ser quando mencionado, usaram-se como fase aquosa, lixívias provenientes do minério de Itataia. Para comparação do poder de extração, a níveis ou variáveis distintos, os resultados foram expressos, normalmente, como coeficiente de extração,  $E_a^0$ . Algumas vezes, objetivando facilitar a interpretação dos resultados, estes foram expressos em percentagem de urânio extraído ou re-extraído.

## 1. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Todas as soluções padrões, solventes orgânicos, solução aquosa de urânio e ácidos foram preparados por pesagens e medidas volumétricas diretas.

A determinação dos coeficientes de extração foi feita em colunas de extração, conforme mostra a FIGURA V.1. As principais características do equipamento são:

- . Composto de quatro cilindros com hélices para agitação mecânica, situadas na parte superior;

- . A parte inferior é provida de torneiras para descarga;
- . Temperatura do sistema controlada por meio de banho termostático, provido de bomba de circulação.

Os experimentos consistiram em carregar os cilindros com volumes determinados de fase aquosa e orgânica. Após agitação, durante um tempo estipulado para alcançar o equilíbrio, separavam-se as fases e tomavam-se amostras de fase orgânica e aquosa para análise.

A redução do urânio presente no ácido fosfórico foi feita a 45 °C por meio de Fe metálico (Merck).

O ácido octilpirofosfórico foi preparado conforme exposto no item VI.1.6.



FIGURA V.1 - Instalação Usada nos Testes Descontínuos

## 2. REAGENTES

Os reagentes químicos usados no preparo de soluções sintéticas de ácido fosfórico e demais soluções usadas no estudo do extratante OPPA foram todos de grau analítico.

Citam-se os mais importantes:

- .  $H_3PO_4$
- .  $U_3O_8$  de pureza nuclear
- .  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$
- .  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
- .  $H_2SO_4$
- . CaO
- . NaOH

Todos fabricados pela Merck. Usou-se também:

- .  $P_2O_5$  (Queel Indústrias Químicas S.A.)
- . HF (Reagen)
- .  $(NH_4)_2CO_3$  (Baker)

No preparo das soluções orgânicas usou-se como diluente o MCE, querosene com baixo teor de aromáticos fornecido pela Shell. O extratante  $D_2EHPA$  e o modificador TOPO usados no segundo ciclo foram fabricados pela Hoechst A.G. Usou-se também TBP como modificador, da Riedel-de Haën.

O oxidante usado foi  $H_2O_2$  57 % (P/P) fornecido pela Peróxidos do Brasil.

As especificações desses produtos podem ser encontradas no Apêndice.

O ácido fosfórico via úmida, contendo cerca de 28%  $P_2O_5$ , foi obtido a partir da lixiviação do minério de Itataia processado em escala piloto na Divisão de Processos do CDTN-Nucle

brás.

O  $H_3PO_4$  refinado usado na re-extração do primeiro ciclo foi obtido em processo contínuo de extração da lixívia de Itataia, feito na referida Divisão. A composição média desse refinado encontra-se no Apêndice (TABELA A.6).

### 3. EQUIPAMENTO

- Para os testes descontínuos, usaram-se colunas de extração , conforme descrito anteriormente;
- Titulador automático Titroprint modelo E 475, acoplado a um dosador modelo E 535, fabricados pela Metrohm Herisau, Suíça;
- Medidor de potencial e pH, modelo E 603, fabricado pela Metrohm Herisau, Suíça;
- Manta aquecedora, cronômetros, agitadores elétricos e magnéticos;
- Termômetros, funis de separação, balões volumétricos, provetas, buretas, pipeta micrométrica e pipeta automática e demais vidrarias comuns em laboratórios químicos;
- Para o teste contínuo foi montada uma bateria de misturadores-decantadores, construída em acrílico, cuja fotografia encontra-se na FIGURA V.2.

Cada misturador está associado a um decantador constituindo um estágio. A dispersão flui do misturador, pela parte superior do mesmo, e cai para uma pequena divisão que possui uma abertura inferior para o decantador, onde ocorre a separação das fases.

A fase orgânica flui por gravidade, pela parte superior do decantador, para um compartimento, de onde é succionado, para o estágio seguinte.

A fase aquosa sai por uma abertura na parte inferior do de-

cantador e flui para o misturador do estágio anterior, em contra-corrente com a fase orgânica. A agitação nos misturadores é feita através de hélices acionadas por um motor elétrico de velocidade variável.

A alimentação do sistema é realizada por intermédio de bombas que fornecem vazões constantes. As células são providas de camisas para aquecimento, por onde circula água quente. A temperatura desejada é regulada pela vazão da água e medida por meio de termopares.

Para a realização do teste foram montados 4 estágios de extração e 6 de re-extração, no primeiro ciclo; 6 estágios de extração, 3 de lavagem, 2 de re-extração e 1 de regeneração, no segundo ciclo.

A capacidade dos misturadores e decantadores, e o fluxograma do processo encontram-se no Apêndice.

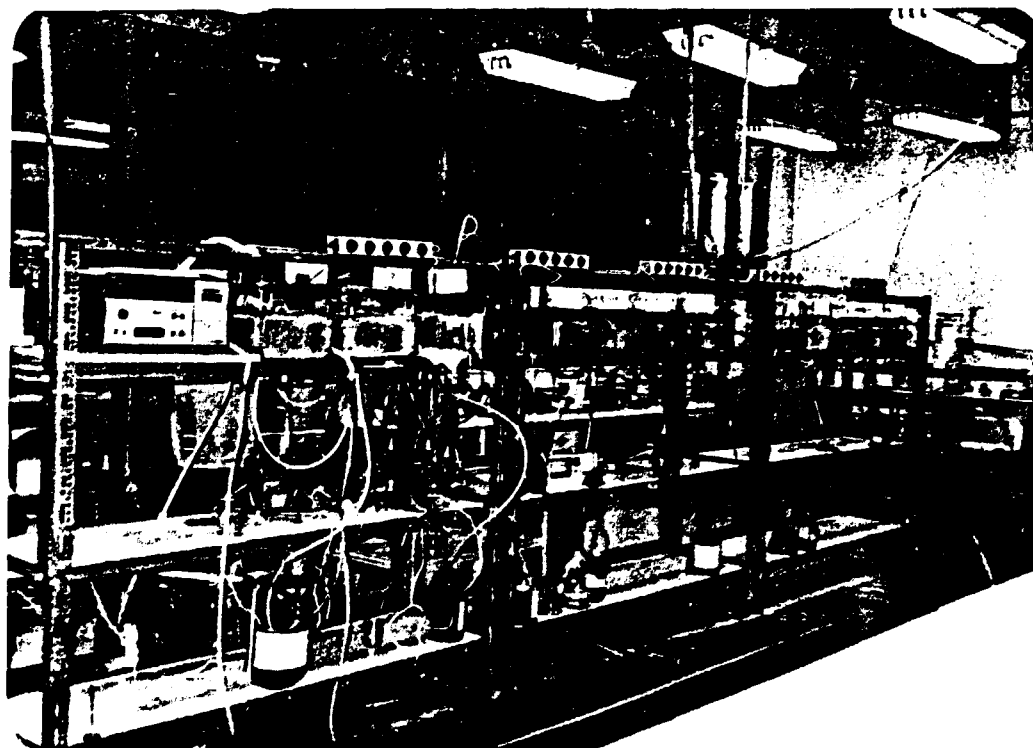


FIGURA V.2 - Bateria de Misturadores-Decantadores usada no Teste Contínuo

#### 4. MÉTODOS ANALÍTICOS

Grande parte das análises foi realizada no laboratório de via úmida da Divisão de Processos do CDTN-Nuclebrás em Belo Horizonte, segundo técnicas normalizadas, amplamente divulgadas na literatura, pelo que, não serão descritas nesse trabalho.

Outras foram feitas nos laboratórios das Divisões de Química e Estudos Minerais da referida empresa, segundo técnicas de análise instrumental, citadas a seguir.

- Neutrons retardados, para análise de urânio. A precisão é de 5% e o limite de detecção, em rotina, de 1 ppm.
- Fluorimetria, utilizada para dosagem de urânio no refinado aquoso, durante o teste contínuo. A precisão é da ordem de 5% e o limite de detecção 0,001 µg.
- Neutron ativação, para tório e terras raras. A precisão é de 5-10% e limite de detecção, em rotina, situado na faixa de fração de micrograma.
- Absorção atômica, para determinação de micro-quantidades de cátions. A precisão do método varia de 1 a 10%.
- Fluorescência de raios-X, para a identificação de elementos presentes nas amostras.



**BIBLIOGRAFIA CONSULTADA**

- (1) DUARTE NETO, J. et alii. Processos alternativos para recuperação de urânio do ácido fosfórico de Itataia. Belo Horizonte, Nuclebrás, 1983. (NUCLEBRÁS-DETM-DIPRS-016/83).

CAPÍTULO VI  
ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DO OPPA

Como mencionado no item IV.3.3.1, o extratante de urânio usado neste trabalho, é preparado em laboratório a partir de materiais simples. O produto da reação é uma mistura de compostos orgânicos da qual o componente de interesse é o ácido dioctilpirofosfórico. Com o objetivo de determinar a composição da mistura e concentração do OPPA, foram feitas tentativas de análises por cromatografia de papel e titulação potenciométrica, que serão descritas a seguir.

Um estudo do método de preparo do OPPA também foi feito variando-se as condições da reação, tais como ordem de adição dos reagentes, uso de diluente, controle da umidade e temperatura, objetivando otimizar o processo de produção do OPPA.

1. MÉTODO DE PREPARO DO SOLVENTE

Inicialmente o OPPA foi preparado adicionando-se 2 -octanol comercial a uma suspensão de  $P_2O_5$  em querosene, lentamente e com agitação constante. A temperatura da reação era controlada de modo a não exceder 60°C. Foi usada relação molar ROH/ $P_2O_5$  de 2:1.

Obteve-se uma concentração de 29,66% de OPPA ( determinada pelo rendimento volumétrico - ver item 4 deste capítulo ) e um resíduo de  $P_2O_5$  de cerca de 6% (P/P). Para melhorar o rendimento da reação e obter um produto de melhor qualidade foram testadas algumas modificações com os seguintes resultados:

1.1. Uso de 2-octanol P.A.

Foi usada a mesma técnica de preparo descrita no item 1, mas com álcool P.A. ao invés do comercial.

Observou-se que o uso de álcool P.A. levou a rendimentos bem inferiores, pois cerca de 42,8 % de  $P_2O_5$  não reagiram. A concentração do OPPA produzido foi de apenas 11,5% v/v.

#### 1.2. Variação na Ordem de Adição dos Reagentes

Adicionando-se a suspensão de  $P_2O_5$  ao álcool rapidamente e com agitação, observa-se que o  $P_2O_5$  fica aderido nas paredes do bequer, ocorrendo perdas do mesmo na transferência para o bequer de reação. Não houve formação significativa de OPPA.

#### 1.3. Adição de Solução de Álcool em Querosene

Diluindo - se o álcool em querosene, com o objetivo de evitar um grande aumento na temperatura de reação, antes da sua adição à suspensão de  $P_2O_5$  em querosene, não levou à produção de OPPA. O  $P_2O_5$  não reagiu, formando um agregado de cor rosa.

#### 1.4. Remoção da Umidade do $P_2O_5$

O  $P_2O_5$  foi secado na estufa a 110°C, resfriado e mantido sob vácuo no dessecador. Apesar de haver incorporação de umidade no  $P_2O_5$  quando de seu uso, a sua prévia secagem levou a um aumento no rendimento da reação. Para maior eficiência e melhor qualidade do produto formado, é importante que a reação seja feita em sistema fechado onde toda umidade tenha sido removida, inclusive a do álcool e do querosene.

#### 1.5. Preparo de OPPA na Ausência de Diluente

A técnica utilizada foi secagem do  $P_2O_5$  na estufa a 110°C por 24hs. Aquecimento do 2-octanol a 45°C seguido da adição do  $P_2O_5$  puro com 10% de excesso sobre a quan

tidade estequiométrica. A temperatura foi controlada, não excedendo 60°C. Observou-se que o produto formado é muito viscoso e, como a adição de  $P_2O_5$  não pode ser rápida, ele absorve água, prejudicando a reação.

Com relação à extração de urânio esta preparação leva a coeficientes de extração inferiores ao método onde se usa querosene para formar a suspensão de  $P_2O_5$ , como pode ser visto na TABELA A.8, encontrada no Apêndice.

#### 1.6. Técnica Usada no Preparo do OPPA

Todas as preparações posteriores de OPPA foram feitas da seguinte maneira:

- O  $P_2O_5$  foi secado na estufa a 110°C e guardado no dessecador sob vácuo;
- Uma suspensão de 150g  $P_2O_5/l$  em querosene foi aquecida a 45°C;
- Adicionou-se lentamente à suspensão, 2 - octanol na proporção ROH/ $P_2O_5$  de 2:1, com agitação constante da mistura em reação;
- Temperatura de reação foi controlada em  $50 \pm 1$  °C ;
- Em seguida, o OPPA foi filtrado, determinou-se o volume produzido e guardou-se o solvente em frasco escuro a 10 °C.

#### 2. SEPARAÇÃO DE OPPA POR CROMATOGRAFIA DE PAPEL

O objetivo dessa separação cromatográfica do OPPA foi verificar o nº de componentes presentes na mistura e identificá-los. O método usado foi baseado no trabalho de Zangen<sup>(1)</sup>. A análise dos  $R_f$  (coeficiente de partição) obtidos foi feita por comparação com os resultados obtidos no referido trabalho.

## 2.1. Método

Em uma tira de papel cromatográfico (Whatman 1) de dimensões 40 cm x 5 cm foi colocada uma gota contendo 100-300 µg de OPPA conforme mostra a FIGURA VI.1A. O papel foi colocado em um cilindro de vidro fechado no topo e contendo o solvente cromatográfico, de modo que a borda inferior do papel cromatográfico apenas tocou a superfície do líquido. (FIGURA VI.1B). Um peso foi colocado no topo do cilindro para assegurar que os vapores do solvente não escapassem, mas enchessem a atmosfera do cilindro.

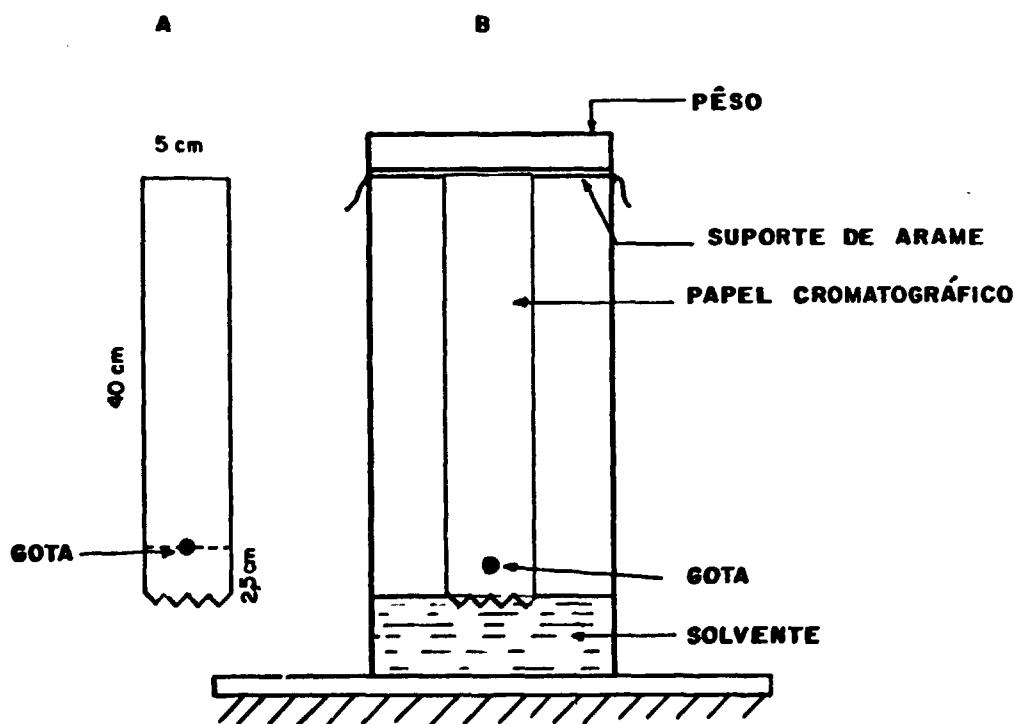


FIGURA VI.1 O Papel Cromatográfico - A  
MONTAGEM - B

Terminada a separação cromatográfica, o papel era secado com um jato de ar quente, borrifado com uma solução reveladora de ácido perclórico - molibdato de amônio e colocado na estufa a 60°C por 10 min. Desse modo, o éster se decompõe e o fósforo é convertido em um complexo fosfo-molibdato. A fim de reduzir o complexo, o papel era então colocado numa atmosfera de H<sub>2</sub>S por alguns minutos. O fósforo é então revelado em manchas azuis (azul de molibdênio).

Quando não se evidenciavam as manchas azuis, o papel era borrifado com uma solução de I<sub>2</sub> em metanol (0,5 %) e colocado numa câmara contendo vapores de I<sub>2</sub> ou apenas colocado na câmara de I<sub>2</sub>.

O solvente cromatográfico usado tinha a seguinte composição:

- . n- propanol 40%
- . isobutanol 15%
- . H<sub>2</sub>O 40%
- . NH<sub>4</sub>OH 5%

## 2.2. Resultados

A melhor separação de OPPA conseguida foi obtida nas seguintes condições:

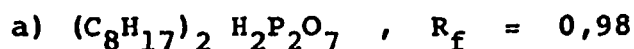
- a) Temperatura : ambiente;
- b) Tempo de separação : 24 hs;
- c) Solução reveladora : HCl 3%, HClO<sub>4</sub> 3%,  
(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O 1%, H<sub>2</sub>O 93%;
- d) Uso da câmara de I<sub>2</sub> após revelação.

Não foram obtidos resultados como os apresentados por Zangen<sup>(1)</sup> apesar de se ter reproduzido as condições de terminadas pelo mesmo. O melhor cromatograma obtido apresentou 4 manchas azuis (Cromatograma 1).

Outros cromatogramas apresentaram apenas duas ou três manchas azuis. A TABELA A.9 do Apêndice mostra os  $R_f$  obtidos em cada um desses cromatogramas e as condições experimentais.

### 2.3. Conclusões

O produto da reação entre  $P_2O_5$  e octanol é uma mistura complexa contendo vários componentes. Não foi possível determinar o número exato de componentes pelo método descrito. Contudo, parece ser possível identificar alguns dos compostos presentes, cujos  $R_f$  obtidos equivalem ou se aproximam dos  $R_f$  dos seguintes compostos:



### 3. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO OPPA

Curvas de titulação (pH x volume de base adicionado) para misturas de ésteres ácidos apresentam inflexões bem definidas. Para uma mistura binária como o ácido monoalquil - fosfórico (MEHPA) e o ácido dialquilsfosfórico ( $D_2EHPA$ ) a titulação proporciona uma análise diferencial dos dois componentes com base nas duas inflexões obtidas na curva.

Embora a mistura OPPA contenha cerca de 11 componentes<sup>(1)</sup>, alguns deles são neutros e, portanto, não são tituláveis.

Com base nos resultados obtidos pela cromatografia de papel foi definido inicialmente o seguinte sistema de componentes:

- DOPA (ácido dioctil fosfórico)  $(C_8H_{17})_2HPO_4$
- OPPA (ácido dioctil pirofosfórico)  $(C_8H_{17})_2H_2P_2O_7$
- $H_3PO_4$  (ácido ortofosfórico)

O DOPA possui apenas um hidrogênio ionizável, enquanto que o OPPA possui dois e o ácido fosfórico, três. Durante a neutralização<sup>(2)</sup>, os ácidos fortes ( $pK < 3$ ) formam  $(C_8H_{17})_2NaPO_4$ ,  $(C_8H_{17})_2NaHP_2O_7$  e  $NaH_2PO_4$ . Depois os ácidos médios ( $3 < pK < 8$ ) serão neutralizados com formação de  $(C_8H_{17})_2Na_2P_2O_7$  e  $Na_2HPO_4$ . Finalmente, o terceiro ácido fraco ( $pK = 12$ ) do ácido fosfórico produzirá, pela neutralização,  $Na_3PO_4$ .

Embora o ácido fosfórico não tenha sido detectado pela cromatografia de papel, sua presença na mistura foi determinada pela análise colorimétrica da fase aquosa obtida fazendo-se a extração do OPPA com água. O ácido fosfórico, sendo solúvel na água, passa para a fase aquosa, enquanto os demais componentes permanecem na fase orgânica.

O terceiro hidrogênio do ácido fosfórico é muito fraco e não é titulado diretamente. Um artifício usado para a sua detecção é adicionar uma quantidade de  $BaCl_2$  após o segundo ponto de equivalência. O  $H_3PO_4$  reage com  $BaCl_2$  dando:



(Ex.VI.1)

Um precipitado branco de  $Ba_3(PO_4)_2$  é formado e libera-se  $HCl$ , com queda no pH. Esse  $HCl$  é neutralizado



pela base, tendo-se então, pela relação estequiométrica, a quantidade de  $H_3PO_4$  referente à terceira inflexão da curva.

Para a determinação da proporção dos componentes tem-se<sup>(3)</sup>:

- a quantidade de base (NaOH) usada na terceira titulação é equivalente a 1 mol de  $H_3PO_4$ ;
- Cada mol de NaOH usado na segunda titulação é equivalente a 1 mol de  $H_3PO_4$  mais 1 mol de OPPA;
- Cada mol de NaOH usado na primeira titulação é equivalente a 1 mol de  $H_3PO_4$  mais 1 mol de OPPA mais um mol de DOPA. Os ésteres neutros são obtidos por diferença.

Para os três componentes da mistura pode-se desenvolver as seguintes fórmulas de percentagem p/p:

$$\% H_3PO_4 = \frac{3 (V_3 - V_2) N.f. (\text{meq.grama } H_3PO_4)}{\text{Massa amostra}} \times 100$$

(Eq.VI.2)

$$\% OPPA = \frac{2 (2V_2 - V_1 - V_3) N.f. (\text{meq.grama OPPA})}{\text{massa amostra}} \times 100$$

(Eq.VI.3)

$$\% DOPA = \frac{(2V_1 - V_2) N.f. (\text{meq. grama DOPA})}{\text{massa amostra}} \times 100$$

(Eq.VI.4)

Onde:

$V_1$  = volume NaOH gasto no 1º ponto de equivalência;

$V_2$  = volume NaOH gasto no 2º ponto de equivalência;

$V_3$  = volume NaOH gasto no 3º ponto de equivalência;

N = normalidade do NaOH;

f = fator de correção para o NaOH;

meq.grama = miliequivalente-grama do ácido.

Diversas titulações foram feitas variando-se o solvente usado na diluição da alíquota de OPPA, a concentração do NaOH, diluindo o OPPA em querosene e sem diluição e as condições do potenciômetro. Contudo os resultados obtidos não foram satisfatórios.

A título de exemplo apresentam-se abaixo os resultados de uma das titulações feitas e as porcentagens dos componentes obtidas das Eq. VI-2, VI-3 e VI-4.

Exemplo: Titulação de OPPA sem diluição em querosene.

Massa amostra = 0,7179g

Títulante : NaOH 0,5N f = 1,0044

Solvente : 100 ml      acetona      75%  
   água              25%

BaCl<sub>2</sub> 10% adicionado : 25 ml

Primeiro ponto final = 6,4 ml

Segundo ponto final = 12,0 ml

Terceiro ponto final = 13,0 ml

% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 6,86

% OPPA = 129,36

% DOPA = 18,02

A FIGURA VI.2 mostra a curva de titulação obtida. Uma quantidade conhecida de HCl 0,5N foi adicionada, antes do terceiro ponto de equivalência, para obtenção de uma precisão suficiente na terceira inflexão da curva. Essa quantidade é deduzida do volume total de NaOH gasto.

Os resultados indicam que a mistura OPPA contém mais de três componentes tituláveis, possivelmente um éster diácido como  $(C_8H_{17})H_2 PO_4$  e o método usado não pode ser aplicado para esta mistura complexa.

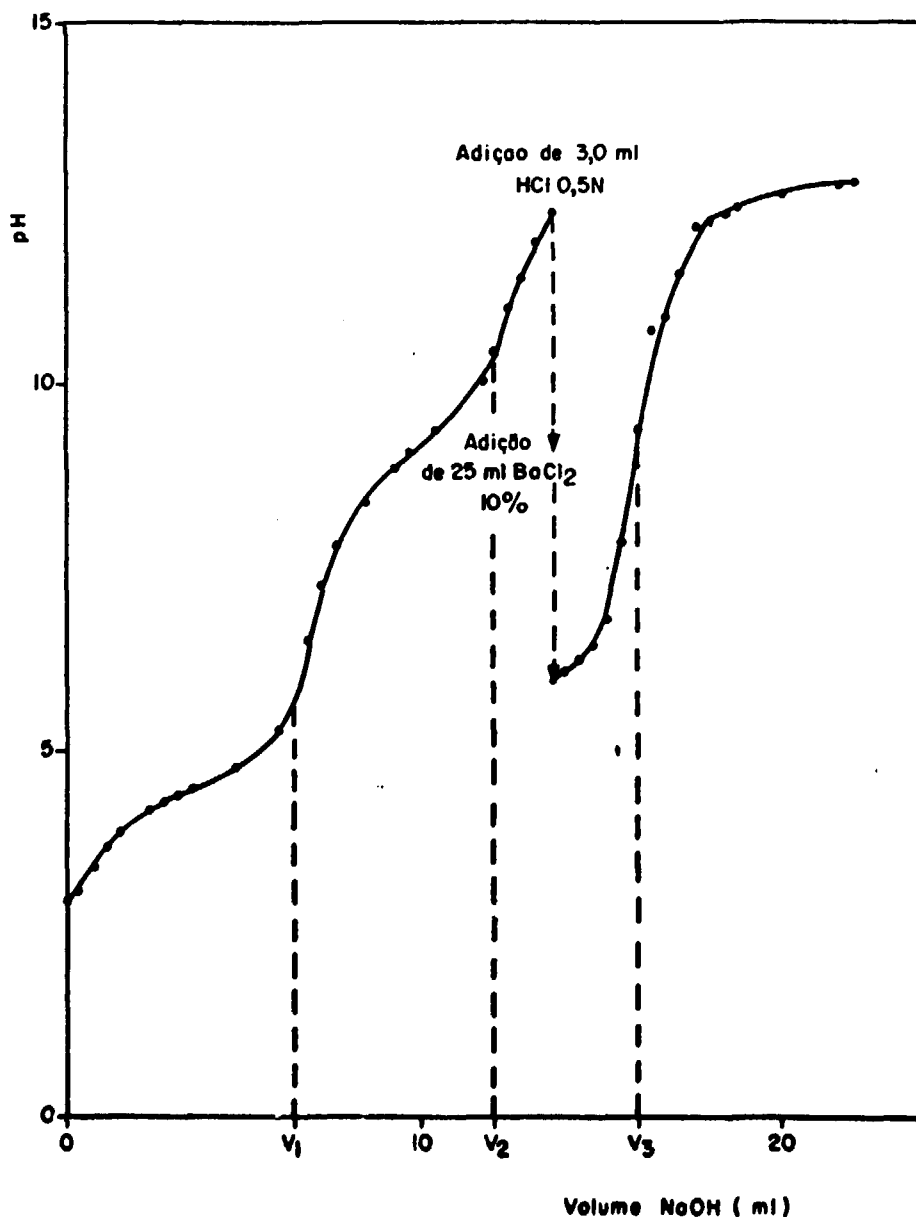


FIGURA VI- 2 Curva de Titulação de OPPA com NaOH 0,5 N.

#### 4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO OPPA

Um estudo bem detalhado do solvente OPPA deve ser feito para melhor conhecimento dessa complexa mistura. Sugere-se a aplicação dos métodos de pesquisa em química para a identificação dos compostos:

- RMN - Ressonância Magnética Nuclear do Fósforo;
- análise de infravermelho;
- análise de ultravioleta;
- espectrometria de massa.

A cromatografia gasosa é um dos métodos mais precisos e rápidos para identificação dos compostos orgânicos. No caso do OPPA há o inconveniente da sua decomposição a altas temperaturas, e, portanto, o método não pode ser aplicado. Contudo, é possível estabilizar o OPPA fazendo-se a sua metilação com tetrametilsilano.

O uso de cromatógrafo líquido parece ser também apropriado. <sup>(4)</sup> O estudo desse extratante não era objetivo do trabalho proposto. Portanto, para fins práticos, a concentração do OPPA foi determinada considerando-se uma percentagem volumétrica do produto obtido.

A percentagem de OPPA, em volume, inicialmente produzido é, pois:

$$\% \text{ OPPA} = \frac{(\text{Volume OPPA produzido} - \text{Volume querosene})}{\text{Volume OPPA produzido}} \times 100$$

(Eq.VI.5)

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. ZANGEN, M. Separation of technical alkyl pyrophosphoric acid by paper chromatography. Rehovoth, Israel Atomic Energy Comission, 1961 (IA-594).
2. PÂRIS, R. & ROBERT, J. Sur l'analyse physicochimique des mélanges d'acides métaphosphorique, pyrophosphorique et orthophosphorique. Compt. Rend., 223: 1135-6, 1946.
3. KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J. eds. Treatise on analytical chemistry. New York, John: Wiley, 1966. v. 13, pt.2, p.327-8.
4. GRDENIC, D. & KORPAR, B. The complexing of tetravalent uranium with dialkylpyrophosphoric acid. J. Inorg. Nucl. Chem. , 12 : 149 - 53, 1959.
5. ALEXÉEV, V. Análise quantitativa. Cidade do Porto, Livraria Lopes da Silva - Editora, 1972.
6. BOBBITT, J.M. Thin-layer chromatography. New York, Reinhold Book Corporation, 1968. 4ª ed.
7. SCHMITT, J.M. & BLAKE JR., C.A. Purification of di (2-ethylhexyl) phosphoric acid. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, s. d. (ORNL-3548).
8. RING, R.J. Manufacture of phosphatic fertilisers recovery of byproduct uranium; a review. Lucas Heights, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, 1975. (AAEC - E - 355).
9. KERGREIS, A. Étude des dosages d'acidité libre en solution aqueuse. Fontenay-aux-Roses, Centre d'Études Nucléaires, 1966. (CEA-R-2982).

10. ARNOLD, W.D. Recent studies of uranium recovery from wet - process phosphoric acid with octylphenyl acid phosphate. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY MEETING. Miami, 10-15 Sept. 1978. Proceedings... Washington D.C., American Chemical Society, 1978. (CONF - 780902 - 14).
11. JONES, L.T. Estimation of ortho-, pyro-, meta-, and polyphosphates in the presence of one another. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14 (7) : 536-42, 1942.
12. GERBER, A.B. & MILES; F.T. Analyses of sodium meta-, pyro-, and orthophosphates. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (6): 406-12, 1941.
13. KUMLER, W.D. & EILER, J.J. The acid strength of mono and diesters of phosphoric acid. J. Am. Chem. Soc. , 65:2355-7, Dec. 1943.
14. CORREIA, A.F.N. Extração do urânio contido nos fosfatos de Cabinda. Sacavém, Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, 1964. (LFEN-NI.18).
15. TRAVERS, A. & CHU. Contribution à l' étude de l'acide métaphosphorique. Helv. Chim. Acta, 16: 913-7, 1933.
16. CORBRIDGE, D.E.C. Phosphorus: an outline of its chemistry, biochemistry and technology. Amsterdam, Elsevier, 1978.

## CAPÍTULO VII

TESTES DESCONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO

## 1. EXTRAÇÃO

Nos experimentos de extração a fase orgânica foi sempre preparada no laboratório a partir dos reagentes  $P_2O_5$  e 2-octanol e diluída com MCE na concentração adequada.

A fase aquosa usada na maioria dos experimentos era constituída de lixívias provenientes do ataque químico do minério fósforo-uranífero da jazida de Itataia. A análise da mesma encontra-se na Tabela VII.1.

Em quase todos os experimentos foi usada a relação de fases A/O = 1. Nos testes em que isto não ocorreu, a relação usada foi indicada no texto.

Tabela VII.1 - COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (g/l)
$U_3O_8$	1,98
$P_2O_5$	338,76
Fe	13,45
Al	2,63
Ca	2,50
$SO_4^-$	10,08
F	8,38
Mg	4,83
Th	0,118
$SiO_2$	0,30
Índice de cor*	0,25
Fem**	350 mV

\* Leitura de espectrofotômetro a 408 nm (ref. água "0")  
 \*\* Antes da redução. (Ref. eletrodo Pt/calomelano sat.)

### 1.1. Concentração do OPPA na Fase Orgânica

Para a determinação da concentração de trabalho do OPPA foram feitas diluições do mesmo com MCE em concentrações variando de 1,0% a 25,5% (v/v). Os resultados apresentam-se na FIGURA VII.1. Observa-se um aumento crescente no  $E_a^O$  (U) com o aumento da concentração de OPPA e tendência a estabilizar em  $E_a^O$  (U) = 220.

Optou-se pelo uso de OPPA 10% (v/v), com o qual obtém-se boa extração ( $E_a^O = 37,0$ ). Apesar de serem obtidos maiores coeficientes de extração com OPPA mais concentrado, o seu uso é desvantajoso devido a fatores econômicos e físicos, como tendência à formação de emulsões e separação de fases mais lenta.

O uso de uma concentração de OPPA mais elevada do que os valores usuais, encontrados na literatura<sup>(5,6,7,8)</sup>, em torno de 1 a 3%, é justificada pelo fato de a lixívia de Itataia ter um teor de  $U_3O_8$  muito superior ao encontrado no ácido fosfórico proveniente de outras regiões no mundo (como Flórida, Carolina do Norte, Marrocos, Argélia),<sup>(2,3,4)</sup> o que permite carregar o solvente com maior quantidade de urânio.

### 1.2. Efeito do Diluente Usado no Preparo do OPPA

Foram feitos testes para determinar o efeito do diluente usado no preparo e diluição do OPPA sobre a extração de urânio. A característica do diluente analisada foi a aromaticidade. Escolheu-se xileno como diluente aromático e n-dodecano como alifático. Para comparação foi usado também o diluente usual, MCE. O extratante OPPA foi preparado e diluído a 10% v/v com cada um des



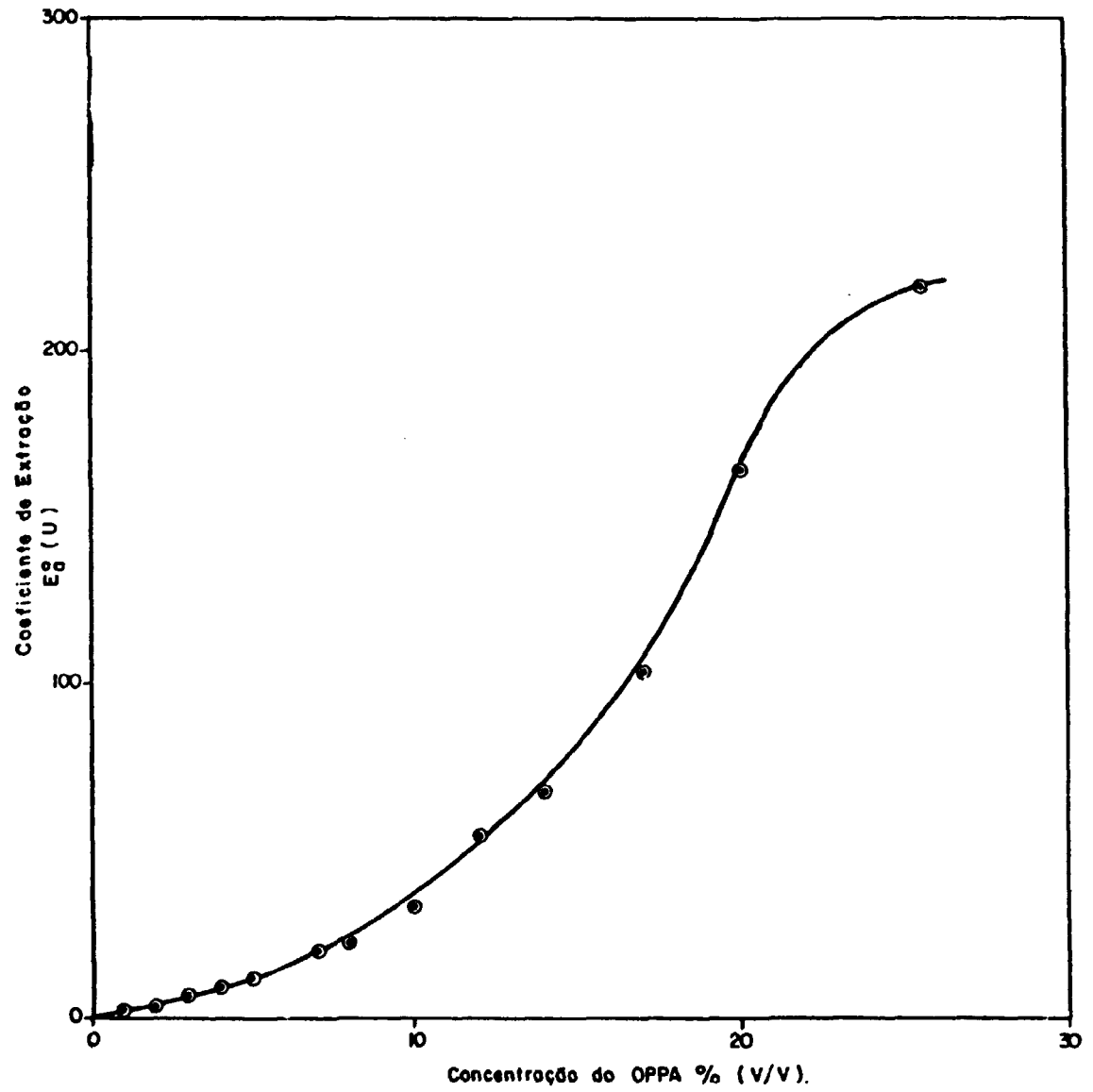


FIGURA VIII.1 - Variação do  $E_0^0$  (U) com o Concentração de OPPA.

ses diluentes. O  $E_a^0$  (U) foi determinado para cada caso. Os resultados obtidos encontram-se na TABELA VII.2

TABELA VII.2 - Efeito do Diluente Usado no Preparo do OPPA Sobre a Extração de  $U_3O_8$ .

Fase orgânica	Fase aquosa
OPPA 10% v/v	1,98 g $U_3O_8$ /ℓ
	Emf = 127 mV

A/O = 1, t = 1 min, T = 44°C

Diluente Usado	Fase aquosa g $U_3O_8$ /ℓ	Fase orgânica g $U_3O_8$ / ℓ	$E_a^0$
MCE	0,099	1,881	19,00
dodecano	0,096	1,884	19,62
xileno	0,043	1,937	45,05

Observa-se que a extração é aumentada usando-se um diluente aromático como xileno. A extração com dodecano ou MCE como diluentes tem a mesma magnitude.

Apesar deste melhor resultado usando xileno, preferiu-se usar MCE. Este diluente é mais barato e disponível. Além disso, xileno é tóxico e foi observada difícil separação de fases na extração, com o seu uso.

### 1.3. Cinética de Extração

A variação do coeficiente de extração de urânio com o tempo de contato entre as fases pode ser vista na figura VII.2. Observa-se que ocorre um aumento no  $E_a^0$  (U) até o tempo

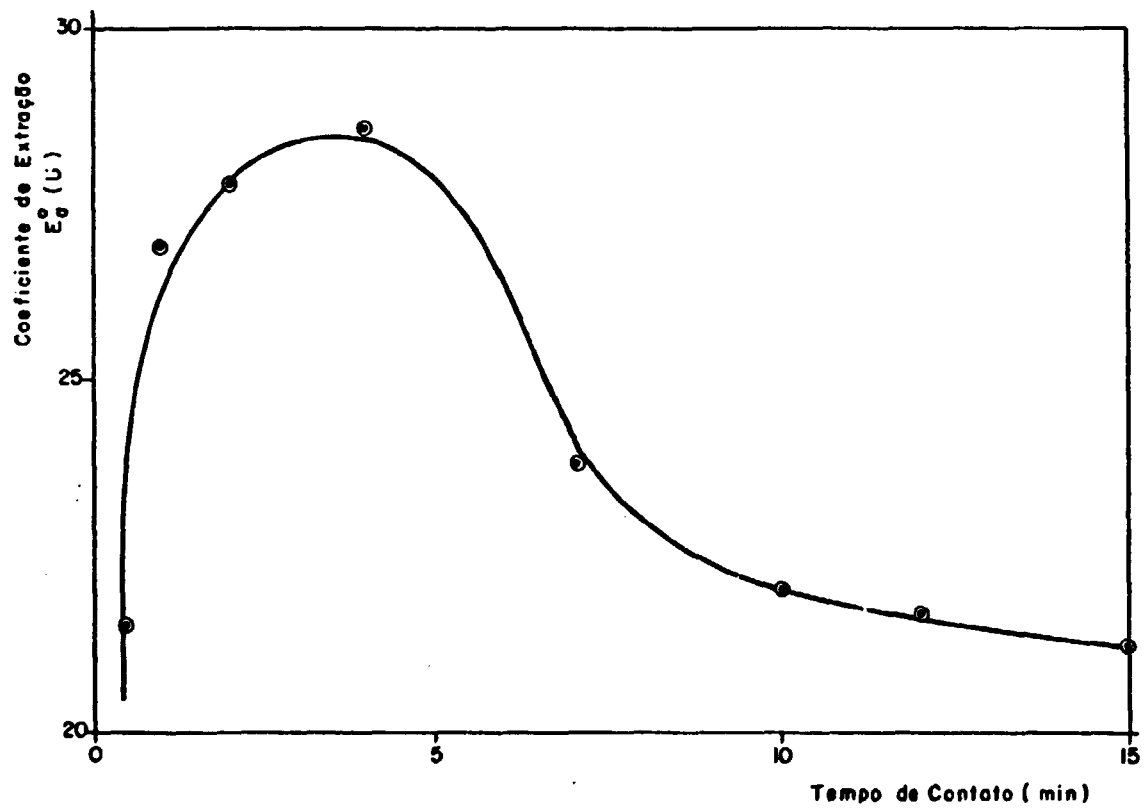


FIGURA VII. 2 - Variação do E<sub>0</sub><sup>o</sup> (U) com o Tempo de Contato entre as Fases.

Fase Orgânica : OPPA 10% V/V

Diluente - MCE.

de agitação de 4 minutos, com posterior decréscimo. Este parece indicar uma reversão na extração de urânio podendo estar ocorrendo um deslocamento do mesmo pelo Fe ou alguma decomposição do solvente. A queda no  $E_a^O$  (U) é muito acentuada quando o tempo de agitação aumenta de 4 para 7 minutos caindo, em seguida, mais suavemente.

Esses resultados mostram que 4 minutos são suficientes para que o sistema alcance o equilíbrio e, nos testes seguintes, foi usado esse tempo de agitação.

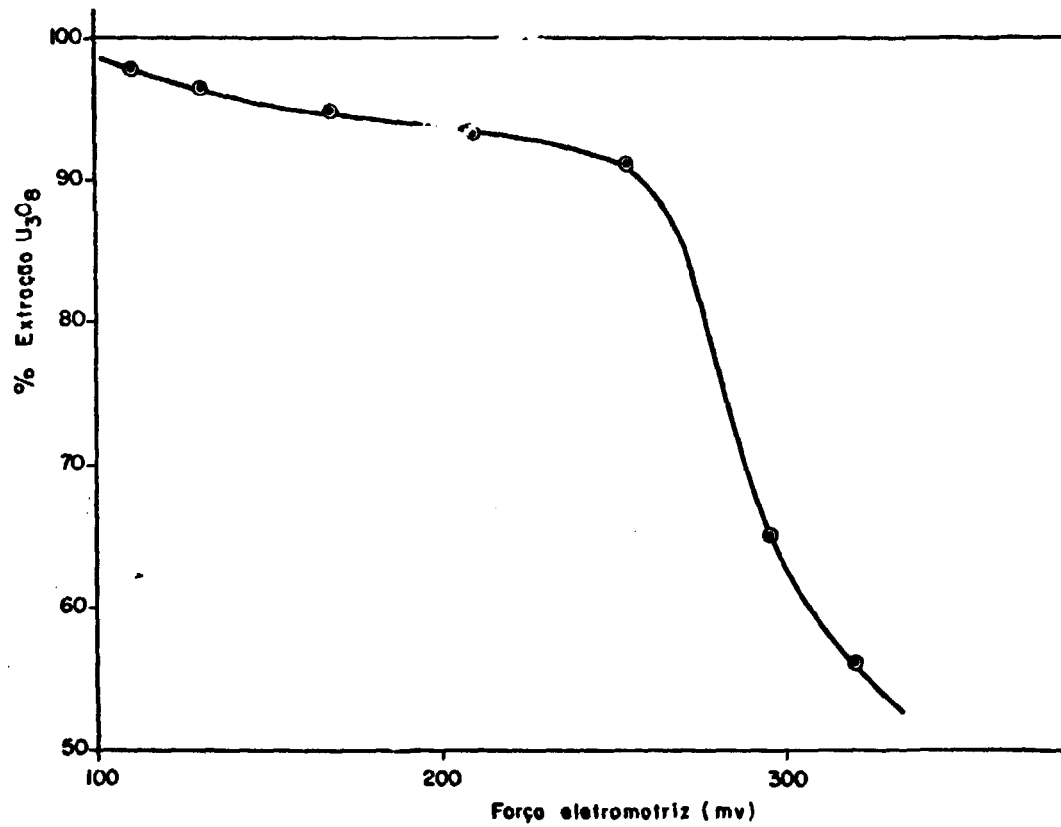
#### 1.4. Efeito da Força Eletromotriz da Lixívia

Como mencionado no item 3.3.3.1, é necessário reduzir todo o urânio ao estado tetravalente para se obter boa extração pelo OPPA.

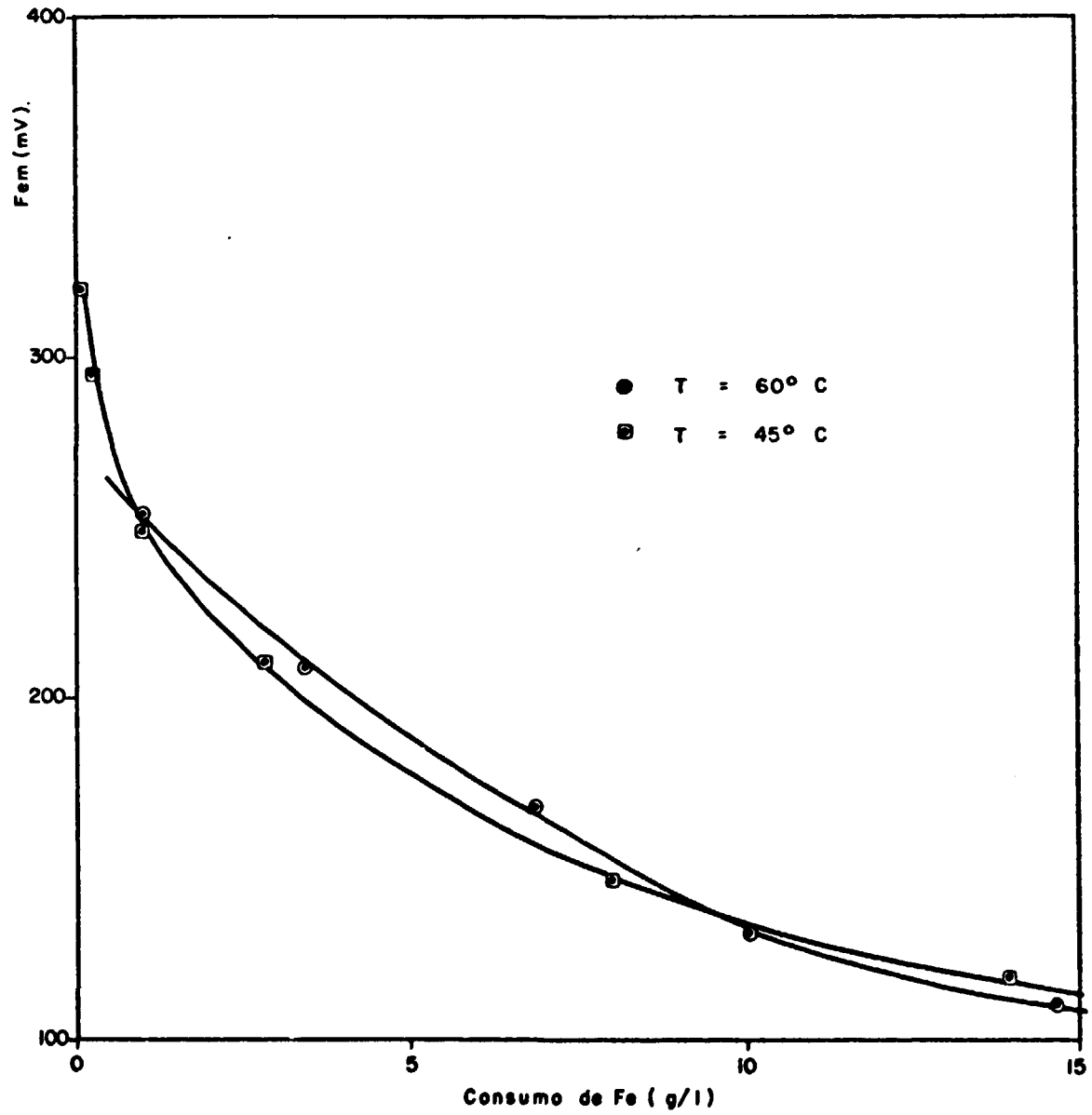
A FIGURA VII.3 mostra a variação da percentagem de extração de  $U_3O_8$  com a força eletromotriz (F.e.m.) da lixívia. Observa-se que a extração de urânio aumenta de 56% para 95% quando o potencial é reduzido de 320 mV para 170 mV. O redutor usado foi Fe metálico. Para se obter um potencial da ordem de 160-170 mV são necessários cerca de 5,5-6,5 gFe/l licor, para uma temperatura de redução de 45°C, como pode ser visto na FIGURA VII.4.

O consumo estequiométrico de Fe para redução de todo urânio contido na lixívia é estimado em 0,40 gFe/l licor.

O grande aumento do consumo prático de Fe em relação ao estequiométrico é devido à alta concentração de íons férricos na lixívia, os quais são primeiramente reduzidos a íon ferroso para, então, ocorrer a redução do urânio. A redução é realizada a quente, pois o ferro dissolve-se mais rápida e completamente do que à temperatura ambiente.



**FIGURA VII. 3 - Variação do % Extração  $U_3O_8$  com o F. e. m do Ácido de Alimentação**  
**Fase Orgânica OPPA 10% V/V**  
**Temperatura de Redução = 60°C**  
**Redutor Fe metálico.**



**FIGURA VII.4.** Variação da Força Eletromotriz do Lixívia com Massa de Fe Adicionada Fase Orgânica OPPA 10% V/V.

Testes de redução foram feitos a 45°C e a 60°C. Observou-se que, à temperatura mais alta, ocorre evolução de hidrogênio e a redução não é completa. Devido a esse fato, pode ser visto na FIGURA VII.4, que é necessária uma quantidade maior de Fe para atingir o mesmo potencial obtido quando a redução é feita a 45°C.

### 1.5. Efeito da Temperatura

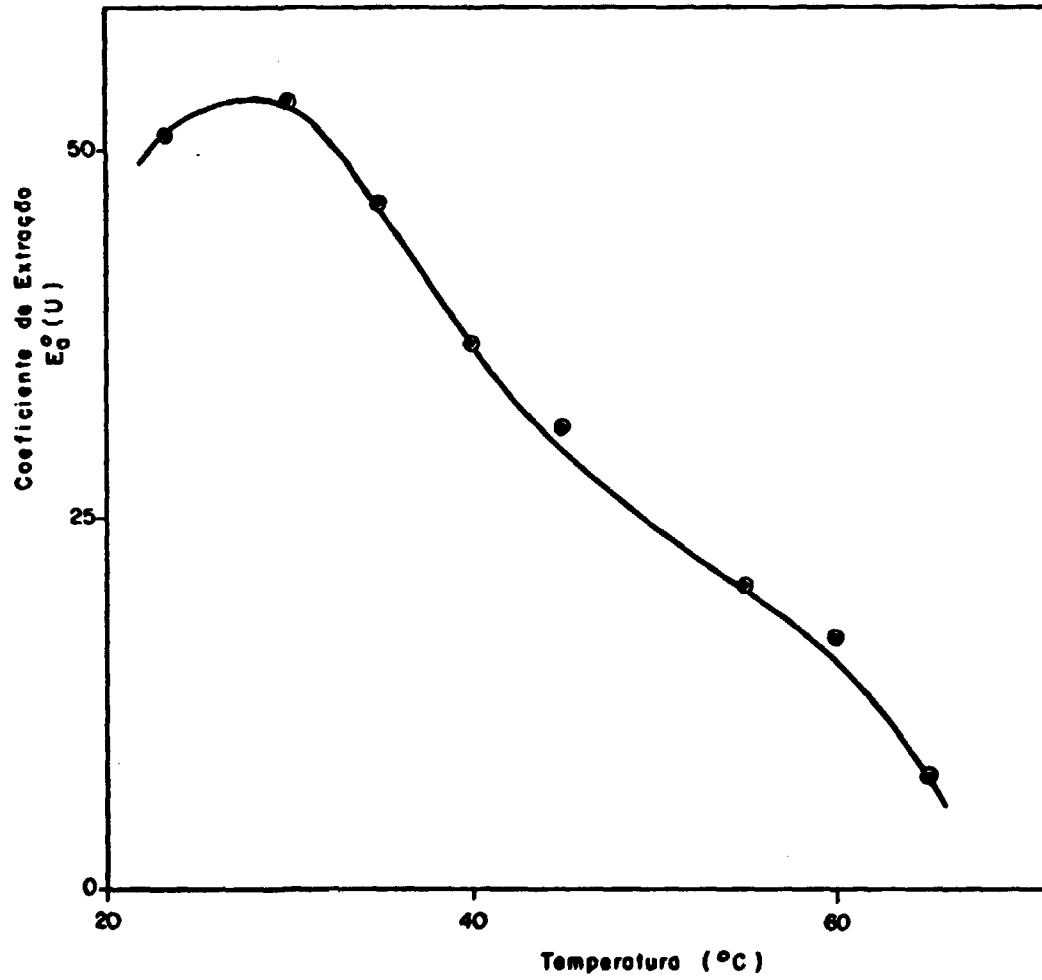
A FIGURA VII.5 mostra a dependência do  $E_a^0$  (U) com a temperatura do ácido. Altas temperaturas prejudicam a extração, um efeito devido, pelo menos em parte, à degradação do extratante. Observa-se, pela FIGURA VII.5, que o maior coeficiente de extração é obtido para  $T = 30^\circ\text{C}$ . Contudo, a temperatura de trabalho determinada para os testes de extração foi 40°C, pois a mesma está vinculada à fábrica produtora de ácido fosfórico e deve situar-se dentro das faixas usuais de trabalho da referida fábrica.

### 1.6. Efeito da Presença do Agente Modificador

Estudou-se o efeito do modificador sobre a extração de urânio. A escolha do mesmo e a concentração usada são expostos a seguir.

#### 1.6.1. Escolha do Agente Modificador

Testes foram feitos para determinar o efeito do modificador na extração de urânio e a TABELA VII.3 mostra os resultados obtidos.



**FIGURA VII.5-** Variação do  $E_0(U)$  com a Temperatura de Trabalho  
Fase Orgânica OPPA 10% V/V.



TABELA VII.3 - Verificação do Efeito Sinérgico do Modificador na Extração de Urânio.

Fase aquosa      2,23 g  $U_3O_8/l$   
                          338,76 g  $P_2O_5/l$   
                          Fem = 155 mV

$\frac{O}{A} = 1$               t = 4 min.              T = 41-43°C

Solvente	Fase aquosa g $U_3O_8/l$	Fase orgânica g $U_3O_8/l$	$E_a^O$ (U)
OPPA 10%	0,079	2,151	27,2
OPPA 9,5%	0,075	2,155	28,7
TBP 5 %			
OPPA 10%	0,045	2,185	48,6
TOPO 0,1M			
OPPA 10%	0,100	2,130	21,3
Tridecanol 5%			
OPPA 10%	0,174	2,056	11,8
2- octanol 5%			

O sistema OPPA-TOPO apresentou maior  $E_a^O$  (U) em relação ao OPPA, indicando um efeito benéfico na mistura, enquanto que o tridecanol e o 2-octanol diminuem o  $E_a^O$  (U). Com a mistura OPPA-TBP foi obtido um coeficiente de extração ligeiramente maior do que para o OPPA e, apesar de se obter melhor resultado com o uso de TOPO, há indicações<sup>(1,2)</sup> de que a mistura de solvente OPPA-TBP é mais adequada e a mesma foi escolhida para estudo.

#### 1.6.2. Determinação da Concentração de TBP

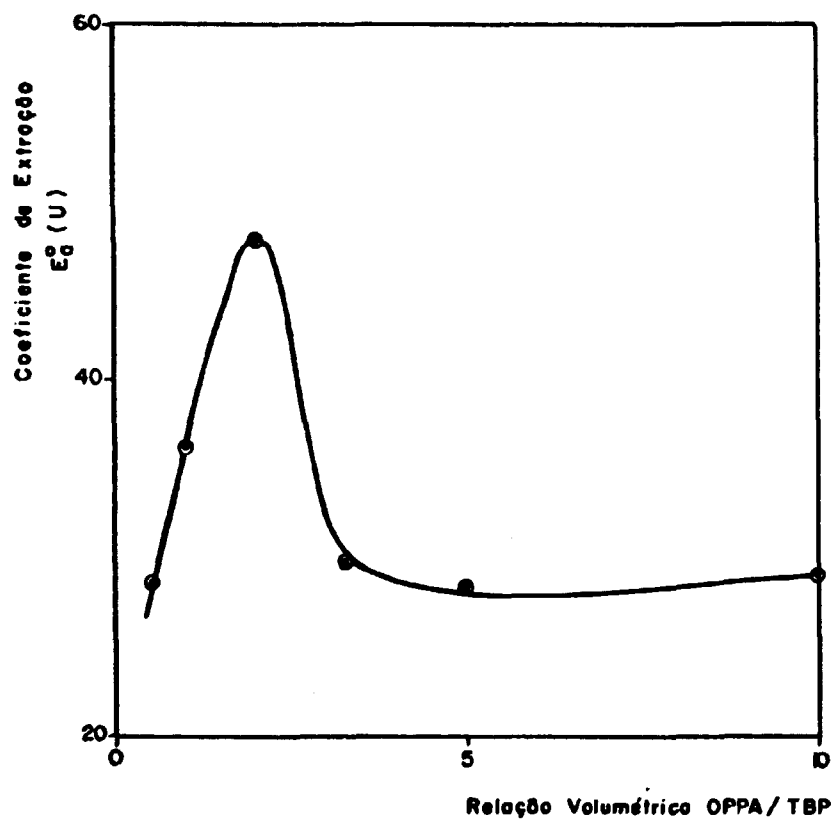
A FIGURA VII.6 mostra como varia o  $E_a^O$  (U) com a concentração de TBP presente no solvente. A concentração de OPPA foi mantida em 10%. Observa-se que a relação volumétrica OPPA/TBP = 2 apresentou o melhor resultado de extração. Assim, determinou-se o uso de TBP 5% na mistura com OPPA 10% (v/v).

#### 1.7. Influência de Impurezas sobre o $E_a^O$ (U)

Estudou-se o efeito da composição da fase aquosa na extração de urânio.

Prepararam-se soluções sintéticas a partir do ácido fosfórico e de óxido de urânio,  $U_3O_8$ . As impurezas foram adicionadas sucessivamente, determinando-se o coeficiente de extração de urânio para cada caso.

Os resultados estão sumariados na TABELA VII.4



**FIGURA VII.6** – Variação do  $E_0^0(U)$  com a Concentração de TBP no Solvente.  
Fase Orgânica OPPA 10% - TBP concentração variada.

TABELA VII.4 - Efeito da Composição da Fase Aquosa na Extração de Urânio.

Fase orgânica OPPA 10%		Fase aquosa		
		2,460 g $U_3O_8/l$		
		372,55g $P_2O_5/l$		
Composição da sol. sintética	Teor no ácido (g/l)	Fase aquosa g $U_3O_8/l$	Fase orgânica g $U_3O_8/l$	$E_a^O(U)$
Fe <sup>+2</sup>	6,28	0,007	2,453	350,4
Fe <sup>+3</sup>	0,23			
Fe <sup>+3</sup>	5,18	0,600	1,860	3,1
Fe <sup>+2</sup>	0,50			
F	14,50	0,025	2,435	97,4
Fe <sup>+2</sup>	6,16			
Th	0,35	0,023	2,437	106,0
F	12,00			
Fe <sup>+2</sup>	6,08			
Al	10,36	0,700	1,760	2,5
Th	0,47			
F	10,75			
Fe <sup>+2</sup>	5,64			
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	27,78	1,080	1,380	1,3
Al	10,07			
Th	0,42			
F	10,25			
Fe <sup>+2</sup>	5,44			
Ca	3,4	0,800	1,660	2,1
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	20,67			
Al	7,45			
Th	0,33			
F	16,50			
Fe <sup>+2</sup>	5,30			

Observa-se pela TABELA VII.4 que a extração de urânio de cresce na presença de impurezas. Os componentes que mais afetam são os íons férricos ( $\text{Fe}^{+3}$ ), que oxidam o urânio a  $\text{UO}_2^{++}$ , espécie menos extraível pelo OPPA; Th, que é também extraído pelo solvente; F, pelo grande poder complexante com urânio, e Al. Os íons  $\text{SO}_4^-$  e Ca também diminuem o  $E_a^0$  (U) mas o seu efeito não é tão marcante.

### 1.8. Comportamento Físico de Extração

As características mais relevantes são: perdas de solvente por solubilidade, perdas por arraste e velocidade de separação de fases. Estas propriedades são importantes no dimensionamento do equipamento e, conseqüentemente, nos custos da instalação, bem como nos custos de funcionamento, ao se considerar as perdas.

Na extração de urânio pelo OPPA, observou-se que a separação de fases é rápida, não ocorrendo formação de emulsões. A quebra primária, onde a maior parte das fases que constituem a dispersão separa-se por sedimentação e coalescência, é mais rápida quando a fase orgânica é contínua. As perdas por arraste são menores quando a fase orgânica é contínua.

A TABELA A.16 do Apêndice apresenta os resultados de testes sobre o comportamento físico de extração referente à velocidade de separação de fases e continuidade das mesmas.

Em escala de laboratório, a medida quantitativa dessas variáveis torna-se difícil. Entretanto, as observações qualitativas são importantes por adiantar resultados sobre a viabilidade do processo, antes do ensaio em escala piloto.

## 1.9. Testes de Degradação do OPPA

### 1.9.1. Degradação com o Tempo de Preparo do OPPA

A FIGURA VII.7 mostra que o OPPA se decompõe com o tempo e o  $E_{2}^{\circ}$  (U) decresce. Na figura, a curva inferior refere-se ao solvente OPPA puro e mostra uma tendência à estabilização com o tempo, porém a um nível de extração mais baixo (cerca de 46% mais baixo após 30 dias). Foi estudado o efeito do uso de TBP na estabilização do OPPA.

A FIGURA VII.7 mostra os resultados para dois sistemas de solvente: OPPA 10% - TBP 3,5% e OPPA 10% - TBP 5%. Embora haja uma queda acentuada nos primeiros dias após o preparo, observa-se que após 2 semanas, os solventes apresentam uma recuperação no nível de extração. Apesar de serem necessários mais estudos por um período de tempo prolongado, os resultados mostram que o uso de TBP é benéfico para a estabilidade do OPPA.

### 1.9.2. Degradação com o Tempo de Agitação do Solvente com a Lixívia.

Após verificar a decomposição do solvente com o tempo de preparo, estudou-se a estabilidade do OPPA em relação ao tempo de agitação das fases aquosa e orgânica. Para isso foram preparados dois solventes - OPPA 10% - TBP 5% e OPPA 10% sem TBP, objetivando também determinar o efeito do TBP sobre a estabilidade do solvente.

A agitação foi feita por 24 horas na temperatura de 40 - 45°C. Após a separação de fases, os solventes sofreram processo de re-extração oxidativa com  $H_3PO_4$  concentrado. O  $E^{\circ}$  (U) foi determinado e os resultados encontram-se<sup>a</sup> na TABELA VII.5.

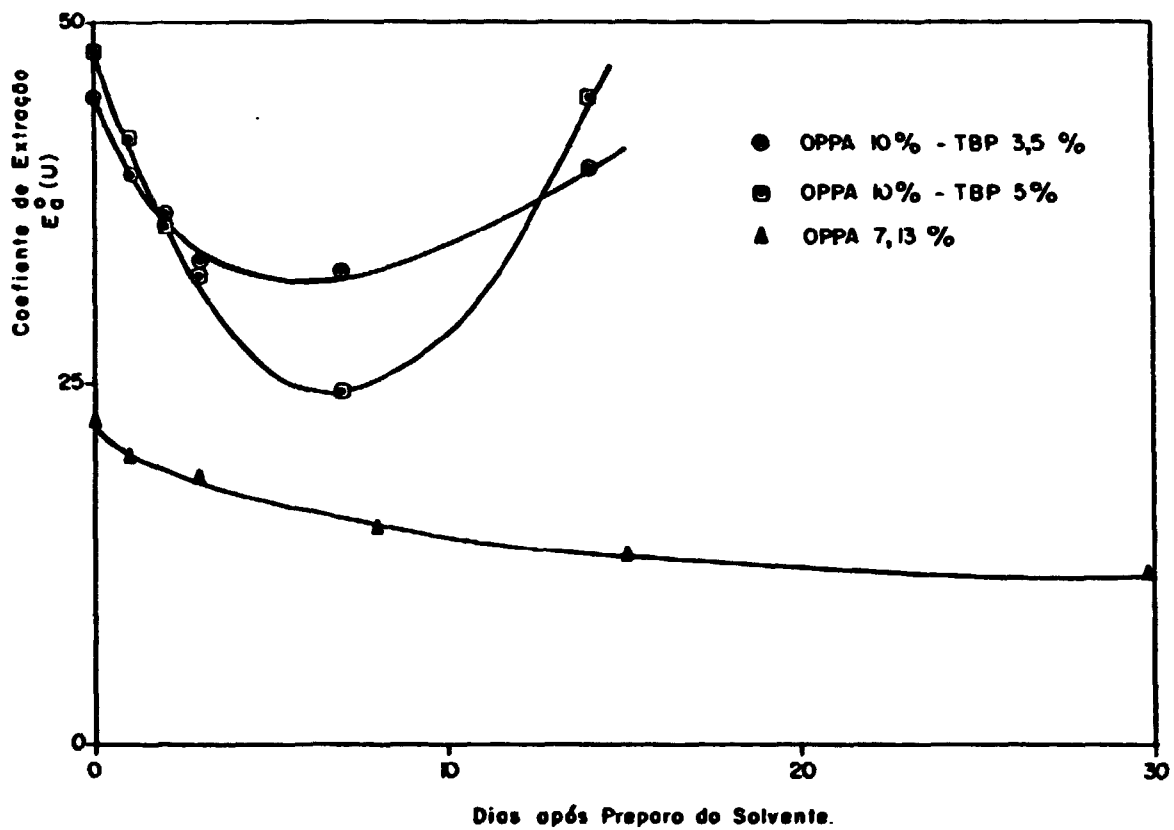


FIGURA VII. 7 - Variação do  $E_0$  (U) com o Tempo de Preparo do OPPA.

TABELA VII.5 - Efeito do Tempo de Agitação do Solvente na Extração de Urânio

Tempo de agitação = 24 horas

T = 40-45°C

Solvente	$E_a^O$ (U) Inicial	$E_a^O$ (U) após Teste	Perda da Capacidade Extrativa ( % )
OPPA 10%	48,5	5,84	87,96
OPPA 10%-TBP 5%	47,9	4,38	90,86

Os resultados mostram que o OPPA sofre uma degradação ao longo ao período de contactação. Observa-se que o uso de TBP 5% leva a uma perda maior na capacidade extrativa do solvente. Nos testes seguintes usou-se TBP 2% para estudar a estabilidade do solvente em relação ao seu reciclo.

### 1.9.3. Efeito do Reciclo do Solvente sobre a Extração de urânio

Neste teste o solvente OPPA 10% - TBP 2% foi contactado com a lixívia por períodos de tempo definidos consistindo de 1 ciclo de extração - re-extração, determinado pelas condições do teste contínuo descrito no item VIII.1.2. Após o período de agitação e a separação de fases, o urânio era re-extraído do solvente com  $H_3PO_4$  e determinava-se o  $E_a^O$  (U) com o OPPA esgotado. Os resultados encontram-se na tabela VII.6.



TABELA VII.6 - Efeito do Reciclo do Solvente Sobre a Extração de Urânio

Fase orgânica : OPPA 10% - TBP 2%  
1 ciclo : 4 h 13 min.

Nº Ciclos	-	1	1,6	2
$E_a^0$ (U)	59,0	10,70	4,87	2,89

Observa-se que, após o primeiro ciclo de extração - re-extração o solvente perdeu 81,86% de sua capacidade extra-tiva. Para não haver queda no nível de extração é neces-sário, pois, que se faça a reposição do OPPA após cada ciclo mas, conforme será visto no item VIII.1.4.3. no tes-te contínuo, essa queda não é tão acentuada.

#### 1.10. Curva de Equilíbrio

A FIGURA VII.8 mostra o diagrama de equilíbrio para a ex-tração de urânio com OPPA 10%. Observa-se que a capacida-de de saturação do solvente, nesta concentração, é de 7,6 g  $U_3O_8/l$ . Essa curva será utilizada no item VIII.1.3.1. para a determinação do nº de estágios teóricos pelo método gráfico de McCabe-Thiele.

## 2. RE-EXTRAÇÃO

Nesse trabalho, optou-se pela re-extração de urânio usan-do ácido fosfórico concentrado e um oxidante. Contudo, es-tudou-se também a re-extração com soluções de HF, em ca-rater ilustrativo, descrito, resumidamente, no item VII.2.1.

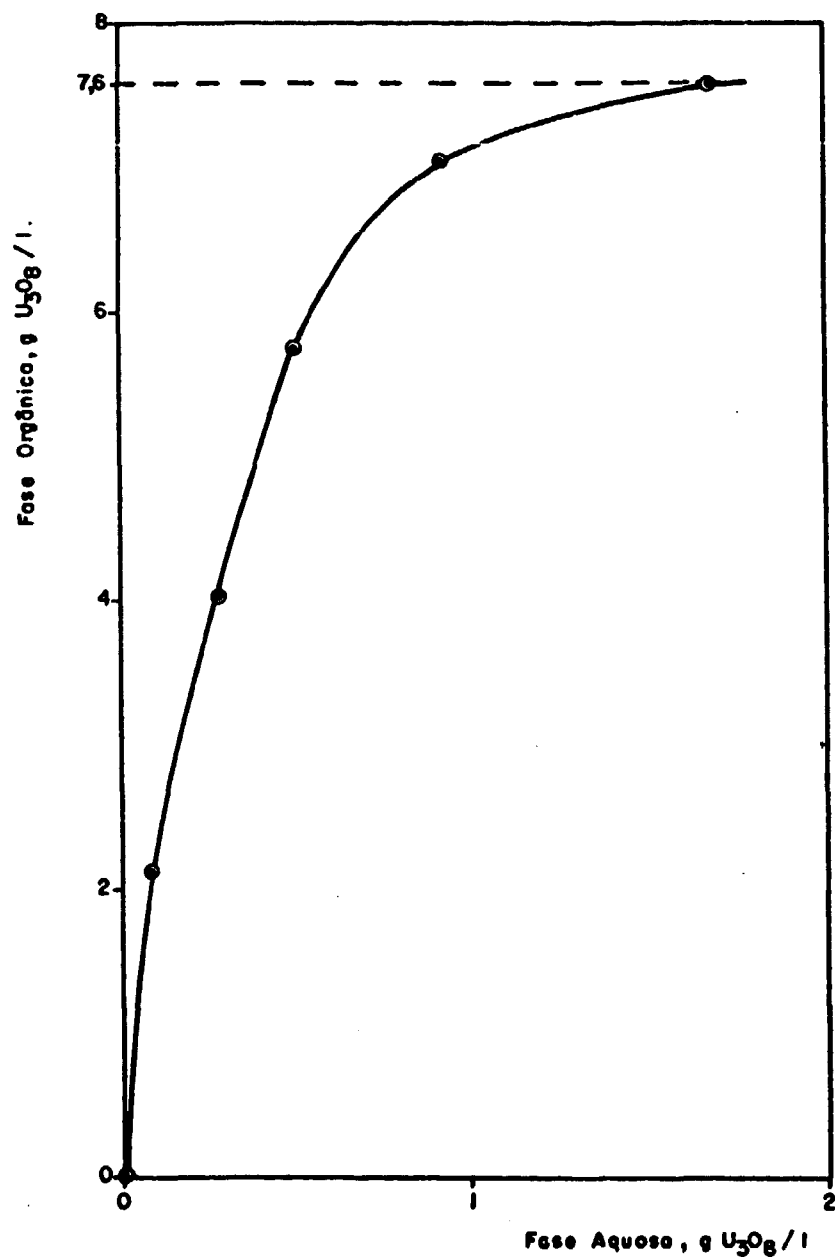


FIGURA. VII. 8 - Curva de Equilíbrio para a Extração de Urânio.  
Solvente: OPPA 10 % V/V.

Nos testes de precipitação de urânio com HF foi usado , como fase orgânica inicial, o solvente OPPA 10% -TBP 2% v/v, previamente saturado de urânio. Essa saturação foi feita por contactações sucessivas do solvente com a lixívia fosfórica inicial em forma descontínua, obtendo-se com 6 estágios, a saturação desejada. A análise dessa solução orgânica encontra-se na TABELA VII.7.

Nos testes de re-extração com  $H_3PO_4$ , foi usado o solvente OPPA 10%-TBP 5% contendo cerca de 7,05 g  $U_3O_8/l$  e composição semelhante dos outros componentes.

Para o desenvolvimento da curva de equilíbrio de re-extração usou-se uma solução orgânica OPPA 10% - TBP 2 % mais concentrada em urânio (8,6 g  $U_3O_8/l$ ).

TABELA VII.7 COMPOSIÇÃO MÉDIA DA FASE ORGÂNICA OPPA 10% TBP 2% v/v

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO ( g/l )
$U_3O_8$	7,8
Fe	1,93
Al	0,180
Ca	0,054
Th	1,6
Terras raras: Ce	0,160
La	0,063
Sm	0,025
Eu	0,006
$Yb_2O_3$	0,02
$Y_2O_3$	0,02

### 2.1. Re-extração com HF

Os testes foram feitos num funil de separação de PVC, devido ao ataque químico que o HF provoca no vidro. A solução orgânica era colocada no funil e iniciada a agitação. O HF era então adicionado, rapidamente, marcando-se o tempo de 30 segundos para contactação.

Após separação das fases, o precipitado era secado na estufa a 110°C.

Uma análise qualitativa do  $UF_4$  foi feita por fluorescência de Raios X, cujo espectro é apresentado na FIGURA VII.9. Os seguintes elementos foram identificados, em ordem decrescente de concentração:

U, Th, Y, Yb, Fe, P, Ce, Nd, La

Foram variadas as condições de precipitação como temperatura, concentração de HF, relação volumétrica e tempo de contato das fases. Pela análise de  $U_3O_8$  do orgânico esgotado, determinou-se a percentagem de remoção de urânio do solvente carregado. Tal medida é apenas ilustrativa, pois não se obteve rendimento de precipitação em termos do produto,  $UF_4$ .

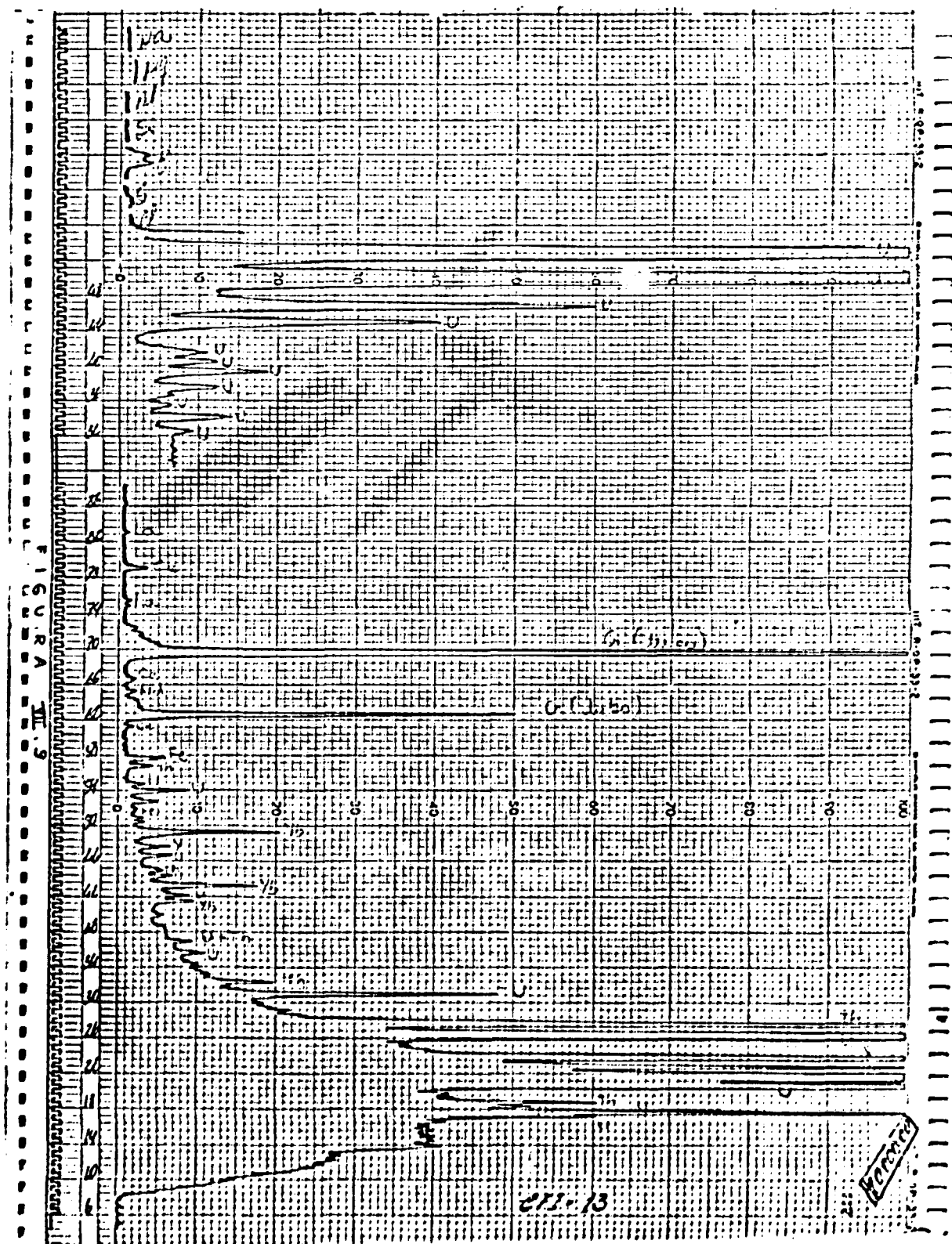
Observou-se que as melhores condições de precipitação foram:

- Concentração de HF : 20%;
- Relação volumétrica : O/A = 1;
- Tempo de contactação : 30 segundos

A temperatura não influi na precipitação. Foi obtida uma remoção de urânio máxima em torno de 83-85%.

Esses resultados não são, contudo, conclusivos, pois, como mencionado anteriormente, os testes foram feitos em caráter ilustrativo e são necessários estudos mais aprofundados sobre a precipitação de  $UF_4$  e a deterioração do solvente pelo HF.

FIGURA VII.9 - Análise de UF<sub>4</sub> Por Fluorescência de Raios X



## 2.2. Re-extração com $H_3PO_4$ e um Oxidante

Procurou-se trabalhar com o ácido fosfórico após remoção de urânio. Uma vez que o ácido efluente da etapa de extração é concentrado para 54%  $P_2O_5$ , tem-se a possibilidade de utilizar ácido com concentrações na faixa 28 a 54%  $P_2O_5$ , correspondentes ao ácido efluente da etapa de extração e do evaporador, respectivamente. Um teor intermediário poderia ser conseguido, pela mistura adequada de porções dos dois fluxos.

Do ponto de vista de processo é, no entanto, desejável trabalhar com ácido à concentração de  $P_2O_5$  o mais próximo possível de 28 %, posto que para ser submetido ao segundo ciclo de extração, o ácido deverá encontrar - se no máximo com teor de 29%  $P_2O_5$ .

Alguns testes foram feitos com  $H_3PO_4$  puro , grau analítico, e outros com refinado fosfórico contendo cerca de 28% de  $P_2O_5$ .

Usou-se também refinado concentrado a 54%  $P_2O_5$  para o desenvolvimento de curvas de equilíbrio.

Em todos os experimentos de re-extração utilizou-se como oxidante,  $H_2O_2$  57% (P/P). A oxidação era feita à temperatura ambiente e sob agitação constante. O peróxido era adicionado ao refinado fosfórico em quantidade suficiente para atingir o potencial desejado. A solução continuava, então, sob agitação por mais algum tempo, para remoção de bolhas. Usou-se a relação volumétrica  $A/O=1$ . O coeficiente de re-extração,  $S_O^a$  (U), foi

usado para determinar a eficácia da re-extração.

É definido como:

$$S_o^a (U) = \frac{\text{Concentração de urânio na fase aquosa}}{\text{Concentração de urânio na fase orgânica}}$$

O coeficiente de re-extração,  $S_o^a (U)$  é semelhante ao coeficiente de extração,  $E_a^o (U)$ , definido no item III. 5.1.1.

A seguir, apresentam-se os testes realizados e os resultados obtidos.

#### 2.2.1. Efeito da Concentração do $H_3PO_4$

Foram preparadas soluções de ácido fosfórico a várias concentrações usando refinado isento de urânio. Para o ácido a 56%  $P_2O_5$  foi usado  $H_3PO_4$  P.A. diluído com ácido fosfórico 52%  $P_2O_5$ . A figura VII.10 apresenta os resultados obtidos.

Observa-se pela figura, um aumento crescente no  $S_o^a (U)$  com a concentração do  $H_3PO_4$ . Decidiu-se pelo uso do ácido a 54%  $P_2O_5$ , no teste contínuo, para assegurar uma boa eficiência de re-extração.

#### 2.2.2. Efeito da Temperatura

A FIGURA VII .11 mostra a variação do coeficiente de re-extração de urânio com a temperatura de trabalho. Altas temperaturas favorecem a re-extração, contudo, determinou-se o valor de 40°C para os testes. Essa é a temperatura em que se encontra o orgânico carregado, ao sair da etapa de extração, o que evitaria consumo de energia adicional para aquecimento. Além disso, é vantajoso que o extrato aquoso não esteja numa temperatura

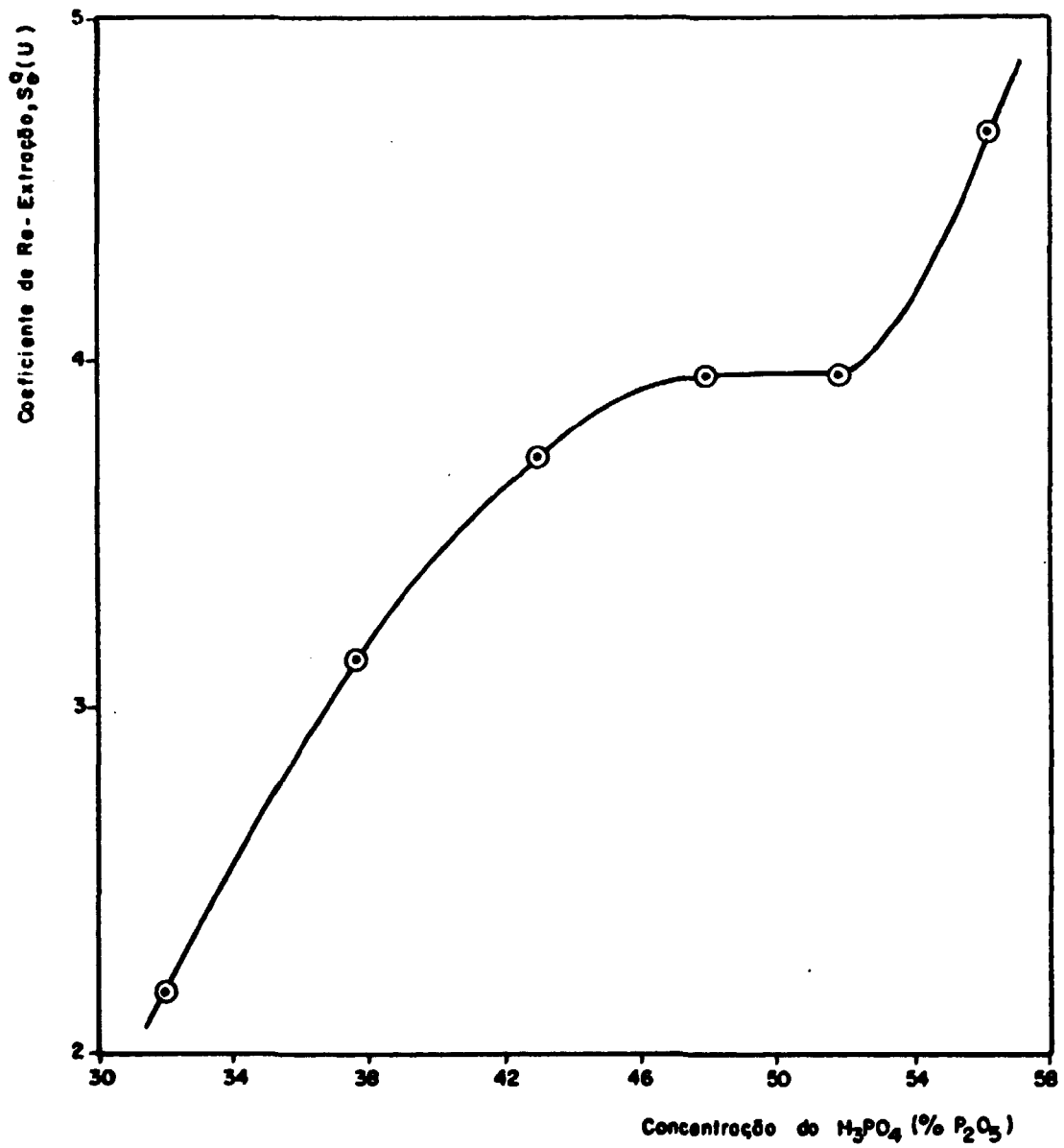
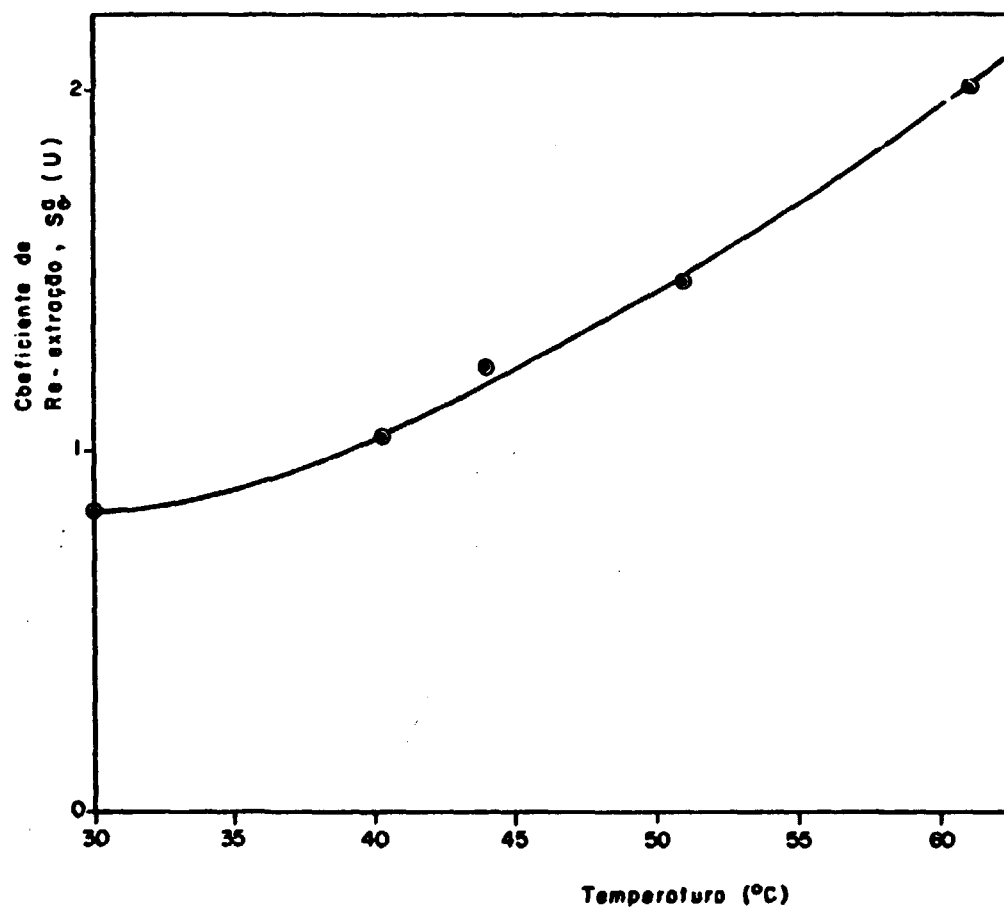


FIGURA VII 10 - Variação de  $S_0^0(U)$  com a Concentração do  $H_3PO_4$





**FIGURA VI. H.** Variação do Coeficiente de Re - extração com o Temperatura.

Fase aquosa:  $H_3PO_4$ , grau P.A.

muito alta pois, em seguida, ele deve ser resfriado para alimentar o segundo ciclo de extração, feito à temperatura ambiente.

### 2.2.3. Efeito da Força Eletromotriz

A oxidação de urânio é um fator essencial na etapa de re-extração com ácido fosfórico. A dependência do coeficiente de re-extração com a força eletromotriz\* do ácido, que é indicador do estado de oxidação do urânio, pode ser vista na FIGURA VII.12. Observa-se que, em um potencial de oxidação abaixo de 620 mV, não há re-extração, com refinado 28,6%  $P_2O_5$ . O potencial mais adequado situa-se em torno de 700 mV.

O consumo médio de peróxido de hidrogênio foi 1,52 g  $H_2O_2$ /l refinado ou 0,25 g  $H_2O_2$ /g U contido no solvente, enquanto o consumo estequiométrico é de 0,14g  $H_2O_2$ /g U.

### 2.2.4 Cinética de Re-extração

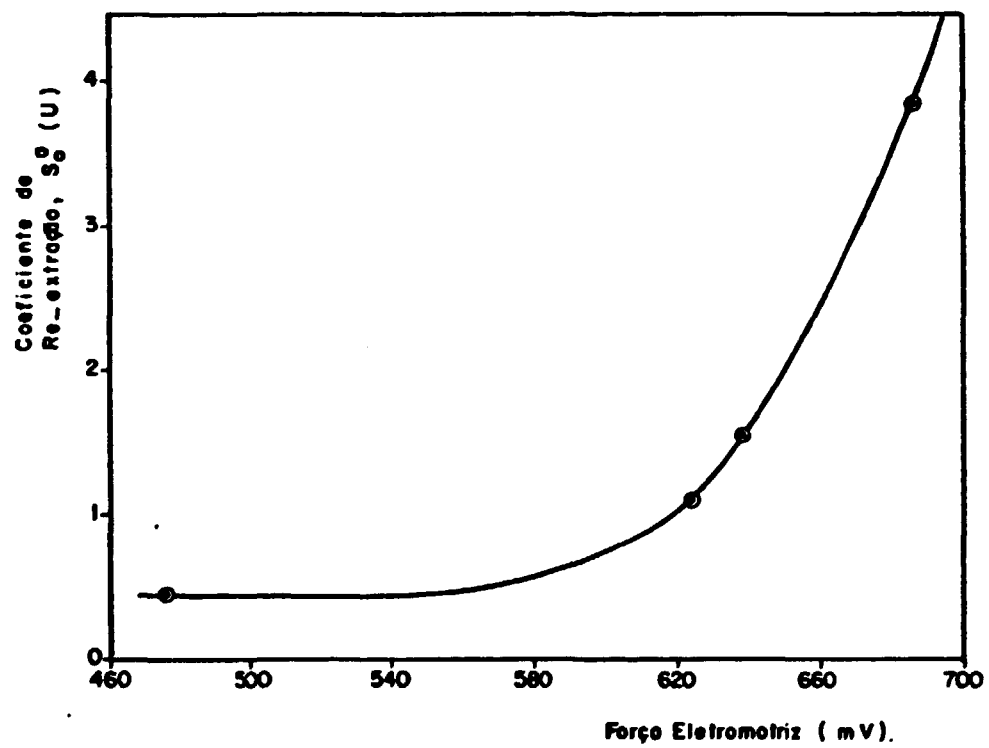
A FIGURA VII.13 mostra como varia o coeficiente de re-extração de urânio com o tempo de agitação das fases, usando como solução aquosa, refinado 28,6%  $P_2O_5$ . O  $S_o^a$  (U) aumenta com o tempo de contato até 5 min. tornando-se, em seguida, constante. Os valores dos coeficientes foram mais baixos do que os usuais devido à oxidação ineficiente do ácido.

### 2.2.5. Curva de Equilíbrio de Re-extração

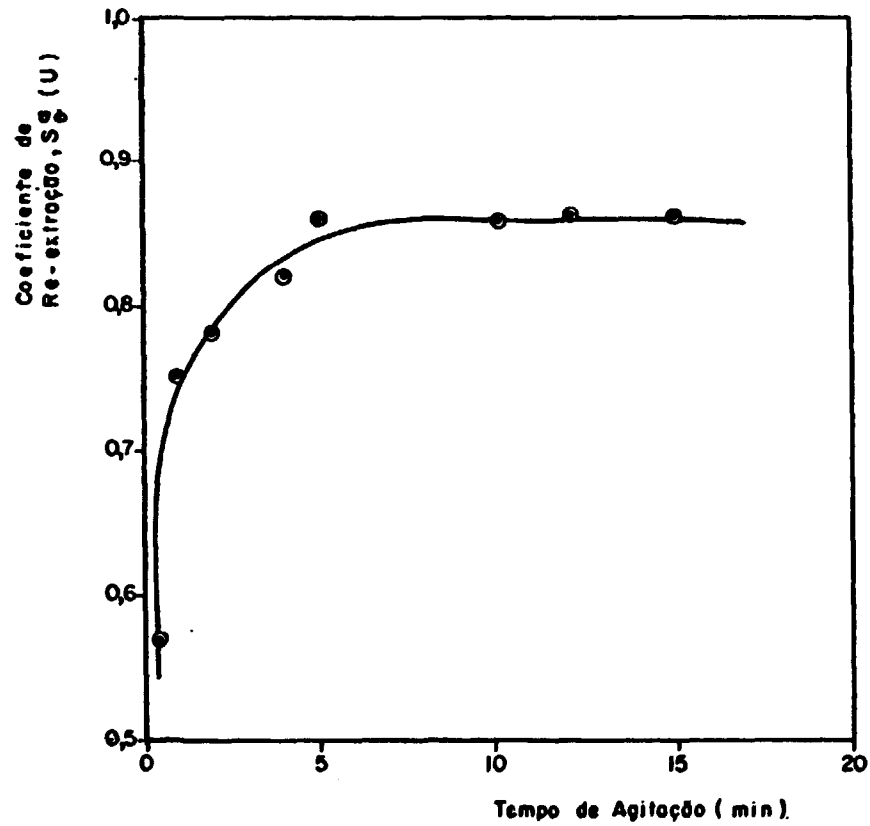
A FIGURA VII.14 apresenta o diagrama de equilíbrio para re-extração de urânio usando ácido fosfórico 54%  $P_2O_5$  em meio oxidante. Essa figura será usada no item VIII.1.3.2. na determinação do número de estágios de re-extração.

---

\* Referência- Eletrodo Pt/Calomelano sat.



**FIGURA VIII.12.-** Variação do Coeficiente de Re- extração com o F.e.m  
Fose oquoso Refinado 28,8%  $P_2O_5$



**FIGURA VII.13-Varição do Coeficiente de Re-extração com o Tempo de Agitação**  
**Fase Aquosa : Refinado 28,6 %  $P_2O_5$**

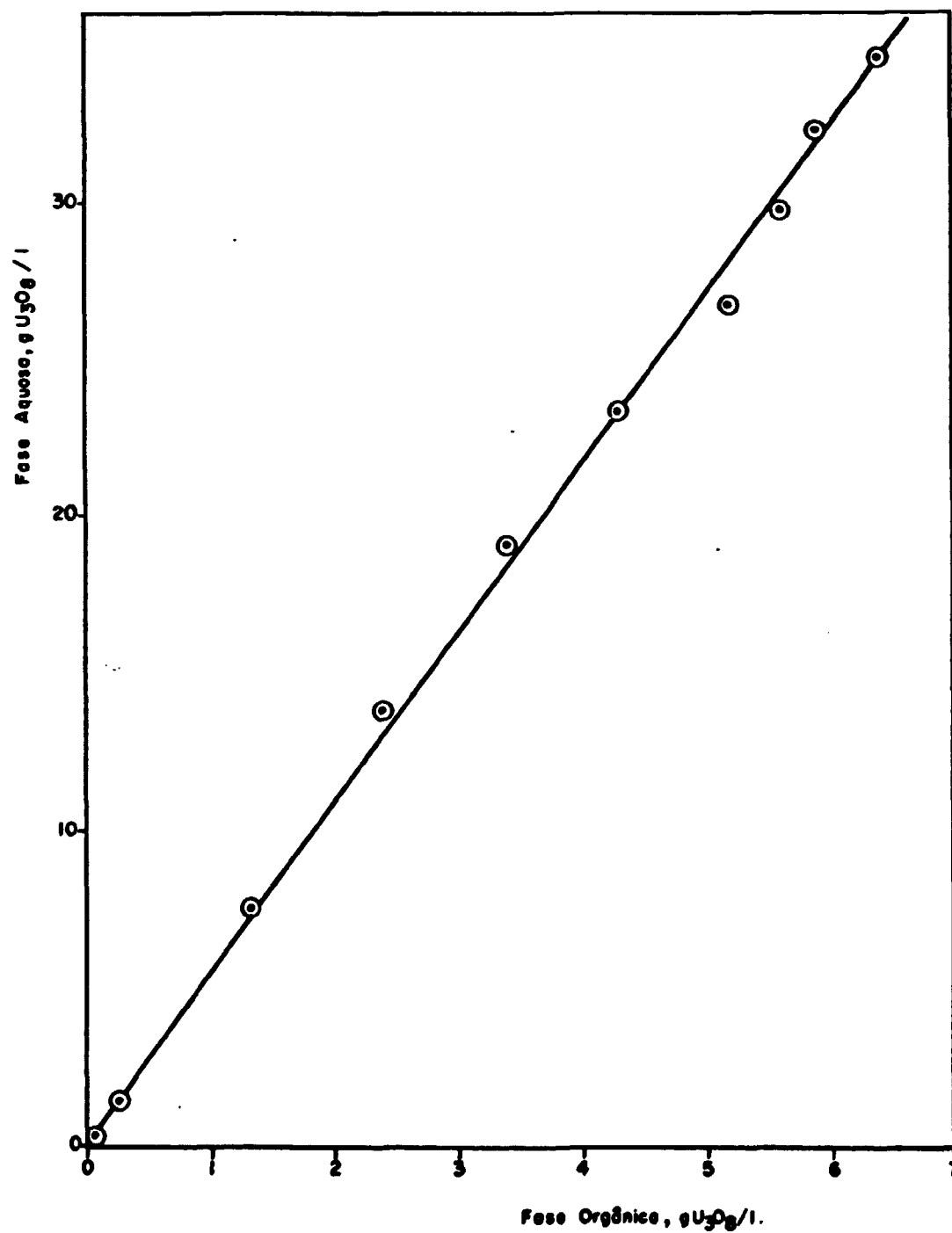


FIGURA VII. 14 - Diagrama de Equilíbrio de Re - Extração de Urânio H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 54% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**BIBLIOGRAFIA CONSULTADA**

1. ANWAL, M.A. Recuperação do urânio do ácido fosfórico; extração por solventes. Belo Horizonte, Nuclebrás, 1978. (NUCLEBRÁS - DRM).
2. DERRY, R. The recovery of uranium from phosphatic sources in relation to the E.E.C. Brussels, Commission of the European Communities, 1981 (EUR - 7324).
3. HURST, F. J. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid by solvent extraction. In: AIME annual meeting. Las Vegas, Nevada, 22 Feb. 1976. Proceedings .... Salt Lake City, Society of Mining Engineers of AIME, 1976. (CONF - 760203 - 1).
4. BERGERET, M. La récupération de l'uranium des phosphates. Informations Chemie, (214): 181-90. Spécial Juin 1981.
5. AUSTIN, R.D. OPPA uranium extraction process. A.I.Ch.E. 1982.
6. HABASHI, F. Die Vorgänge bei der Gewinnung von Uran aus Phosphorsäure. J. Inorg. Nucl.Chem., 13: 125-37, 1960.
7. LONG, R.S. et alii. Recovery of uranium from phosphates by solvent extraction. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, Geneva, 8 - 20 Aug. 1955. Proceedings.... New York, United Nations, 1956. v. 8, p. 77 - 80.
8. KOULOHERIS, A.P. Uranium recovery from phosphoric acid (a process engineering review). Paper read before the Fertiliser Society of London on the 13 th Dec. 1979. London, The Fertiliser Society/s.d./ ( The Fertiliser Society Proceedings, 187).

9. RITCEY, G.M. & ASHBROOK, A.W. Solvent extraction principles and applications to process metallurgy. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979. Pt. 2.
10. JOSA, J.M. & REBOLLO, R. Critical study on separation of uranium from phosphoric acid. In: AIChE - IMIQ JOINT - MEETING. Acapulco, Oct. 1980. Proceedings.../s.n.t./
11. HURST, F.J. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid by solvent extraction . Trans. Soc. Min. Eng. AIME, 262 (3): 240 - 8, Sept. 1977.
12. CRONAN, C.S. Capryl pyrophosphate ester extracts uranium from wet-process phosphoric acid. Chem. Eng., 66 (9): 108 - 11, 1959.
13. ARNOLD, W.D. et alii. Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid with octylphenyl acid phosphate. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21 (2): 301 - 8, 1982.

## CAPÍTULO VIII

TESTE CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO

Para o estudo do comportamento do sistema, realizou-se um teste contínuo na instalação micropiloto descrita no item V.3

Propôs-se fazer esse estudo em dois ciclos de extração, pelas razões expostas no item IV.3.3.4.2. A tabela VIII.1 mostra a composição da fase aquosa de alimentação usada no teste e a tabela VIII.2 as condições operacionais do processo.

TABELA VIII.1 - COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA

Componente	Concentração (g/l)
$U_3O_8$	2,38
$P_2O_5$	381,20
Fe	15,20
Al	3,71
Ca	4,00
$SO_4^{2-}$	15,05
F	10,75
Mg	1,08
Th	0,12
Índice de cor*	0,32
F.e.m.**	350 mV

---

\* Leitura de espectrofotômetro a 408 nm (Ref. água "O")

\*\* Antes da redução (Ref. eletrodo Pt/calomelano sat.)



TABELA VIII.2 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM DOIS CICLOS

	1º CICLO		2º CICLO			
	Extração	Re-extração	Extração	Lavagem	Re-extração	Regeneração
Taxa de alimentação, $\dot{O}/\dot{A}$	0,35	3,46	1,23	2	1,778	8
Vazão de fase aquosa, $\dot{A}$ (ml/min.)	61,3	6,2	13	8	9	2
Vazão de fase orgânica, $\dot{O}$ (ml/min.)	21,3	21,3	16	16	16	16
Relação de fases nos misturad, $O/A$	1,2	0,67	1,23	0,67	0,5	1,2
Tempo de residência nos misturadores, $\tau$ (min.)	2	5	2	6,75	1º Mist.10,12 2º Mist.9,61	9
Reciclo de fase aquosa, $\dot{R}_A$ (ml/min.)	-	26,5	-	16	1º Mist.23,86 2º Mist.24,72	11
Reciclo de fase orgânica, $\dot{R}_O$ (ml/min.)	52,4	-	-	-	-	-
Razão de reciclo	2,46	4,27	-	2	1º Mist.2,65 2º Mist.2,75	5,5
Número de estágios, $n$	4	6	6	3	2	1
Temperatura (°C)	40	40	30	26	40	40

## 1. PRIMEIRO CICLO DE EXTRAÇÃO

O objetivo do primeiro ciclo de extração é a obtenção de uma solução aquosa concentrada em urânio, a qual é posteriormente submetida ao segundo ciclo de extração. Foi usada a mistura OPPA - TBP como extratante.

### 1.1. Pré-tratamento do Ácido

O ácido fosfórico a ser processado foi inicialmente submetido à adsorção de compostos húmicos em leito de carvão ativo. A matéria orgânica presente no ácido deve ser removida porque causa problemas na separação das fases, ocasionando perdas excessivas de solvente. Além disso, o humus é, em parte, extraído<sup>(1)</sup> e, em certas circunstâncias, pode concentrar-se no solvente, diminuindo o coeficiente de extração de urânio.

O leito de carvão ativo é fixado em uma coluna e o ácido flui por gravidade. Durante sua passagem pela coluna há remoção de cor. O tempo de residência e a capacidade de saturação do carvão são as principais variáveis a se considerar. A primeira relaciona-se com as características do leito (tamanho e granulometria) e a segunda com a quantidade de matéria orgânica presente na fase aquosa de alimentação.

Num circuito contínuo devem-se usar colunas funcionando em paralelo. Após saturação de uma coluna deve-se regenerá-la passando uma base (NaOH) que remove a matéria orgânica adsorvida. Após a regeneração, o leito volta ao circuito.

Nessa etapa ocorre também a clarificação final do ácido.

O índice de cor inicial é de 0,32 (referência água "0"). Após adsorção passa para 0,28.

Seguindo-se essa etapa, fez-se a redução do urânio, a princípio com Fe em pó, grau P.A. e, posteriormente com limalha de ferro industrial, podendo-se estimar os seguintes consumos:

Consumo Fe em pó, grau P.A. : 8g Fe/l licor

Consumo limalha de ferro industrial: 17g limalha/l licor

Em ambos os casos o potencial atingido foi de 100 mV\*, assegurando-se que todo urânio estava na forma tetravalente, pela ausência de  $Fe^{+3}$  na solução.

## 1.2. Determinação dos Fluxos de Entrada

### 1.2.1. Extração

As vazões de lixívia e do solvente orgânico foram calculadas por meio das seguintes expressões:

$$\dot{A} = \frac{f \cdot V_{ef}}{\tau} \quad (\text{Eq. VIII.1})$$

$$\dot{O} = \frac{\dot{A} \cdot C_{U_3O_8}}{S_o \cdot S_t} \quad (\text{Eq. VIII.2})$$

$$\tau = \frac{V_{ef}}{\dot{A} + \dot{O} + \dot{R}_o} \quad (\text{Eq. VIII.3})$$

Onde:

$\dot{A}$  = vazão volumétrica da lixívia (ml/min.)

$\dot{O}$  = vazão volumétrica do solvente (ml/min.)

$f$  = fração volumétrica da fase aquosa no misturador  
onde  $O/A = 1,2$

$V_{ef}$  = volume efetivo do misturador (cm<sup>3</sup>)

$\tau$  = tempo de residência no misturador (min.)

$C_{U_3O_8}$  = concentração de  $U_3O_8$  na lixívia (g/l)

---

\* Ref. eletrodo Pt/calomelano sat.

$S_o$  = capacidade de saturação do solvente (g/l)

$S_t$  = capacidade de trabalho (percentagem de  $S_o$ )

$\dot{R}_o$  = reciclo de fase orgânica (ml/min.)

Decidiu-se trabalhar com 90% da capacidade de saturação do solvente, determinada em  $7,6gU_3O_8/l$  (ver item VII.1.9). O tempo de residência foi fixado em 2 min. Tem-se, substituindo os valores nas expressões dadas:

$$\dot{A} = \frac{0,454 \times 270}{2} = 61,3 \text{ ml/min.}$$

$$\dot{O} = \frac{61,3 \times 2,38}{7,6 \times 0,9} = 21,3 \text{ ml/min.}$$

$$2 = \frac{270}{61,3 + 21,3 + \dot{R}_o} \rightarrow \dot{R}_o = 52,4 \text{ ml/min.}$$

$\dot{R}_o$  é um reciclo interno de fase orgânica usado para manter a relação volumétrica no misturador igual a  $\frac{O}{A} = 1,2$  já que a taxa de alimentação fornece uma relação  $\frac{O}{A} = 0,35$ .

Foi feito reciclo de fase orgânica em todos os estágios, de modo que essa fase permanecia contínua e a fase aquosa dispersa.

### 1.2.2. Re-extração

Tendo sido fixada a vazão do solvente orgânico em  $21,3 \text{ ml/min.}$ , a vazão do ácido fosfórico pôde ser estimada, tendo em vista a obtenção de um extrato aquoso contendo  $23g U_3O_8/l$ .

O fator de concentração de urânio permite determinar a taxa de alimentação:

$$\frac{\dot{O}}{\dot{A}} = \frac{C_E}{S_t - C_R} \quad (\text{Eq.VIII.4})$$

Onde  $C_E$  = concentração de  $U_3O_8$  desejada no extrato aquoso = 23 g/l.

$C_R$  = concentração de  $U_3O_8$  desejada na fase orgânica esgotada = 0,2 g/l

$$\text{Assim, } \frac{\dot{O}}{\dot{A}} = \frac{23}{6,84 - 0,2} = 3,46$$

A vazão de ácido é então determinada:

$$\dot{A} = \frac{\dot{O}}{3,46} = \frac{21,3}{3,46} = 6,2 \text{ ml/min.}$$

O tempo de residência foi fixado em 5 minutos e o re ciclo de fase aquosa calculado em:

$$\dot{R} = \frac{270}{5} - 21,3 - 6,2 = 26,5 \text{ ml/min.}$$

### 1.3. Determinação do Número de Estágios de Extração e Re-extração

#### 1.3.1. Extração

O número teórico de estágios de extração foi determinado pelo método de McCabe-Thiele. Foi utilizada a curva de extração apresentada no item VII. 1.10.

A figura VIII.1 representa um processo de extração em contra-corrente composto de N estágios. As fases aquosa e orgânica fluem de estágio a estágio em contra-corrente e fornecem dois produtos finais, o refinado de composição  $x_n$  e o extrato, de composição  $y_1$ .

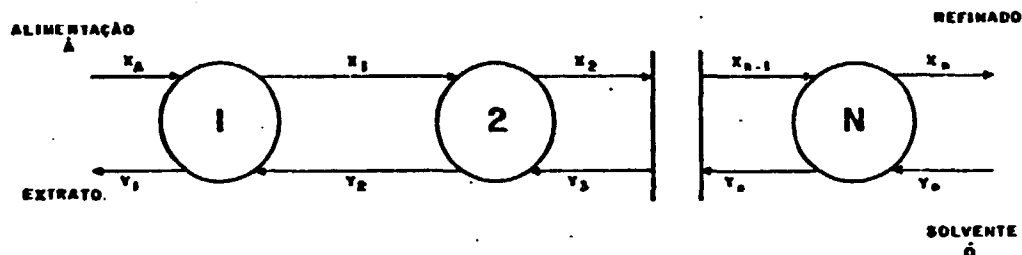


FIGURA VIII.1 - Extração Multiestágio em Contra-corrente

Onde:

$x_A$  = Concentração de urânio na fase aquosa de alimentação.

$x_1, x_2 \dots x_3$  = concentração de urânio na saída de cada estágio.

$y_0$  = Concentração de urânio no solvente ao entrar no sistema.

$y_1, y_2 \dots y_n$  = Concentração de urânio no solvente na saída de cada estágio.

$\dot{A}$  = Vazão da fase aquosa

$\dot{O}$  = Vazão da fase orgânica

Um balanço material global, para urânio, no sistema fornece:

$$\dot{A}x_A + \dot{O}y_0 = \dot{A}x_n + \dot{O}y_1 \quad (\text{Eq.VIII.5})$$

$$\text{ou } \frac{\dot{A}}{\dot{O}} = \frac{y_1 - y_0}{x_A - x_n} \quad (\text{Eq. VIII.6})$$

A Eq.VIII.6 é a equação de uma reta, a reta de operação, de inclinação  $\dot{A}/\dot{O}$  e que passa pelos pontos  $(x_A, y_1)$  e  $(x_n, y_0)$ . Como os dois líquidos são insolúveis, as vazões A e O são constantes.

Considerando que:

$$x_n = 0 \quad (\text{para remoção completa de urânio})$$

$$x_A = 2,38 \text{ g U}_3\text{O}_8/\ell$$

$$y_0 = 0$$

$$y_1 = S_t = 6,84 \text{ g U}_3\text{O}_8/\ell \quad (90\% \text{ da capacidade de saturação do solvente})$$

Assim:

$$\frac{\dot{A}}{\dot{O}} = \frac{6,84}{2,38} = 2,87$$

A FIGURA VIII.2 mostra a construção para a determinação do número de estágios. Observa-se que são necessários 3 estágios para obtenção de um refinado contendo 20 ppm de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Na prática usa-se 1 estágio a mais. Portanto, foram determinados 4 estágios para a etapa de extração.

### 1.3.2. Re-extração

De maneira semelhante determinou-se o número de estágios de re-extração. A reta de operação tem inclinação  $\dot{O}/\dot{A}$  e passa pelos pontos  $(x_i, y_f)$  e  $(x_f, y_i)$ , onde:

$x_i$  = Concentração de urânio na fase aquosa inicial, na entrada da etapa de re-extração.

$x_f$  = Concentração de urânio no extrato aquoso.

$y_i$  = Concentração de urânio no solvente carregado ao entrar na etapa de re-extração.

$y_f$  = Concentração de urânio no solvente esgotado.

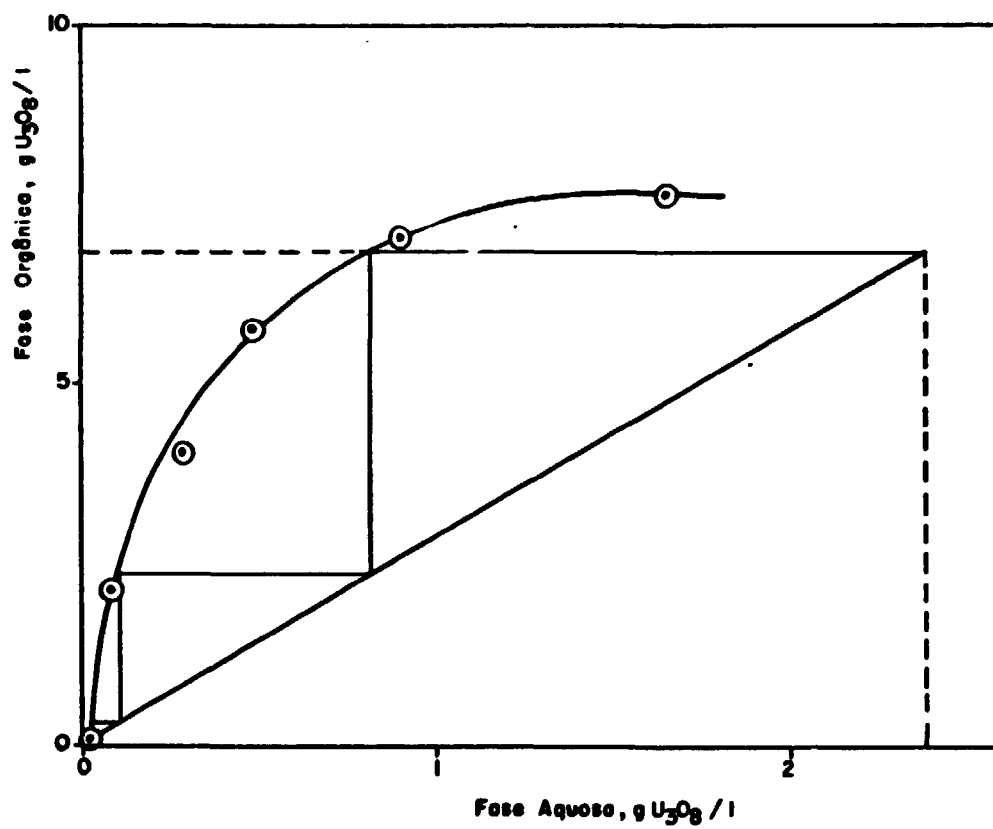


FIGURA VIII. 2 - Diagrama de McCabe - Thiele. Extração.



$\dot{O}$  = Vazão do solvente orgânico

$\dot{A}$  = Vazão da solução re-extratante

Considerando que:

$$x_i = 0$$

$$y_i = 6,84g \text{ U}_3\text{O}_8/l$$

$$x_f = 23g \text{ U}_3\text{O}_8/l$$

$$y_f = 0,2g \text{ U}_3\text{O}_8/l$$

Obtém-se a inclinação da reta:

$$\frac{\dot{O}}{\dot{A}} = \frac{x_f - x_i}{y_i - y_f} = \frac{23}{6,84 - 0,2} = 3,46$$

A FIGURA VIII.3 mostra que são necessários 6 estágios para remoção do urânio, deixando o solvente esgotado com 200 ppm de  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Contudo, observando a linearidade da curva de equilíbrio, pode-se estimar o número de estágios teóricos pela bem conhecida equação de Fenske<sup>(4)</sup>, derivada, em sua origem, para separações por destilação:

$$\frac{y_i - y_f/k}{y_f - y_f/k} = \frac{E^{n+1} - 1}{E - 1} \quad (\text{Eq.VIII.7})$$

e

$$E = k \cdot \frac{A}{O} \quad (\text{Eq.VIII.8})$$

Onde:

$n$  = Número de estágios teóricos

$k$  = Inclinação da reta de equilíbrio

$\underline{O}$  = Inclinação da reta de operação

$\underline{A}$

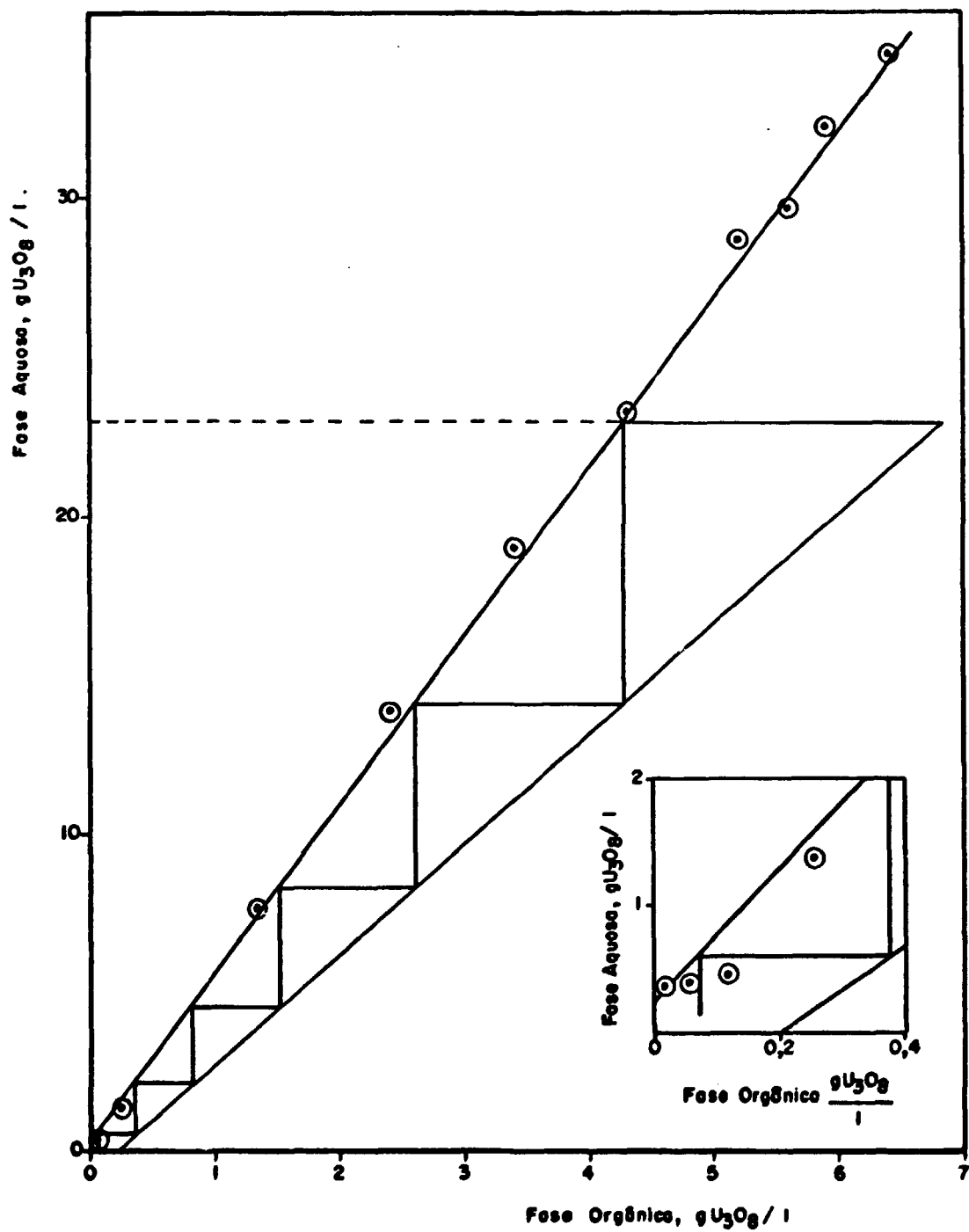


FIGURA VII. 3 - Diagrama de McCabe - Thiele. Re - Extração

Pela FIGURA VIII.3, tem-se:

$$k = 5,34$$

$$E = 5,34 \times \frac{1}{3,46} = 1,54$$

Substituindo esses valores na Eq. VIII.7 tem-se que:

$$\frac{6,84 - 0,2/5,34}{0,2 - 0,2/5,34} = \frac{1,54^{n+1} - 1}{1,54 - 1}$$

De onde resulta  $n = 6$  estágios

Esse resultado confirma o obtido pelo método gráfico de McCabe - Thiele. Portanto foram usados 6 estágios para etapa de re-extração de urânio do OPPA.

#### 1.4. Resultados de Operação Contínua

O teste contínuo teve duração aproximada de 20 horas e foram processados cerca de 75 litros de lixívia.

Foram feitas amostragens de fluxos e inter-estágio em períodos diferentes. O tempo de coleta de amostra era determinado pela estabilidade do sistema e o volume recolhido era o mínimo possível para análise, evitando, assim, perturbações no circuito.

Os dados apresentados, relativos a cada etapa, representam os resultados obtidos nas melhores condições de operação e estabilidade do sistema.

##### 1.4.1. Extração

A temperatura de trabalho determinada para essa etapa foi de 40°C. Porém, devido ao difícil controle das baixas vazões empregadas e ao ajuste manual do fluxo de água quente, havia oscilações de temperatura no sistema.

Devido a problemas na etapa de re-extração (descritos no item VIII.1.4.2), os resultados de extração foram condicionados a dois períodos.

No primeiro, o solvente de alimentação apresentava-se isento de urânio e, no segundo, após etapa de re-extração, ele foi reciclado mesmo sem encontrar-se esgotado a nível estipulado. Analisa-se, a seguir, cada um desses períodos.

#### 1.4.1.1. Primeiro Período - Solvente Novo

Com 4 estágios de equilíbrio, o solvente foi carregado deixando a fase aquosa com 0,005g  $U_3O_8/l$ , obtendo-se rendimento de extração de 99,79%. A FIGURA VIII .4 mostra os dados de operação contínua para esse período. Pela figura verifica-se que o solvente extraiu 1,57% do Al presente na lixívia e pequena parte do Fe (1,10%).

No estágio 1 há extração de grande quantidade de Fe e Al, observando-se um decréscimo à medida que o solvente vai sendo carregado.

Pode-se explicar esse comportamento em termos da contactação inicial do solvente com uma fase aquosa pobre em urânio, havendo então a extração preferencial de Fe e Al.

À medida que o solvente entra é contactado com fases aquosas mais ricas em urânio, as impurezas são deslocadas e esse é preferencialmente fixado.

Não foram obtidos dados de equilíbrio inter-estágio para a extração de Th, Ca e terras raras, mas a análise dos fluxos de entrada e saída indicam que o OPPA extraiu quase todo o Th (94%) e grande parte das terras raras (cerca de 40%). Das terras raras presentes na lixívia (Y, Yb, Nd, Ce, Pr e La) apenas Y e Yb se encontravam em concentração suficientemente alta para serem extraídas. A presença de Ca não interfere na extração de urânio.

FASE ORGÂNICA  $\dot{Q} = 21,3 \text{ ml/min}$

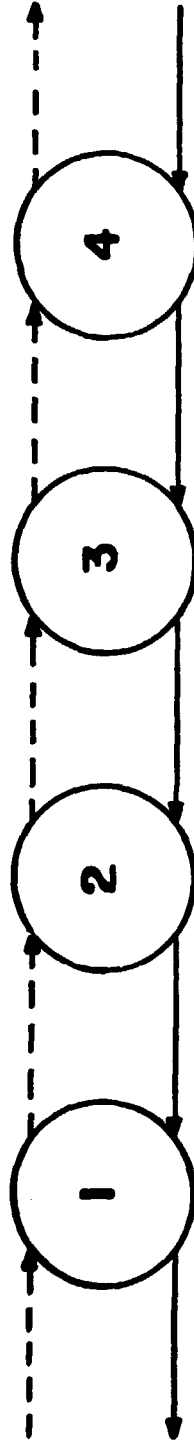
0,001  
0,070  
 0,30  
 0,0058  
 0,02  
 0,013

0,082  
2,76  
 1,66

0,249  
2,52  
 0,87

1,541  
2,61  
 1,21

6,837  
0,90  
 0,68  
 0,029  
 0,87  
 0,19  
 0,60



0,005  
 387,16  
26,17  
 8,14  
 1,04  
 0,02  
 0,13  
 0,024

0,033  
27,10  
 8,61

0,091  
27,02  
 8,34

0,540  
27,05  
 8,45

2,38  
 381,20  
26,46  
 8,27  
 1,05  
 0,315  
 0,19  
 0,040

LEGENDA: U<sub>308</sub> (g/l) FASE AQUOSA  $\dot{A} = 61,3 \text{ ml/min}$   
 P<sub>205</sub> (g/l)

Fe (g/l)  
 Al (g/l)  
 Co (g/l)  
 Th (g/l)  
 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/l)  
 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/l)

FIGURA: VM.4-Dados de Operação Contínua - Extração - Primeiro Período

#### 1.4.1.2. Segundo Período - Introdução de Reciclo do Solvente

Com o reciclo do solvente, a fase orgânica de alimentação continha grande quantidade de urânio, indicando ineficiência na etapa de re-extração.

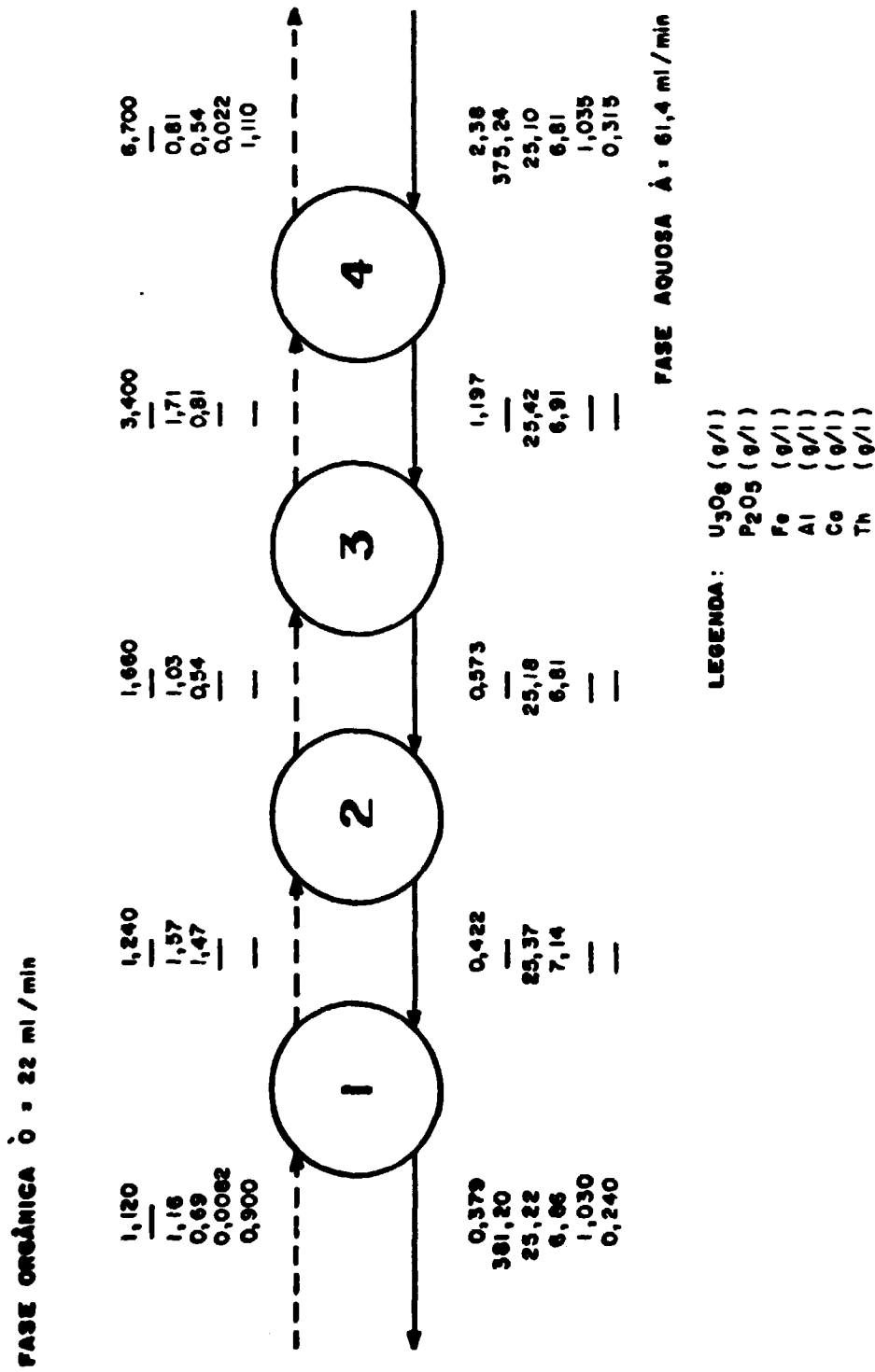
A extração de urânio ficou prejudicada, com o refinado contendo alto teor de urânio (cerca de 400 ppm). Embora o solvente já entrasse no sistema carregado em urânio, ele ainda foi capaz de extrair grande quantidade desse íon, saindo com um teor de 6,7g  $U_3O_8/l$ . A FIGURA VIII.5, apresenta os dados de operação contínua para esse período.

#### 1.4.1.3. Comportamento Físico de Extração

A separação de fases foi nítida e rápida, não ocorrendo problemas de emulsão. Utilizou-se fase orgânica contínua em todos os estágios, objetivando minimizar as perdas de solvente por arraste e permitir uma separação de fases mais eficiente. Houve oscilações na temperatura média de estágio a estágio e, no período de maior estabilidade, uma variação de  $\pm 1^{\circ}C$  pôde ser observada.

#### 1.4.2. Re-extração

Foi utilizado ácido fosfórico via úmida isento de urânio na concentração de 54%  $P_2O_5$ . A oxidação do ácido foi feita inicialmente com  $H_2O_2$  57% em peso mas, durante o teste, observou-se que o potencial de oxidação atingia níveis muito baixos (em torno de 450 mV), principalmente no primeiro estágio. Para elevar seu valor fez-se a adição periódica de  $H_2O_2$ , sempre que necessário. Posteriormente, para evitar a diluição do ácido e distúrbios no controle das vazões, a oxidação passou a ser feita com  $NaClO_3$  sólido. Com a estabilização do sistema, o potencial manteve-se constante (900mV no primeiro estágio).



**FIGURA VIII. 5 - Dados de Operação Contínuo — Extração — Segundo Período**

Os seguintes consumos de oxidante podem ser estimados para essa etapa:

Consumo  $\text{H}_2\text{O}_2$  57% = 2,77 g/l ácido  
Consumo  $\text{NaClO}_3$  = 10g/l ácido

Os dados de operação contínua encontram-se na FIGURA - VIII.6. As análises de  $\text{U}_3\text{O}_8$  do orgânico esgotado mostraram que ele continha grande quantidade de urânio, indicando que o sistema não estava sendo eficiente para promover a separação desejada.

O solvente efluente da etapa de re-extração continha mais de 1000 ppm de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , enquanto que o nível estipulado era de 200 ppm de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Não foi obtida a concentração do extrato aquoso desejada (23g  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l}$ ) e a extração foi prejudicada, quando reciclou-se o solvente, saindo o refinado de extração com alto teor de urânio, conforme exposto no item VIII 1.4.1.2.

Em relação ao comportamento do Fe observa-se aumento no seu teor em fase orgânica, no efluente da etapa de re-extração. Isso parece indicar ineficiente oxidação de urânio, pois os íons férricos estão sendo extraídos pelo OPPA ao invés de oxidar o urânio. Esse problema torna-se mais crítico no primeiro estágio de re-extração, onde a fase aquosa inicialmente oxidada, percorreu todo o sistema e encontra-se parcialmente reduzida, pelo que, o teor de urânio decresce do segundo para o primeiro estágio.

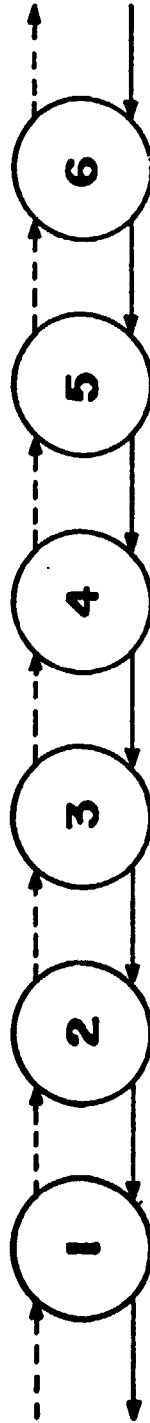
Para contornar essa deficiência foi necessária a adição periódica de  $\text{NaClO}_3$  no primeiro estágio, para manter o potencial de oxidação em um nível adequado.

O Al foi também extraído pelo solvente enquanto que os demais elementos presentes (Ca, TH, Y e Yb) foram re-extraídos.



FASE ORGÂNICA  $\dot{V} = 22,0 \text{ ml/min}$

6,800	7,500	6,900	6,100	5,491	2,914	1,100
0,96	3,32	1,10	0,96	3,20	1,13	1,15
0,86	0,95	0,95	0,62	0,63	1,10	1,35
0,023						0,012
0,960						0,900
0,26						0,07
0,060						0,010



19,971	22,416	20,321	17,527	15,470	6,400	0,067
649,23						881,53
17,10	25,34	17,59	17,10	24,92	17,69	17,76
11,42	11,73	11,73	10,58	11,31	12,26	13,13
0,138						0,093
0,690						0,480
0,86						0,20
0,198						0,023

LEGENDA:

- U308 (g/l)
- P205 (g/l)
- Fe (g/l)
- Al (g/l)
- Ca (g/l)
- Th (g/l)
- Y2O3 (g/l)
- Yb2O3 (g/l)

FASE AQUOSA  $\dot{V} = 6,3 \text{ ml/min}$

FIGURA VIII. 6 Dados de Operação Contínua - Re - extracção.

#### 1.4.2.1. Comportamento Físico de Re-extração

A separação de fases foi boa nessa etapa não ocorrendo problemas de emulsão. Manteve-se fase aquosa contínua em todos os estágios.

O controle de temperatura foi crítico devido a problemas operacionais e não se manteve constante o nível estabelecido (40°C) ocorrendo flutuações de até 5°C.

#### 1.4.3. Controle da Concentração do Solvente

A decomposição sofrida pelo extratante OPPA exige que se faça um controle periódico de sua concentração com o ajuste necessário para manter a sua capacidade extractiva. Durante o teste foi experimentado um controle da concentração do OPPA por meio da determinação do coeficiente de extração. Para isso foram obtidos, em testes preliminares, dados para a construção de uma curva de variação do  $E_a^0$  (U) com a concentração de OPPA.

Para evitar interferência de impurezas, foi usada, para a obtenção desses dados, uma solução sintética contendo 2,23g  $U_3O_8/l$ , 381,12g  $P_2O_5/l$ ; 10,5g  $SO_4^{2-}/l$  e 0,40 g  $Fe^{+2}/l$ . A FIGURA VIII.7 apresenta a curva obtida. A fase orgânica era constituída da mistura OPPA-TBP na proporção volumétrica 5:1 diluída em MCE.

Durante o teste contínuo era retirada uma amostra de orgânico esgotado, contactado com a solução sintética e determinado o  $E_a^0$  (U) pela análise das fases aquosa e orgânica. Pela FIGURA VIII.7 determinava-se a concentração do OPPA.

O ajuste da concentração era, então, possível, pelo acréscimo adequado de uma solução de OPPA-TBP na concentração de 47,4% em MCE, dado pela seguinte expressão:

$$V = \frac{35 - 2,95 C}{47,4} \quad (\text{Eq.VIII.9})$$

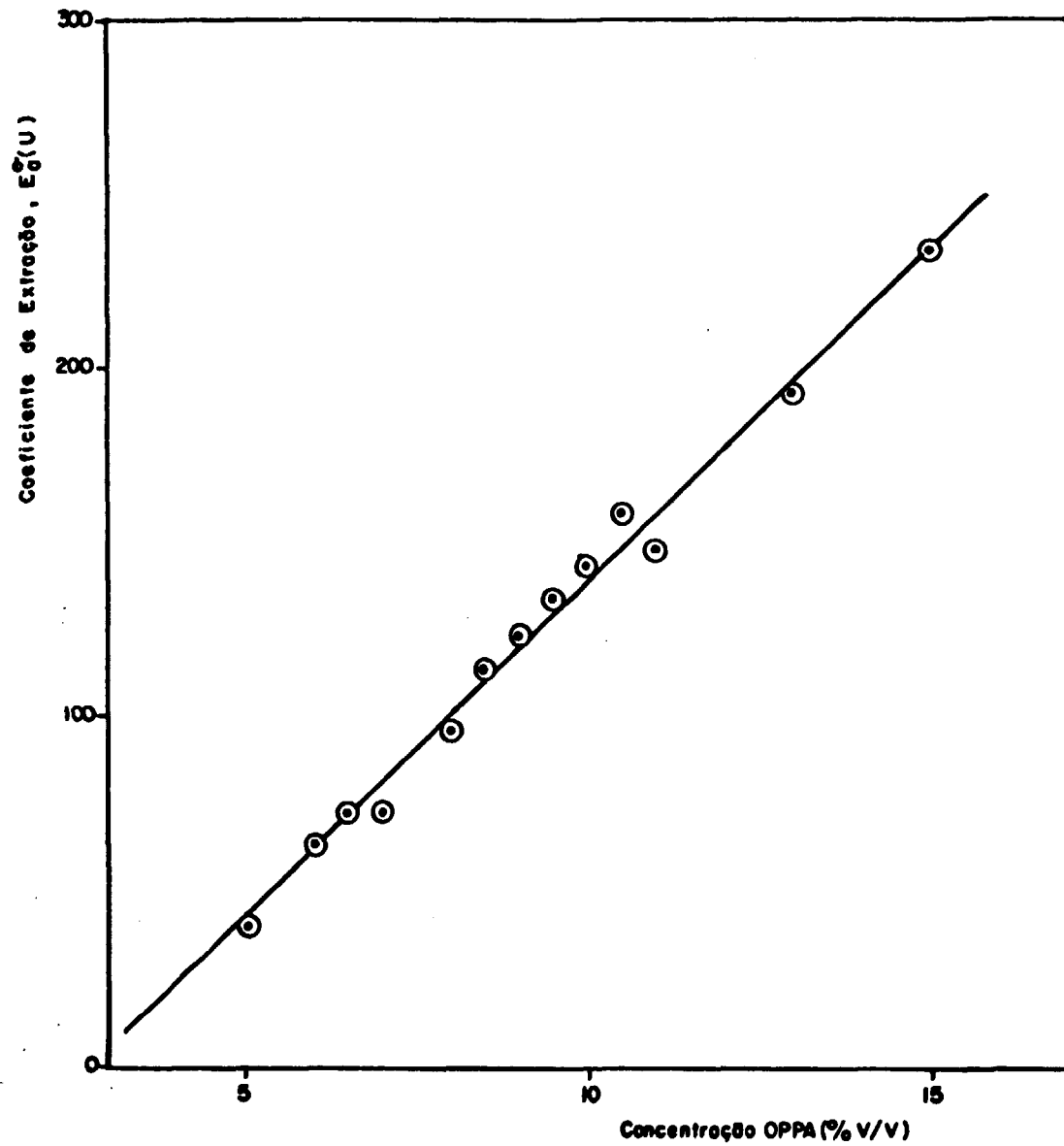


FIGURA VIII. 7 - Diagrama para Controle de Concentração de OPPA

Onde:

V = volume (em litros) de OPPA 47,4% v/v a acrescentar  
 C = concentração real do OPPA, determinada pelo  
 $E_a^0$  (U) e pela FIGURA VIII.7

O ajuste era feito em 2,95l de solvente esgotado, completando-se o volume de 3,5, após acréscimo do OPPA 47,4% com MCE.

Esse controle não pôde, contudo ser realizado, porque devido à ineficiente re-extração, o solvente saía carregado de urânio e a determinação do  $E_a^0$  (U) tornou-se inexpressiva.

Foi possível observar, porém, que o extratante não sofreu degradação acentuada pois o mesmo continuou a extrair urânio, mesmo já estando carregado ao entrar na etapa de extração, e após vários ciclos de uso.

## 2. SEGUNDO CICLO DE EXTRAÇÃO

O objetivo desse segundo ciclo de extração é a purificação do extrato aquoso de urânio obtido no primeiro ciclo.

O solvente usado foi a mistura  $D_2$ EHPA-TOPO. Como a fase aquosa de alimentação é rica em urânio, é possível o uso de um solvente menos concentrado em  $D_2$ EHPA - 0,3M. A proporção  $D_2$ EHPA: TOPO mais favorável<sup>(2)</sup> ao efeito sinérgico da mistura é de 4:1. Portanto, a concentração de TOPO usada foi 0,075M.

Antes de entrar na etapa de extração, a fase aquosa de alimentação sofreu diluição passando sua concentração em  $P_2O_5$  de 54% a 29%. Esse tratamento é necessário porque altas concentrações de fosfato são desfavoráveis à extração de urânio.

A oxidação do ácido não é, usualmente, necessária porque

é feita antes da etapa de re-extração do primeiro ciclo , e o urânio já se encontra no estado hexavalente.

O número de estágios usado em cada etapa desse segundo ciclo foi determinado com base no trabalho desenvolvido <sup>(3)</sup> pela Divisão de Processos do CDTN - Nuclebrás sobre extração de urânio com D<sub>2</sub>EHPA-TOPO. O fluxo de entrada das fases foi determinado de modo semelhante ao primeiro ciclo (item VIII.1.2) com exceção da etapa de re-extração , apresentado a seguir.

Utilizou-se (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,3M como solução re-extratante com objetivo de produzir um re-extrato líquido de TUA ( tri - carbonato de urânio e amônio). Para isto, deve-se usar solução diluída de carbonato de amônio devido à dependência da solubilidade de urânio com a concentração do carbonato. A TABELA VIII.3 apresenta alguns dados de solubilidade de urânio em solução de carbonato em função da temperatura.

TABELA VIII.3 - Solubilidade de Urânio em Soluções 0,4M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em Função da Temperatura

Temperatura (°C)	Concentração U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ( g/l)
30	21,24
35	26,46
40	30,29
45	31,33

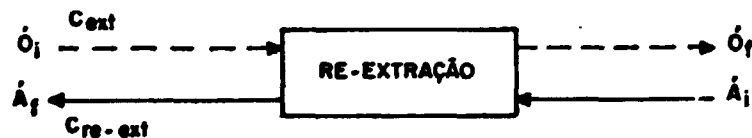
Em soluções 0,3M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a solubilidade do urânio é superior ao apresentado na TABELA VIII.3, porém não é muito diferente dos valores dados. A temperatura de trabalho foi estipulada em 40°C. Procurou-se, no entanto, produzir um re-extrato líquido com teor de urânio bem inferior ao valor limite para aquela temperatura, devido a decréscimos da mesma ocorrentes nas tubulações dos equipamentos ou ou

tros problemas operacionais que podem surgir. Determinou-se portanto, produzir um re-extrato com concentração de 22g  $U_3O_8/l$ . Nessa etapa é importante controlar o pH na faixa de 8,2 - 8,3, posto que, para valores abaixo de 8,2 não se tem re-extração e, para valores acima de 8,5, há a precipitação de urânio e ferro. O pH foi controlado pela adição de amônia.

### 2.1. Determinação do Fluxo de Carbonato de Amônio

Conforme exposto no item IV.3.3.4.2, durante a re-extração, ocorre a formação do sal de  $D_2EHPA$ , o qual é solvatado. Para  $D_2EHPA$  na concentração 0,3M, este acréscimo é de 10 moles  $H_2O/mol$   $D_2EHPA$  ou seja, 5,4% em volume de solvente.

Para a determinação do fluxo de carbonato de amônio faz-se o seguinte balanço de massas para urânio:



Onde:

$\dot{A}_i$  = vazão do carbonato de amônio (ml/min.)

$\dot{A}_f$  = vazão do re-extrato (ml/min.)

$\dot{O}_i$  = vazão do solvente carregado (ml/min.)

$\dot{O}_f$  = vazão do solvente esgotado (ml/min.)

$C_{ext}$  = concentração do urânio no solvente carregado (g/l)

$C_{re-ext}$  = concentração de urânio no re-extrato aquoso (g/l)

Supondo re-extração total de urânio tem-se:

$$O \times \dot{A}_i + C_{\text{ext}} \times \dot{O}_i = O \times \dot{O}_f + C_{\text{re-ext}} \times \dot{A}_f$$

(Eq.VIII.10)

$$\text{ou } \dot{A}_f = \frac{C_{\text{ext}}}{C_{\text{re-ext}}} \cdot \dot{O}_i$$

Como,

$$\dot{A}_f = \dot{A}_i - 0,054 \dot{O}_i \quad (\text{Eq. VIII.11})$$

Obtém-se a vazão de carbonato substituindo a Eq. VIII. 11 na Eq. VIII.10:

$$\dot{A}_i = \frac{C_{\text{ext}}}{C_{\text{re-ext}}} \dot{O}_i + 0,054 \dot{O}_i \quad (\text{Eq. VIII.12})$$

Considerando que:

$$\dot{O}_i = 16 \text{ ml/min.}$$

$$C_{\text{ext}} = 11,3 \text{ g U}_3\text{O}_8/\ell$$

$$C_{\text{re-ext}} = 22,0 \text{ g U}_3\text{O}_8/\ell$$

Obtem-se  $\dot{A}_i$  pela Eq. VIII.12:

$$\dot{A}_i = \frac{11,3}{22,0} \times 16 + 0,054 \times 16$$

$$\therefore \dot{A}_i = 9 \text{ ml/min.}$$

## 2.2. Determinação dos Fluxos de Saída

O fluxo de saída do solvente esgotado estará acrescido de 5,4% em volume:

$$\dot{O}_f = 1,054 \dot{O}_i = 1,054 \times 16 = 16,86 \text{ ml/min.}$$

O fluxo de re-extrato será, conseqüentemente, 5,4% em volume, menor:

$$\dot{A}_f = \dot{A}_i - 0,054 \dot{O}_i = 9 - 0,86 = 8,14 \text{ ml/min.}$$

## 2.3. Determinação da Vazão de Reciclo

Para se ter uma re-extração eficiente é necessário manter fase aquosa contínua nos misturadores. Isso é feito por meio do reciclo da fase aquosa, obtido pela expressão:

$$\frac{A}{O} = \frac{\dot{R}_A + \dot{A}}{\dot{O}} \quad (\text{Eq.VIII.13})$$

Fixando  $\frac{A}{O} = 2$  nos misturadores, obtém-se:

1º misturador:

$$2 = \frac{\dot{R}_A + 8,14}{16} \rightarrow \dot{R}_A = 23,86 \text{ ml/min.}$$

2º misturador:

$$2 = \frac{\dot{R}_A + 9}{16,86} \rightarrow \dot{R}_A = 24,72 \text{ ml/min.}$$



#### 2.4. Cálculo dos Tempos de Residência

O volume efetivo do misturador usado foi 486 cm<sup>3</sup>. O tempo de residência em cada misturador é obtido pela Eq. VIII.3:

1º misturador:

$$\tau = \frac{486}{16 + 8,14 + 23,86} \rightarrow \tau = 10,12 \text{ min.}$$

2º misturador:

$$\tau = \frac{486}{16,86 + 9 + 24,72} \rightarrow \tau = 9,61 \text{ min.}$$

#### 2.5. Resultados de Operação Contínua

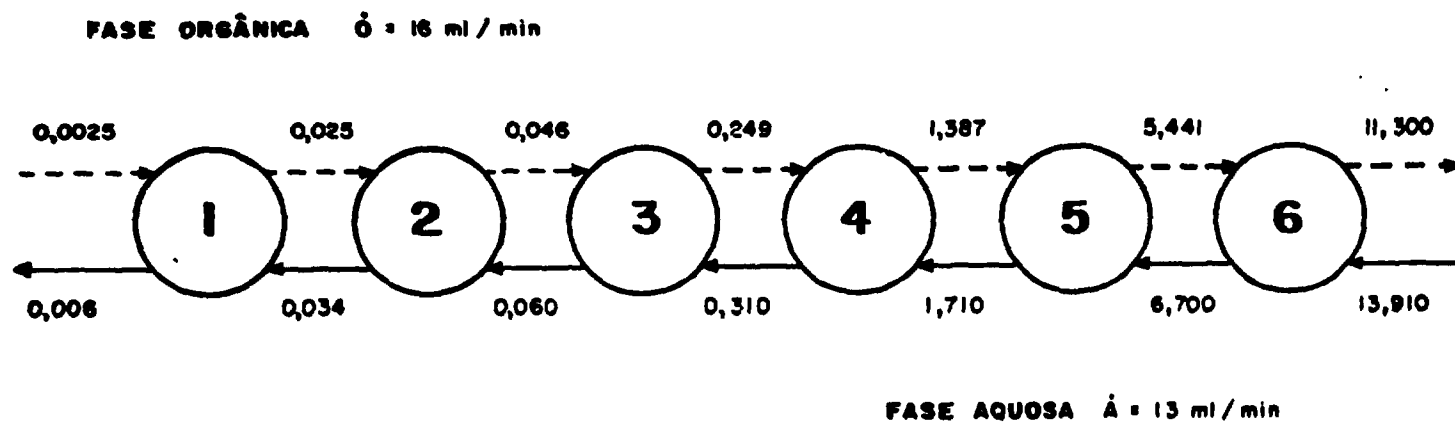
Após diluição, a fase aquosa de alimentação alimentou a etapa de extração com um teor de urânio de 13,9 g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l.

##### 2.5.1. Extração

A FIGURA VIII.8 mostra os dados de equilíbrio para extração de urânio. Houve um rendimento de 99,95% ficando o refinado com 6 ppm de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. A temperatura média foi de 30°C sendo esta, a temperatura ambiente. A separação de fases foi boa, não ocorrendo problemas nessa etapa.

##### 2.5.2. Lavagem

Esta etapa é necessária para a remoção do ácido fórfico co-extraído presente no solvente. A sua permanência é indesejável pois não só ocasiona a contaminação do produto final, como leva a problemas físicos na etapa de re-extração, como à formação de emulsões.



LEGENDA :  $U_3O_8 \text{ (g/l)}$ .

FIGURA VIII. 8 - Dados de Operação Contínua - Extração - Segundo Ciclo.

A FIGURA VIII.9 mostra os dados de operação contínua desta etapa. Não foi possível a determinação do teor de  $H_3PO_4$  no solvente por falta de métodos analíticos precisos. Estima-se, no entanto, pelo perfil de concentrações na fase aquosa que a etapa apresentou bom rendimento de remoção de  $H_3PO_4$ , não havendo perda de urânio. Essa etapa funcionou sem problemas físicos.

### 2.5.3. Re-extração

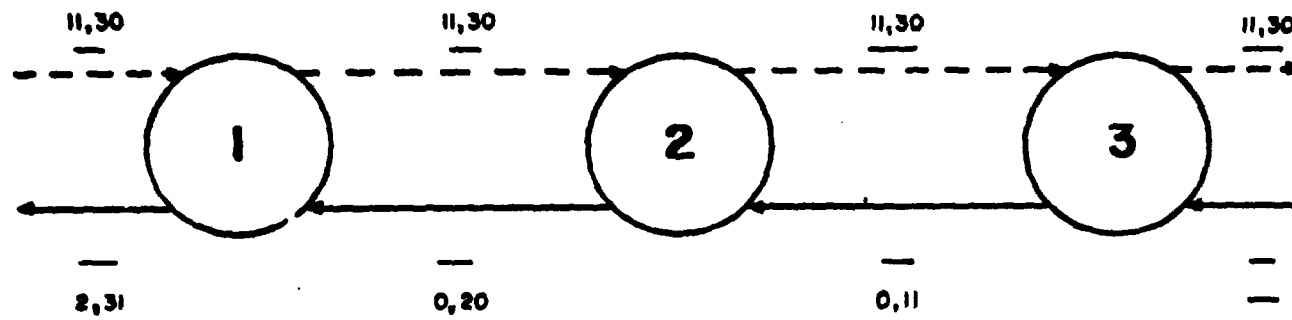
A FIGURA VIII.10 mostra os resultados de operação contínua para essa etapa. O orgânico esgotado apresentou - se com uma concentração média de  $0,075g U_3O_8/l$ , o que representa um rendimento de 99,34%.

Houve precipitação de ferro na interface do decantador , embora em pequena quantidade, o qual foi removido para evitar o seu arraste para a fase aquosa. A operação foi normal. As vazões mantiveram - se constantes, agitação normal, rígido controle de pH em torno de 8,2 e temperatura na faixa de 38 a 40°C nos misturadores.

### 2.5.4. Regeneração do Solvente

O solvente foi regenerado com  $H_2SO_4$  10% (P/P). Nesta etapa há um decréscimo de volume no fluxo de orgânico, relativo ao aumento obtido na etapa de re-extração anterior. A fase aquosa sofre uma diluição devido à água de solvatação contida no solvente. Os dados de equilíbrio são apresentados na FIGURA VIII.11. Não houve formação de precipitado ou emulsão.

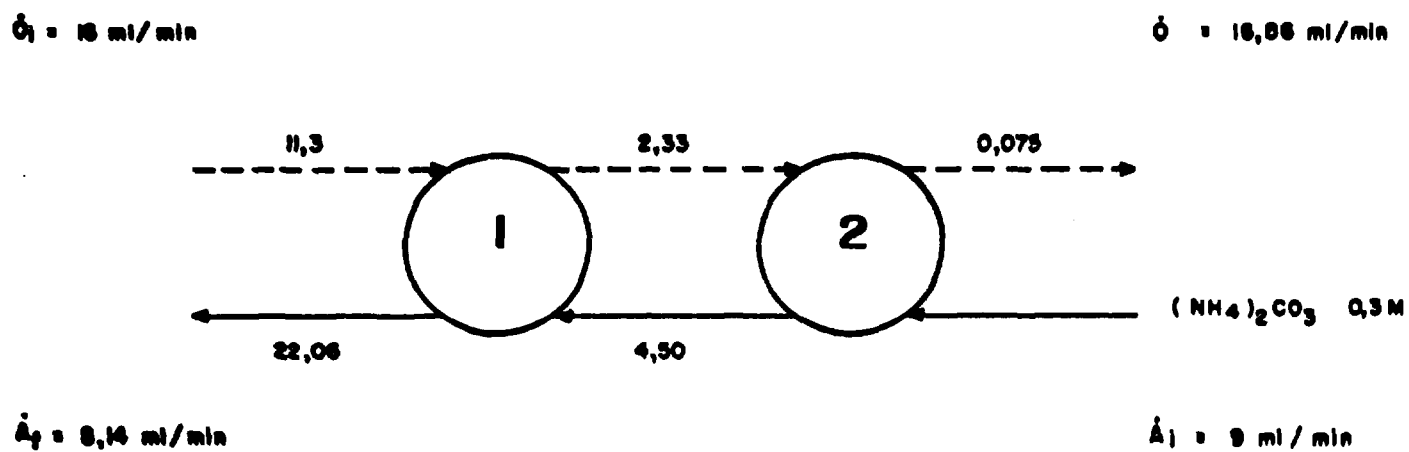
FASE ORGÂNICA  $\delta = 16 \text{ ml/min}$



FASE AQUOSA  $\lambda = 8 \text{ ml/min}$

LEGENDA:  $\text{U}_3\text{O}_8$  (g/l).  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  (g/l)

FIGURA VIII. 9 - Dados de Operação Contínua - Etapa de Lavagem.



LEGENDA:  $\text{U}_3\text{O}_8 \text{ (g/l)}$

FIGURA VII. 10 - Dados de Operação Contínua — Re - extração Segundo Ciclo

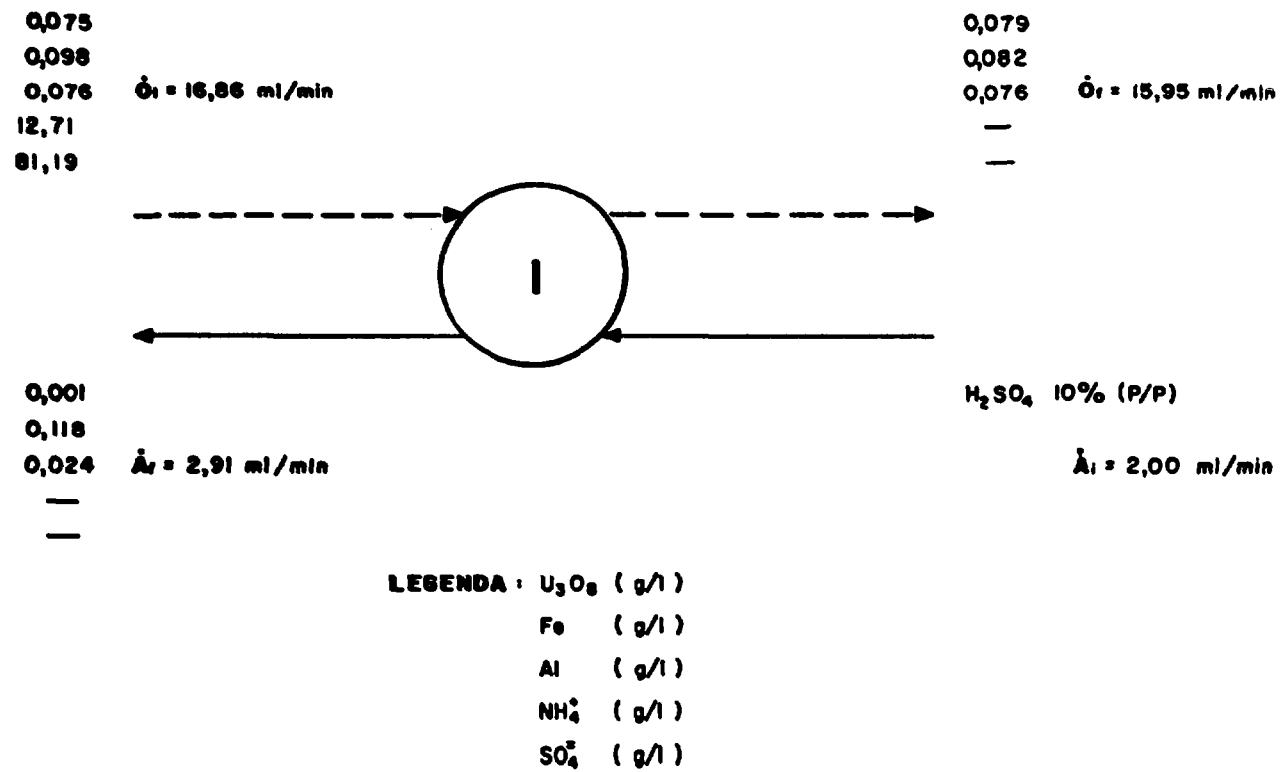


FIGURA VIII. II - Dados de Equilíbrio - Etapa de Regeneração

### 2.5.5. Precipitação de Urânio

O re-extrato líquido, tricarbonato de urânio e amônio, obtido dos testes contínuos apresenta a seguinte composição média:

$U_3O_8$	20,5 g/l
$P_2O_5$	0,73 g/l
Fe	< 0,01 g/l
$CO_3^{=}$	≈ 0,3 M
$NH_4^+$	≈ 0,6 M
pH	8,5

Foi estudada a recuperação de urânio, como peróxido de urânio.

#### 2.5.5.1. Precipitação do Peróxido de Urânio

Envolve a acidificação do re-extrato com ácido mineral ( $H_2SO_4$ ), eliminando-se o carbonato e amônia da fase aquosa. Controla-se o pH do meio a um valor próximo de 2. Ao se atingir esse pH, o fósforo, proveniente da dissolução do sal de  $D_2EHPA$ , precipita-se e é separado, evitando-se dessa forma, a contaminação do produto. Esse precipitado contém grande quantidade de urânio.

#### 2.5.5.2. Identificação do Precipitado

O precipitado foi identificado por difração de raios X, e constatou-se que é constituído principalmente de  $H_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 9 H_2O$ . Apresenta aspecto de goma, evidenciando a proveniência orgânica do composto.

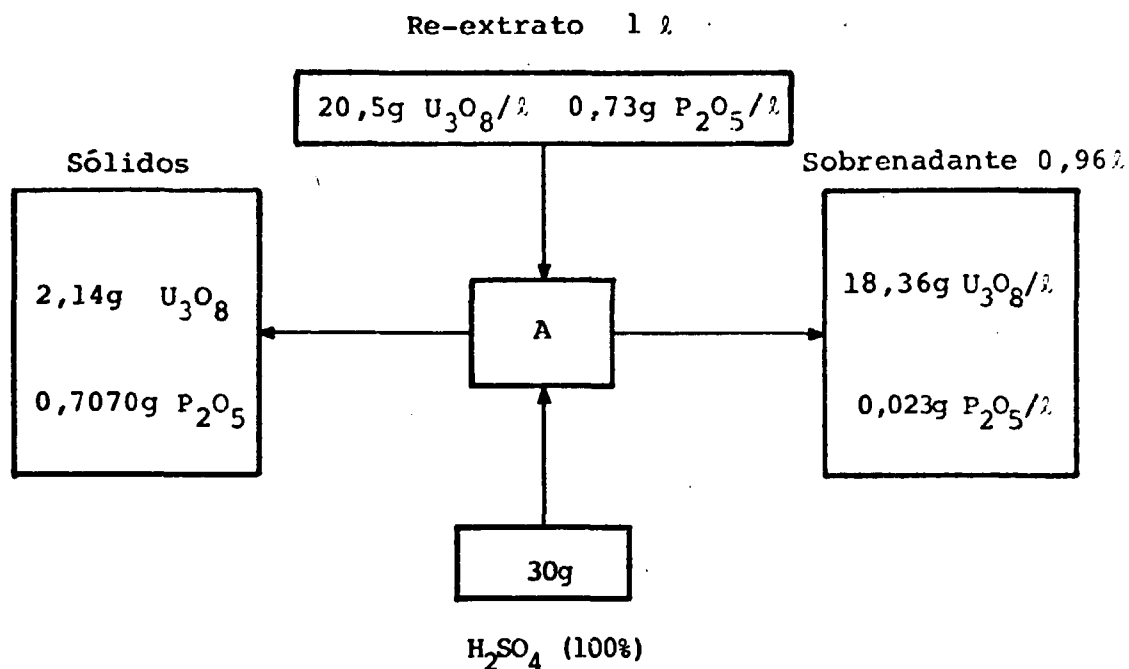
### 2.5.5.3. Balanço de Massas

Na ausência do fósforo contaminante, a precipitação do peróxido de urânio poderia seguir o seguinte caminho: neutralização do re-extrato com  $H_2SO_4$ , até se atingir pH 2; adição de  $H_2O_2$  em quantidade de, pelo menos, 100% de excesso sobre o valor estequiométrico, 0,126 kg  $H_2O_2$ /kg  $U_3O_8$ , para filtrar os sólidos  $UO_4 \cdot 2H_2O$ .

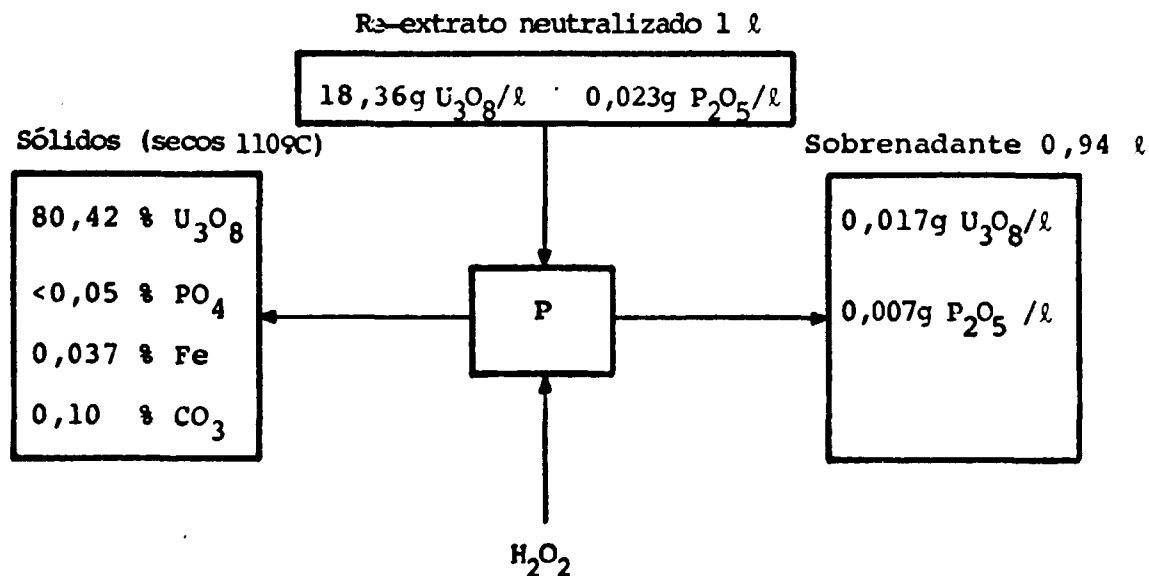
Seguindo-se essa metodologia, e usando-se o re-extrato proveniente do teste contínuo, compôs-se o balanço de massas para neutralização e precipitação, a 40°C.

O estudo da recuperação de urânio, dos sólidos formados durante a neutralização é motivo de pesquisas na DIPRS-DETM (3) e não foi tratado nesse trabalho.



AcidificaçãoPrecipitação

O sobrenadante foi submetido à precipitação do peróxido de urânio, nas seguintes condições : Temperatura 40°C, pH 3,0; 3 horas de maturação e 150% de excesso sobre o valor estequiométrico.



## 3. BALANÇO DE MASSAS

As tabelas VIII.4 e VIII.5 sumarizam o balanço de mas  
sas para urânio.

TABELA VIII.4 - Balanço de Massas para Urânio

Base : 1000 kg de  $U_3O_8$

Dados relativos ao 1º período de ex -  
tração

1º ciclo : Solvente novo

		Massa $U_3O_8$ (kg)	% $U_3O_8$	Rendimento
1º CICLO	<u>Entrada:</u>			
	. lixívia	1000	-	
	<u>Saídas:</u>			99,79 %
	. refinado	2,101	0,210	
	. re-extrato	997,899	99,790	
2º CICLO	<u>Entrada:</u>			
	. alimentação	997,899	-	
	<u>Saídas:</u>			99,96 %
	. TUA	997,453	99,955	
	. refinado	0,430	0,043	
	. efluente	0,016	0,002	

Rendimento global: 99,75 %

TABELA VIII.5 - Balanço de Massas para Urânio

Base: 1000 kg de  $U_3O_8$ Dados relativos ao 2º período de extração  
1º ciclo : Reciclo do solvente

		Massa $U_3O_8$ (kg)	% $U_3O_8$	Rendimento
1º CICLO	<u>Entrada:</u>			
	. lixívia	1000	-	
	<u>Saídas:</u>			84,08%
	. refinado	159,2	15,92	
	. re-extrato	840,8	84,08	
2º CICLO	<u>Entrada:</u>			
	. alimentação	840,8	-	
	<u>Saídas:</u>			99,96%
	. refinado	0,36	0,04	
	. re-extrato	840,43	99,96	
	. efluente reg.	0,01	0,001	

Rendimento global : 84,04 %

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. HURST, F.J. & CROUSE, D.J. Recovery of uranium from wet process phosphoric acid by extraction with octylphenylphosphoric acid. Ind. Eng.Chem. Proc. Des. Dev., 13 (3) : 285 - 91, 1974.
2. HURST, F.J. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid by solvent extraction. Trans. Soc. Min. Eng. AIME, 262 (3) : 240 - 8, Sept. 1977.
3. DUARTE NETO, J. et alii. Processos alternativos para recuperação de urânio do ácido fosfórico de Itataia. Belo Horizonte, Nuclebrás, 1983. (NUCLEBRÁS-DETM-DIPRS 016/83).
4. HURST, F.J.& POSEY, F.A. Uranium from  $H_3PO_4$ ; a decade of change and its meaning for the future. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, New Orleans, Nov. 8-12, 1981. Proceedings...New York, NY , American Institute of Chemical Engineers, s.d.
5. UNITED STATES PATENT No 3,835,214 .Oxidative stripping process for the recovery of uranium from wet - process phosphoric acid.Sept. 10,1974
6. CANADIAN PATENT No. 1,109,275. Uranium recovery from wet process phosphoric acid. s.d.

## CAPÍTULO IX

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os estudos realizados permitiram as seguintes conclusões:

- 1) Soluções orgânicas do ácido octilpirofosfórico (OPPA), diluídas em querosene, podem ser usadas eficientemente para extrair urânio de lixívias fosfóricas.
- 2) As variáveis que mais afetam a extração são: elevada concentração de íons  $Fe^{+3}$  e alta temperatura. Há, pois, necessidade de prévia redução do ácido e resfriamento do mesmo a uma temperatura máxima de 40-45°C.
- 3) O solvente tem capacidade extrativa para elementos como Fe, Al, Ca e terras raras, principalmente Th. A extração de urânio não é, porém, grandemente afetada pela co-extração dessas impurezas.
- 4) O solvente OPPA sofre degradação com o tempo, elevadas temperaturas e presença de ácidos como HF. A solução resultante tem menor capacidade extrativa do que o solvente novo.
- 5) O OPPA é facilmente preparado em laboratório a partir de álcool caprílico e  $P_2O_5$  na relação molar ROH/ $P_2O_5$  de 2:1. A reação de formação é complexa e uma mistura de compostos orgânicos é formada, da qual o componente principal é o ácido octil pirofosfórico. As variáveis que mais afetam a reação são a presença de umidade e temperatura elevada.
- 6) O controle analítico do produto de reação torna-se difícil pela complexidade da mistura. Técnicas de análise que envolvem o emprego de altas temperaturas não são viáveis pois decompõem o solvente.

- 7) Soluções aquosas de HF podem ser usadas para recuperar urânio do solvente carregado pela precipitação direta de  $UF_4$ . O precipitado obtido contém grande quantidade de impurezas como Fe, Th, P, Y, Yb, Nd, Ce, La, entre outros, e necessita purificação posterior.
- 8) A re-extração com ácido fosfórico concentrado e um oxidante é possível, embora o teste contínuo tenha demonstrado que 6 estágios não são suficientes para esgotar o solvente, nas condições usadas. A oxidação do urânio é um fator crítico nessa etapa e deve ser muito bem controlada.

Com relação ao preparo e controle do solvente, as sugestões apresentadas são as seguintes:

- 1 - Fazer a reação em sistema fechado e completamente anidro, tendo sido previamente desidratados o  $P_2O_5$ , álcool e querosene.
- 2 - Usar o solvente imediatamente ou guardá-lo em temperatura reduzida ( $< 15^\circ C$ ).
- 3 - Fazer o controle analítico por meio da cromatografia gasosa. A degradação do solvente pode ser evitada estabilizando-o por meio de metilação com tetrametilsilano.
- 4 - Verificar a estabilidade do solvente usando álcoois de cadeia  $C_8$  e  $C_9$  ramificadas, no preparo do mesmo.

Com relação ao processo sugere-se:

- 5 - O uso de maior número de estágios para a re-extração de urânio do OPPA com ácido fosfórico concentrado, ou
- 6 - Fazer a recuperação de urânio em apenas um ciclo, precipitando-o do solvente, com solução aquosa de HF.

BIBLIOGRAFIA PESQUISADA

1. ALTER, I. et alii. Selective leaching of uranium from phosphate rock by dilute mineral acids. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 2., GENEVA, 1-13 Sept. 1958. Proceedings...Geneva, United Nations, 1958. p.234-9.
2. AUSTRALIAN PATENT No. 78/37551/B/. The recovery of uranium from wet process phosphoric acid. Aug. 27, 1981.
3. AUSTRALIAN PATENT No. 79/51602/A/. Extracting uranium from wet process acid. Apr. 17,1980.
4. AWWAL, M.A. et alii. Recovery of uranium from industrial phosphoric acid by solvent extraction method with dialkyl pyrophosphoric acid. Dacca, Atomic Energy Center Dacca, s.d.
5. BERRY, W.W. Recovery of uranium from phosphoric acid.Chem. Eng. Prog., 77 (2): 76 - 82, 1981.
6. BOGUCKI, J.A. et alii. Problem of emulsification in phosphoric acid-kerosene -OPPA (dioctylpyrophosphoric acid)system. Przem.Chem., 52 (2): 111 - 20, 1973.
7. BUHLER, M.F. et alii. Application of the uranous phosphate method to the recovery of uranium from the argentine mineral of Malargüe, Mendoza. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY.2., Geneva, 1 - 13 Sept. 1958. Proceedings... Geneva, United Nations, 1958. P/1554 - v.3.
8. BURNS JR.,W.A. Economic considerations. In: SEMINAR ON LIQUID MEMBRANE APPLICATIONS IN WASTE WATER TREATMENT AND METALS RECOVERY. Manchester, 22 Apr. 1980. Proceedings.... Manchester, UMIST, 1980. p. 72-8.

9. CARR, N.L. & SHAH, Y.T. Interphase mass transfer coefficient for uranium extraction. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. , 18 (3) : 484 - 8, 1979.
10. CORDERO, G.G. et alii. Recovery of uranium from phosphoric acid. Ind: CONFERENCE ON NUCLEAR POWER AND ITS FUEL CYCLE, 2., Saltzburg, 2-13 May 1977. Proceedings... Vienna, IAEA, 1977. p. 377 - 92.
11. CRAGGS, A. et alii. The preparation of mono- and di-[ 4 - (n-octyl)phenyl] - and - [4 - (1,1,3,3, - tetramethylbutyl) phenyl]phosphoric acids for use in PVC calcium ion-selective electrodes. J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (8): 1483-7, 1978.
12. DAVIS JR., W. et alii. Potencial radiological impacts of recovery of uranium from wet-process phosphoric acid. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1979. (ORNL/EPA-2).
13. DE JESUS, A.S.M. & BASSON, J.K. Review of nuclear techniques for process control in the gold and uranium mining industries. Int. J.App. Rad. Isot., 28 (10/11) : 873 -83, Oct./Nov. 1977.
14. DE VOTO, R.H. & STEVENS, D.N. eds. Uraniferous phosphate resources and technology and economics of uranium recovery from phosphate resources, United States and Free World. Earth Sciences, Inc., Golden, Co (USA), 1979.
15. DICKERT, C.T. & KIRK, P.F. Electrolytic reduction of commercial phosphoric acid. Philadelphia, Rohm and Haas Company, 1952. (RMO-2509)
16. FRENCH PATENT No. 2460889. Procédé de récupération de phosphore et d'uranium à partir de roches phosphatées. Jan. 30, 1981.
17. FRENCH PATENT No. 2461681. Perfectionnement au procédé de récupération de l'uranium d'un acide phosphorique impur. Fev. 6, 1981.



18. FRENCH PATENT No. 2449466. Procédé pour établir un contact liquide-liquide pour la séparation de métaux dans une solution. Sept. 19, 1980.
19. FRENCH PATENT No. 2476 138. Procédé pour la récupération d'uranium à partir d'acide phosphorique de procédé humide, pour maintenir l'efficacité des ions ferrugés. Aug. 21, 1981.
20. FRENCH PATENT No. 2474057. Procédé pour la récupération d'uranium à partir d'acide phosphorique de procédé humide. July 24, 1981.
21. FRENCH PATENT No. 2473339. Procédé pour accélérer la vitesse de séparation d'une émulsion. Jan. 17, 1981.
22. FRENCH PATENT No. 2449652. Procédé pour la récupération de l'uranium contenu dans des composés phosphatés. Sept. 19, 1980.
23. FRENCH PATENT No. 2442 796. Procédé de récupération de l'uranium présent dans les solutions d'acide phosphorique. Juin 27, 1980.
24. FRENCH PATENT No. 2249841/A/. A method for separating uranium from an aqueous solution containing uranyl and contaminating ions. Oct. 29, 1974.
25. FRENCH PATENT No. 2352062/A/. Extraction process of uranium contained in phosphatic ores. May 19, 1976.
26. FRENCH PATENT No. 2 364180/A/. Recovering of uranium from phosphoric acid produced by the wet process. Sept. 7, 1977.
27. HURST, F.J. et alii. Recovery uranium from wet-process phosphoric acid. Chem. Eng., 84 (1) : 56 - 7, 1977.

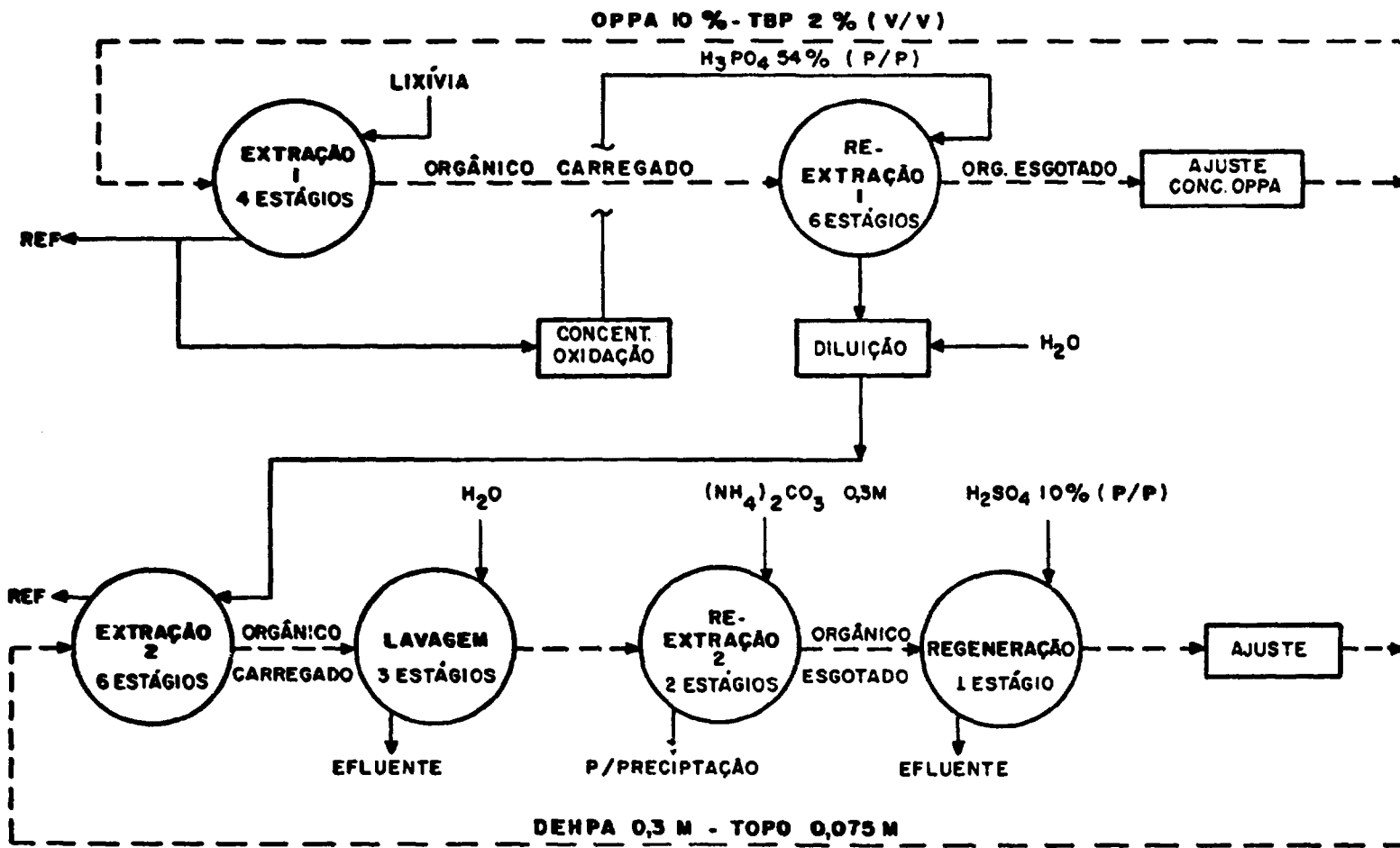
28. KOLARIK, Z. Interactions of acidic organophosphorus extractants in the organic phase. Solv. Extr. Rev., 1 (1) : 1-62, 1971.
29. KOULOHERIS, A.P. Discussion on the paper Uranium recovery from phosphoric acid. The Fertiliser Society, 13 th Dec. 1979. Published as a supplement to Proceedings No. 187.
30. LEE, T.W. & TING, G. Extraction of uranium (IV) from phosphoric acid by kerosene solution of mono - (2 - ethylhexyl)phosphoric acid and neutral organophosphorus synergists. Sep. Sci. Tech., 16 (3) : 303 - 14, 1981.
31. LEE, T.W. & TING, G. Study of mono - (2-ethylhexyl) phosphoric acid and neutral organophosphorus synergists for extraction of uranium from phosphoric acid solution. Sep. Sci. Tech., 16 (8) : 943 - 56, 1981.
32. MAGNER, J.E. Extraction of minerals from IMC (International Minerals) phosphoric acid with various dialkylpyrophosphoric acids. Pittsburgh, Dow Chemical Corporation, 1957. (DOW - 160).
33. MARCUS, Y. The oxidation - reduction couples U (IV)- U (VI) and Fe (II) - Fe (III) in phosphoric acid solutions. J. Phys. Chem., 62 : 1314 - 8, Oct. 1958.
34. MASON, G.W. et alii. Extraction of U (VI), Th (IV), Am (III) and Eu (III) by bis para -octylphenylphosphoric acid in benzene diluent. J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (10): 1807 - 10, 1978.
35. MCGINLEY , F.E. Potential by-product uranium production in the United States of America. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON URANIUM EVALUATION AND MINING TECHNIQUES. Buenos Aires, 1-4 Oct. 1979. Proceedings... , Vienna, IAEA, OECD Nuclear Energy, Energy Agency, 1980. p. 293 - 305.

36. MC INTYRE, H. Fertiliser to feed nuclear industry. ASCENT., 20 (4) : 28-9, 1981.
37. MC INTYRE, H.C. New uranium source; wet process acid. Can. Chem. Process., 62 (1) : 12-3, 1978.
38. MOURET, P. & PAGNY, P. Method for chemical processing of low-grade uranium ores. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, Geneva, 8 -20 Aug. 1955. Proceedings.... New York, United Nations, 1956. v.8, p. 85-9.
39. MURTHY, T.K.S. & KOPPIKER, K.S. Application of liquid-liquid extraction in uranium hydrometallurgy. In: SYMPOSIUM ON SOLVENT EXTRACTION OF METALS. Bombay , 1-2 Feb. 1979. Proceedings.... Bombay, Department of Atomic Energy, 1979.
40. PEPPARD, D.F. et alii. Acidic esters of orthophosphoric acid as selective extractants for metallic cations - tracer studies. J. Inorg. Nucl. chem. , 7 (3): 276 - 85, Oct. 1958.
41. PEPPARD, D.F. et alii. Hydrogen bonding in organophosphoric acids. J. Inorg. Nucl. Chem., 7 (3) : 231 - 44, Oct. 1958.
42. RECOVERY of uranium from phosphoric acid; separation of Ra from uranium ore tailings; separation of  $\alpha$  emitters from fuel reprocessing wastes. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1974. (ORNL - 4966, p. 24-31).
43. RING, R.J. Recovery of byproduct uranium from the manufacture of phosphate fertilisers. Aus. Atom. Energy, 20 (1) : 12-20, 1977.
44. ROSS, R.C. Uranium recovery as a by-product of phosphoric acid production. Trans. Am. Nucl. Soc., 21: 245, 1975.

45. RYON, A.D. et alii. Scale-up of mixer-settlers. Chem.Eng. Prog., 55 (10) : 70-5, Oct. 1959.
46. SEPARATIONS chemistry research. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1972. (ORNL-4794, p. 54-62).
47. SOUTH AFRICAN PATENT No. 77/0983/A/. Improved process for recovering of uranium from wet process phosphoric acid. Feb. 18, 1977.
48. STEVENS, D.N. Uranium recovery from phosphoric acid. In: URANIUM RESOURCE TECHNOLOGY SEMINAR. 2, Golden, Co., 12-14 Mar. 1979. Proceedings... Golden, Co., Colorado School of Mines, 1979. p.201 - 7.
49. STEPHAN, E.F. et alii. Chemical process to recover uranium from phosphate rock; topical report. Columbus, Battelle Memorial Institute, 1948. (BMI-JDS - 100 - BMI-JDS-126).
50. STEPHAN, E.F. et alii. Recovery of uranium from phosphate rock; final report. Columbus, Battelle Memorial Institute, 1950 (BM1-238).
51. SUBRAMANIAN, K.N. Primary metals extraction by liquid membranes. In: SEMINAR ON LIQUID MEMBRANE APPLICATIONS IN WASTE WATER TREATMENT AND METALS RECOVERY. Manchester, 22 Apr. 1980. Proceedings... Manchester, UMIST, 1980. p. 55-71.
52. UNITED STATES PATENT No. 1, 596, 730. Crud handling circuit. Aug. 26, 1981.
53. UNITED STATES PATENT No. 4, 258, 013. Uranium recovery from wet process phosphoric acid. Mar. 24, 1981.
54. UNITED STATES PATENT No. 3,745, 205. Extraction of uranium from an aqueous solution. July, 10, 1973.
55. UNITED STATES PATENT No. 3,965,238. Method of recovering uranium .June 22,1976.

56. UNITED STATES PATENT No. 3,966, 872. Coupled cationic and anionic method of separating uranium. June, 1976.
57. UNITED STATES PATENT No. 4, 105, 741/A/. Process for recovery of uranium from wet process phosphoric acid. Aug. 8, 1978.
58. UNITED STATES PATENT No. 4, 243, 637/A/. Uranium recovery from pre-treated phosphoric acid. Mar. 24, 1981.
59. UNITED STATES PATENT No. 2,849,281. Phosphate ester extractant for uranium. Aug. 26, 1958.
60. UNITED STATES PATENT No. 2,866, 680. Extraction of uranium from acid solutions with alkyl pyrophosphates. Dec. 30, 1958.
61. ZANGEN, M. Some aspects of synergism in solvent extraction-II. J. Inorg. Nucl. Chem., 25 : 1051 - 63, 1963.

A P Ê N D I C E



**FLUXOGRAMA DO PROCESSO**

TABELA A.1 - Especificação do MCE - Shell

- Ponto de fulgor	min. 90°C
- Densidade (20-24)°C	0,806
- Ponto de anilina	68 °C
- Percentagem de aromáticos + olefinas	6% v/v
- Cor	+ 30 Saybolt
- Faixa de destilação	212 °C inicial 261°C final

TABELA A.2 - Especificação de D<sub>2</sub>EHPA - Hoechst

- Descrição	líquido
- Reação	ácido
- Peso molecular	322
- Viscosidade (20°C)	aprox. 45m Pas (cP)
- Densidade (20°C)	aprox. 0,97 g/cm <sup>3</sup>
- Flash Point (Pensky-Mertens)	aprox. 160°C
- Solubilidade em solventes orgânicos	solúvel em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, bem como em muitos solventes <u>imiscíveis</u> na água.
- Solubilidade na água	< 100 ppm. A solubilidade depende do pH da fase aquosa, e é maior na faixa alcalina do que na ácida.



TABELA A.3 - Especificação de TOPO - Hoechst

- Descrição	cristais brancos
- Reação	fracamente básico
- Peso Molecular	386
- Faixa de Fusão	aprox. 47-51°C
- Solubilidade	insolúvel na água, solúvel em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

TABELA A.4 - Especificação de TBP - Riedel-de Haën

- Concentração	min. 99%
- H <sub>2</sub> O (Carl Fisher)	máx. 0,1%
- Número de acidez	1
- Fe	máx. 0,0001%
- Metais leves	0,0001%
- Peso molecular	262,32

TABELA A.5 - Especificação de  $H_2O_2$  - Peróxido do Brasil

- Concentração	35,50 e 57% (em peso)
- Peso específico (20°C)	1,132 kg/dm <sup>3</sup> (35%) 1,195 kg/dm <sup>3</sup> (50%) 1,215 kg/dm <sup>3</sup> (57%)
- Teor em oxigênio ativo	16,4% (35%) 23,5% (50%) 26,7% (57%)
- Peso Molecular	34,02
- Aspecto	líquido incolor
- Estabilidade	excelente
- Solubilidade	miscível na água em qualquer proporção.

TABELA A.6 - Composição Média do  $H_3PO_4$  refinado

Componente	Concentração (g/l)
$U_3O_8$	0,080
$P_2O_5$	917,30
Fe	29,17
Al	10,87
F	4,30
Ca	4,00
$SO_4^{=}$	30,06
Mg	2,40

TABELA A.7 - Capacidade dos misturadores e decantadores

<u>Extração 1º ciclo</u>	<u>Volume (cm³)</u>	<u>Área decantador (cm²)</u>
Misturadores	300	
Decantadores	800	124
 <u>Extração 2º ciclo</u>		
Misturadores	65	
Decantadores	550	88
 <u>Re-extração 1º ciclo</u>		
Misturadores	300	
Decantadores	800	124
 <u>Re-extração 2º ciclo</u>		
Misturadores	540	
Decantadores	2000	200
 <u>Lavagem</u>		
Misturadores	176	
Decantadores	550	88
 <u>Regeneração</u>		
Misturador	300	
Decantador	800	124

TABELA - A.8 - Influencia do preparo do OPPA na extração de urânio

Fase Orgânica	Fase Aquosa	A/O = 1	
OPPA 10% V/V	2,1 g $U_3O_8/l$	t = 1 min	
diluyente : querosene	338,76 g $P_2O_5/l$		
F.e.m = 140-160 mV			
Preparo do OPPA	Fase Aquosa g $U_3O_8/l$	Fase Orgânica g $U_3O_8/l$	$E^o_a$ (U)
Sem diluyente	0,198	1,902	9,606
Com diluyente	0,107	1,993	18,626

TABELA - A.9 - Separação Cromatográfica do OPPA

Cromatograma	Massa de OPPA na amostra ( $\mu\text{g}$ )	Tempo de Corrida (h)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$R_f$
1	110	24	25	$R_{f1} = 0,15$ $R_{f2} = 0,20$ $R_{f3} = 0,96$ $R_{f4} = 0,97$
2	3300	24	25	$R_{f5} = 0,86$ $R_{f6} = 0,98$
3	330	24	10	$R_{f7} = 0,43$ $R_{f8} = 0,70$
4	3300	30	10	$R_{f9} = 0,79$ $R_{f10} = 0,91$ $R_{f11} = 0,95$

TABELA - A.10 - Variação do  $E_a^O$  (U) com a concentração de OPPA (Dados relativos à FIGURA VII.1)

Fase Orgânica                      Fase Aquosa                      O/A = 1  
 OPPA                                      1,980 g  $U_3O_8/\ell$                       t = 1 min  
 diluente : MCE                      F.e.m = 190 mV

OPPA (% V/V)	Fase Aquosa g $U_3O_8/\ell$	Fase Orgânica g $U_3O_8 / \ell$	$E_a^O$ (U)
1,0	0,810	1,170	1,44
2,0	0,490	1,490	3,04
3,0	0,300	1,680	5,60
4,0	0,218	1,762	8,08
5,0	0,160	1,820	11,38
7,0	0,099	1,881	19,00
8,0	0,085	1,895	22,29
10,0	0,058	1,922	33,14
12,0	0,036	1,944	54,00
14,0	0,029	1,951	67,28
17,0	0,019	1,961	103,21
20,0	0,012	1,968	164,00
25,5	0,009	1,971	219,00

TABELA - A.11 - Variação do  $E_a^0$  (U) com o Tempo de Contato entre as Fases (Dados relativos à FIGURA VII.2).

Fase Orgânica	Fase Aquosa	O/A = 1
OPPA 10% (V/V)	1,980 g $U_3O_8/\ell$	
diluyente : MCE	338,76 g $P_2O_5/\ell$	
	F.e.m. = 180 mV	

Tempo de Contato (min.)	Fase Aquosa g $U_3O_8/\ell$	Fase Orgânica g $U_3O_8/\ell$	$E_a^0$ (U)
0,5	0,088	1,892	21,5
1,0	0,071	1,909	26,9
2,0	0,069	1,911	27,7
4,0	0,067	1,913	28,6
7,0	0,080	1,900	23,8
10,0	0,086	1,894	22,0
12,0	0,087	1,893	21,7
15,0	0,089	1,891	21,2

TABELA - A.12 - Variação da % Extração  $U_3O_8$  com a Força Eletromotriz da Lixívia.

(Dados relativos à FIGURA VII.3)

F.e.m. ( mV )	Fase Aquosa g $U_3O_8/l$	Fase Orgânica g $U_3O_8/l$	% Extração $U_3O_8$
320	0,960	1,230	56,14
295	0,780	1,410	64,41
254	0,192	1,998	91,23
209	0,144	2,046	93,43
168	0,111	2,079	94,93
131	0,079	2,111	96,39
110	0,044	2,146	97,99



TABELA - A.13 - Variação da F.e.m. da Lixívia com a Massa de Fe Adicionada (Dados Relativos à FIGURA VII.4)

Temperatura de Redução 45°C		Temperatura de Redução 60°C	
F.e.m. (mV)	Massa Fe (g/l)	F.e.m. (mV)	Massa Fe (g/l)
320	0,063	254	1,00
295	0,248	209	3,41
249	1,021	168	6,85
211	2,793	131	10,00
146	7,989	110	14,58
118	13,934		

Fase Orgânica

Fase Aquosa

A/O = 1

OPPA 10% (V/V)

2,19g  $U_3O_8/l$

t = 5 min.

diluyente : MCE

TABELA - A.14 - Variação do  $E_a^O$  (U) com a Temperatura de Trabalho (Dados relativos à FIGURA VII.5)

Temperatura (°C)	Fase Aquosa g $U_3O_8/l$	Fase Orgânica g $U_3O_8/l$	$E_a^O$ (U)
23	0,043	2,187	50,9
30	0,041	2,189	53,4
35	0,047	2,183	46,4
40	0,059	2,171	36,8
45	0,069	2,161	31,3
55	0,104	2,126	20,4
60	0,124	2,106	17,0
65	0,261	1,969	7,5

TABELA - A.15 - Variação do  $E_a^0$  (U) com a Concentração de TBP no Solvente. (Dados Relativos à FIGURA VII.6)

Concentração TBP (% V/V)	Fase Aquosa g $U_3O_8/l$	Fase Orgânica g $U_3O_8/l$	$E_a^0$ (U)
1	0,077	2,233	29,0
2	0,079	2,231	28,2
3	0,075	2,235	29,8
5	0,047	2,263	48,1
10	0,062	2,248	36,2
20	0,078	2,232	28,6

Fase Orgânica	Fase Aquosa	O/A = 1
OPPA 10% (V/V)	2,310 g $U_3O_8/l$	t = 4 min.
	338,76 g $P_2O_5/l$	
diluyente : MCE	F.e.m. = 160 mV	

TABELA - A.16 - Efeito da Continuidade de Fases sobre o  
Tempo de Separação

Fase Orgânica		Fase Aquosa		t = 4 min.	
OPPA 10% (V/V)		2,18 g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /ℓ			
diluyente : MCE		338,76 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ℓ			
		F.e.m. = 195 mV			
Relação Volumétrica A/O	Fase Dispersa	Tempo p/ quebra primária (seg.)	Fase Aq. g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /ℓ	Fase Org. g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /ℓ	% Extração de Urânio
4/1	Orgânica	156	0,296	7,536	86,39
3/1	Orgânica	240	0,202	5,934	90,74
2/1	Orgânica	288	0,117	4,126	94,64
1/1	Orgânica	300	0,035	2,145	98,39
1/1	Aquosa	120	0,044	2,136	97,98
1/2	Aquosa	84	0,015	1,082	99,31
1/3	Aquosa	75	0,006	0,725	99,72
1/4	Aquosa	63	0,012	0,542	99,45

TABELA - A.17 a - Variação do  $E_a^O$  (U) com o Tempo de Preparo do OPPA (Dados relativos à FIGURA VII.7)

Tempo de Preparo (dias)	Fase Aquosa g $U_3O_8/l$	Fase Orgânica g $U_3O_8/l$	$E_a^O$ (U)
-	0,095	2,125	22,4
1	0,105	2,115	20,1
3	0,114	2,106	18,5
8	0,138	2,082	15,1
15	0,156	2,064	13,2
30	0,169	2,051	12,1

TABELA - A.17b - Influência da Presença de TBP na Estabilidade do OPPA (Dados Relativos À FIGURA VII.7)

Fase Orgânica	Fase Aquosa	A/O = 1
OPPA 10%-TBP 3,5% (V/V)	2,150 g $U_3O_8/\ell$	t = 4 min
OPPA 10%-TBP 5,0% (V/V)	F.e.m. = 180 mV	
diluyente : MCE		

Tempo de Preparo (dias)	Concentração TBP (% V/V)	Fase Aquosa g $U_3O_8/\ell$	Fase Orgânica g $U_3O_8/\ell$	$E_a^O$ (U)
-	3,5	0,047	2,103	44,7
1	3,5	0,053	2,097	39,6
2	3,5	0,057	2,093	36,7
3	3,5	0,068	2,082	33,6
7	3,5	0,064	2,116	33,1
14	3,5	0,054	2,156	39,9
-	5,0	0,044	2,106	47,9
1	5,0	0,050	2,100	42,0
2	5,0	0,058	2,092	36,1
3	5,0	0,064	2,086	32,6
7	5,0	0,085	2,095	24,6
14	5,0	0,048	2,162	45,0

TABELA - A.18 - Dados de Equilíbrio de Extração (Relativos à FIGURA VII.8)

Fase Orgânica	Fase Aquosa	O/A = 1
OPPA 10% (V/V)	2,200g $U_3O_8/l$	t = 4 min
diluyente : MCE	F.e.m = 204 mV	

Fase Aquosa g $U_3O_8/l$	Fase Orgânica g $U_3O_8/l$
0,015	0,060
0,075	2,125
0,286	4,039
0,480	5,759
0,900	7,059
1,650	7,609

TABELA - A.19 - Variação do  $S_a^O$  (U) com a concentração do  $H_3PO_4$  (Dados Relativos À FIGURA VII.10)

Fase Orgânica	Fase Aquosa	A/O = 1
OPPA 10% - TBP 5%	$H_3PO_4$	
diluyente : MCE	oxidante : $H_2O_2$ 57%	t = 5 min.
9,47 g $U_3O_8/\ell$	F.e.m. = 700 mV	

Concentração do $H_3PO_4$ (% $P_2O_5$ )	Fase Aquosa g $U_3O_8/\ell$	Fase Orgânica g $U_3O_8/\ell$	$S_a^O$ (U)
32,0	6,48	2,99	2,17
37,6	7,18	2,29	3,14
43,0	7,45	2,01	3,71
48,0	7,56	1,91	3,96
51,9	7,56	1,91	3,96
56,2	7,80	1,67	4,67



TABELA - A.20 - Variação do  $S_a^o$  (U) com a Temperatura de Trabalho (Dados Relativos à FIGURA VII.11)

Temperatura (°C)	Fase Aquosa g $U_3O_8/l$	Fase Orgânica g $U_3O_8/l$	$S_a^o$ (U)
30,0	3,200	3,850	0,83
40,5	3,600	3,450	1,04
44,0	3,900	3,150	1,24
51,0	4,200	2,850	1,47
61,0	4,700	2,350	2,00

Fase Orgânica	Fase Aquosa	A/O = 1
OPPA 10% - TBP 5%	$H_3PO_4$ , 29% $P_2O_5$	t = 4 min
diluyente : MCE	oxidante : $H_2O_2$ 57%	
7,05 g $U_3O_8/l$	F.e.m = 650 mV	

TABELA - A.21 - Variação do  $S_{O}^a$  (U) com a F.e.m do Ácido  
(Dados relativos à FIGURA VII.12)

F.e.m. (mV)	Fase Aquosa g $U_3O_8/l$	Fase Orgânica g $U_3O_8/l$	$S_{O}^a$ (U)
476	2,20	4,850	0,45
624	3,70	3,350	1,10
638	4,30	2,750	1,56
686	5,60	1,450	3,86

Fase Orgânica  
OPPA 10% - TBP 5%  
diluyente : MCE  
7,05 g  $U_3O_8/l$

Fase Aquosa  
 $H_3PO_4$ , 29%  $P_2O_5$   
oxidante :  $H_2O_2$  57%

A/O = 1  
t = 4 min

TABELA - A.22 - Variação do  $S_O^a$  (U) com o Tempo de Agitação.  
(Dados relativos à FIGURA VII.13)

Fase Orgânica		Fase Aquosa	
OPPA 10% - TBP 5%		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> refinado	A/O = 1
diluyente : MCE		teor P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 28,6%	
9,0 g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l		F.e.m. = 650mV	
Tempo de Agitação (min.)	Fase Aquosa g (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l)	Fase Orgânica g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l	$S_O^a$ (U)
0,5	3,300	5,808	0,57
1,0	3,900	5,208	0,75
2,0	4,000	5,108	0,78
4,0	4,100	5,008	0,82
5,0	4,200	4,908	0,86
10,0	4,200	4,908	0,86
12,0	4,200	4,908	0,86
15,0	4,200	4,908	0,86

TABELA - A.23 - Dados de Equilíbrio de Re-extração.  
(Relativos à FIGURA 1.14)

Fase Orgânica	Fase Aquosa	A/O = 1
OPPA 10% - TBP 2%	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 54% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	t = 5 min.
diluyente : MCE	0,31 g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /ℓ	
8,6 g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /ℓ	F.e.m. = 700 mV	

Fase Aquosa	Fase Orgânica
0,37	0,06
1,38	0,26
7,58	1,33
13,79	2,39
18,99	3,40
23,29	4,30
26,69	5,20
29,69	5,60
32,29	5,90
34,59	6,40

TABELA - A.24 - Variação do  $E_a^O$  (U) com a Concentração do OPPA. (Dados relativos à FIGURA VIII.7)

Fase Orgânica		Fase Aquosa	
OPPA - TBP na proporção 5:1		Solução sintética	
diluyente : MCE		2,23 g $U_3O_8/\ell$	A/O = 1 t = 4 min
		381,12 g $P_2O_5/\ell$	
Concentração OPPA (% V/V)	Fase Aquosa g $U_3O_8/\ell$	Fase Orgânica g $U_3O_8/\ell$	$E_a^O$ (U)
5,0	0,0540	2,176	40,3
6,0	0,0345	2,196	63,6
6,5	0,0300	2,200	73,3
7,0	0,0300	2,200	73,3
8,0	0,0230	2,207	96,0
8,5	0,0195	2,210	113,3
9,0	0,0180	2,212	122,9
9,5	0,0165	2,214	134,2
10,0	0,0155	2,214	142,8
10,5	0,0140	2,216	158,3
11,0	0,0150	2,215	147,7
13,0	0,0115	2,218	192,9
15,0	0,0095	2,220	233,7