

EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA MINERAL
DIVISÃO DE PROCESSOS

CDTN -- 431

EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE URÂNIO E MOLIBDÊNIO EM
MEIO SULFÚRICO

João Duarte Neto

NUCLEBRÁS/CDTN 431

Belo Horizonte

1980

Este trabalho foi realizado nas ins
talações do Centro de Desenvolvimento
da Tecnologia Nuclear e consti-
tuiu uma tarefa do programa de ativi
dades da Divisão de Processos, do
Departamento de Tecnologia Mineral
da Nuclebrás.

Este trabalho foi apresentado como
Tese de Mestrado do Curso de Pós-
Graduação em Ciências e Técnicas
Nucleares da Universidade Federal
de Minas Gerais, em março de 1980.

**EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE URÂNIO
E MOLIBDÊNIO EM MEIO SULFÚRICO**

**EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE URÂNIO
E MOLIBDÊNIO EM MEIO SULFÚRICO**

João Duarte Neto

**Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.**

Março de 1980

Aos Meus Pais

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Mohammad Abdul Awwal, orientador no desenvolvimento deste trabalho, minha gratidão pela ajuda científica e conhecimentos transmitidos.

À Eng^a Solange Vaz Coelho, Chefe da Divisão de Processos do DETM/CDTN/NUCLEBRÁS pela efetiva participação no trabalho.

Ao Mestre Moacir Cipriani pelas sugestões na escrita do trabalho.

Aos Químicos Marta M.A.A. Ferreira e Max Passos Ferreira, da Divisão de Química do DEAT/CDTN/NUCLEBRÁS, pela realização de grande parte do trabalho analítico.

Atenciosamente, agradeço aos Técnicos Químicos Elcio Palazzo e Fernando Alves Reis, pela ajuda prestada na parte experimental deste trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo suporte financeiro.

À NUCLEBRÁS-CDTN, na pessoa do Chefe do Departamento de Tecnologia Mineral-DETM, Eng^o Maurílio D. Fernandes, pelas possibilidades a mim oferecidas, para a realização deste trabalho.

À Marcia Maria C. Dilácio, pelo carinho com que executou o serviço de datilografia.

SUMÁRIO

	<u>PÁG.</u>
RESUMO	1
ABSTRACT	2
INTRODUÇÃO	3
I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
I.1. Aminas como Agentes Extratores	7
I.1.1. Solubilidade em Solventes Orgânicos	9
I.1.2. Solubilidade em Água	10
I.1.3. Separação de Fases	11
I.2. Aminas como Extratores de Ácidos	11
I.2.1. Extração de Ácido Sulfúrico	12
I.3. Aminas como Extratores de Metais	14
I.3.1. Extração de Urânio	18
I.3.1.1. Efeito da Estrutura da Amina	20
I.3.1.2. Efeito do Diluente	21
I.3.1.3. Seletividade	22
I.3.1.4. Separação de Fases	23
I.3.1.5. Perdas de Solvente	24
I.3.2. Extração de Molibdênio. Comportamento do Molibdênio nos Circuitos de Extração de Urânio	25
I.3.2.1. Influência da Concentração de Molibdênio na Extração de Urânio	27
I.3.2.2. Influência do pH	28
I.3.2.3. Influência da Composição da Fase Aquosa	28

	<u>PÁG.</u>
I.3.2.4. Cinética de Extração	28
I.4. Re-Extração de Urânio e Molibdênio	29
I.4.1. Re-Extração de Urânio	29
I.4.1.1. Efeito da Presença de Molib <u>d</u> ênio no Solvente	32
I.4.2. Re-Extração de Molibdênio. Regenera <u>ç</u> ão do Solvente	32
I.5. Problemas Comuns Devido à Presença de Molib <u>d</u> ênio. Formação de Precipitados	33
I.5.1. Identificação dos Precipitados	34
I.6. Processo de Transferência de Massa	37
I.6.1. Mecanismo de Transferência de Massa	38
I.6.2. Eficiência dos Equipamentos de Extra <u>ç</u> ão	41
I.6.3. Coalescência	43
I.6.3.1. Estágios de Coalescência	45
I.7. Considerações Econômicas	46
II. TRABALHO EXPERIMENTAL	
II.1. Técnica Experimental e Variáveis Estudadas	50
II.2. Reagentes. Equipamento	51
II.3. Métodos Analíticos	53
III. TESTES DESCONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO	
III.1. Extração	57
III.1.1. Concentração da Amina na Fase Orgânica	58
III.1.2. Efeito da Concentração do Agen <u>te</u> Modificador	60

	<u>PÁG.</u>
III.1.3. Efeito do pH	62
III.1.4. Efeito da Relação de Fases	64
III.1.5. Efeito do Tempo de Contacto	66
III.1.6. Diagrama de Equilíbrio	67
III.2. Re-Extração de Urânio	68
III.2.1. Compatibilidade com Molibdênio	69
III.2.2. Prevenção do Precipitado	71
III.2.2.1. Oxidação	71
III.2.2.2. Redução	71
III.2.2.3. Condições para Redução	72
III.2.3. Influência das Concentrações de NaCl e H ₂ SO ₄	73
III.3. Re-Extração de Molibdênio. Regeneração do Solvente	78
IV. TESTE CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO	
IV.1. Descrição da Instalação	80
IV.2. Determinação dos Fluxos de Entrada	83
IV.3. Determinação do Número de Estágios de Extração e Re-Extração de Urânio	88
IV.4. Tempos de Residência nos Misturadores e Decantadores	93
IV.5. Dados de Operação Contínua	94
IV.6. Balanço de Massas	98
IV.7. Produtos	99
IV.8. Perdas de Solvente	100
V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
APÊNDICE	111

RESUMO

Foi desenvolvido um processo de extração para recuperação do urânio e molibdênio da lixívia sulfúrica de Figueira-PR. A lixívia apresentava uma relação média Mo/U = 35%. O soivente usado foi uma amina terciária - Alamina 336, modificada com tridecanol em querosene.

Investigou-se as condições de maximização do coeficiente de extração em relação às várias variáveis que afetam a extração e re-extração de urânio e molibdênio. A Alamina 336 mostrou-se bastante satisfatória para a extração dos dois elementos, porém na etapa de re-extração de urânio com cloreto de sódio acidificado, foi observado a presença de um complexo insolúvel amina-molibdênio-arsênio. Evitou-se a precipitação pela introdução de uma etapa de redução antes da re-extração de urânio. O molibdênio foi re-extraído com uma solução de carbonato de sódio.

Foi realizado um teste contínuo em escala de laboratório numa bateria de misturadores-decantadores com a finalidade de visualizar o comportamento do sistema. O teste foi satisfatório.

ABSTRACT

A Solvent extraction process for recovering the uranium and molybdenum from the sulfuric acid solution produced from Figueira ores was developed. The leach solution contains molybdenum with a mean ratio Mo/U = 35%. The solvent used was a tertiary amine-Alamine 336, modified with tri-decanol in kerosene.

An investigation was made to evaluate the variables affecting the extraction and stripping of uranium and molybdenum. The Alamine 336 showed a significant extraction power for uranium and molybdenum. In the stripping step of uranium using acidified sodium chloride it was observed the presence of an insoluble amine-molybdenum-arsenic complex. The precipitation was prevented by introducing a reduction step prior to uranium stripping. The molybdenum was recovered from the solvent with a sodium carbonate solution.

A continuous test in laboratory mixer-settlers was carried out so as to evaluate the behaviour of the system. The test was successful.

INTRODUÇÃO

A mineralização uranífera de Figueira-PR, dependendo da situação em que se encontra dentro do contexto paleogeográfico local, acha-se associada a arenitos, argilitos carbonosos e a níveis de carvão⁽¹⁾. Em proporções variadas, molibdênio, chumbo, cobre, arsênio e tório são os principais elementos associados ao urânio. Além desses, aparecem em forma de traços, selênio, vanádio, níquel e germânio.

Na hidrometalurgia do urânio, o minério é geralmente submetido a uma abertura ácida para dissolução das espécies de interesse. Algumas impurezas presentes são também solubilizadas pelo ácido. Com a finalidade de concentrar e purificar o urânio, a lixívia produzida é então clarificada e submetida ao processo de extração por solvente.

Uma amina terciária de cadeia longa, dissolvida em um diluente orgânico, é capaz de extrair eficientemente o urânio dessa fase aquosa (lixívia). O urânio é extraído pela fase orgânica (amina+diluente), por um mecanismo de troca iônica. As duas fases separam-se devido à sua insolubilidade e o rejeito aquoso (refinado) é submetido ao tratamento de efluentes.

A fase orgânica, rica em urânio é então contactada com uma outra fase aquosa (re-extratante), que remove o urânio, podendo-se assim produzir elevados fatores de concentração.

O molibdênio presente na lixívia é também extraído pela amina, mas não é removido pelos agentes re-extratores comumente usados para o urânio. Num processo contínuo onde o solvente orgânico é reciclado, o molibdênio é geralmente removido após a re-extração do urânio, por uma solução alcalina que também regenera a amina e a torna apta para um novo ciclo.

Neste trabalho, tivemos como objetivo desenvolver um processo de extração por solvente para a concentração do urânio e molibdênio das lixívias sulfúricas do minério de Figueira-PR. Incluímos também no trabalho uma revisão bibliográfica sobre a extração de urânio e molibdênio com aminas. Demos ênfase aos problemas decorrentes da presença de molibdênio e apenas em caráter ilustrativo, mencionamos o processo de transferência de massa e algumas considerações de ordem econômica.

O solvente orgânico usado nos experimentos foi a Alamina 336 (tricaprililamina), modificada com tridecanol, dissolvidos em querosene. Fez-se um pré-equilíbrio com ácido sulfúrico antes da extração.

Depois de carregado, se necessário, o solvente é submetido a uma etapa de lavagem com água acidificada. Algumas impurezas anteriormente extraídas, são removidas nessa etapa, diminuindo-se assim o nível de contaminação dos produtos finais.

Usou-se o cloreto de sódio acidificado como agente re-extrator de urânio, principalmente devido à sua seletividade para o urânio e também devido ao seu baixo custo. Nesse sistema, entretanto, parte do molibdênio presente no solvente orgânico forma um complexo insolúvel com o fósforo e a amina, o qual aparece na fase orgânica e interface do circuito. Esses sólidos são arrastados contaminando os produtos e dando origem a perdas consideráveis de solvente.

Grande parte desse trabalho foi dedicada à obtenção de um meio para evitar a formação desses sólidos insolúveis. A introdução de uma etapa de redução antes da re-extração de urânio mostrou-se promissora com respeito à prevenção do precipitado e foi usada no teste contínuo realizado.

O carbonato de sódio foi utilizado para re-extrair o molibdênio e regenerar o solvente orgânico.

Assim, no circuito de extração estudado, podem-se considerar as seguintes etapas:

A - Prê-equilíbrio com ácido sulfúrico, com a finalidade de converter a anina para a forma de sulfatos.

B - Extração de urânio e molibdênio.

C - Redução do molibdênio.

D - Re-extração de urânio.

E - Regeneração do solvente, re-extração de molibdênio.

Para cada uma dessas etapas, realizaram-se testes descontínuos, permitindo-se assim determinar condições para o teste contínuo em escala de laboratório.

I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Os primeiros trabalhos sôbre a extração de urânio por amins de alto peso molecular surgiram em 1952 e aumentaram rapidamente a partir daí. A literatura hoje existente é vasta, e aqui apresentamos uma revisão bibliográfica sumária, orientada primariamente para a engenharia, não só sôbre a extração de urânio como é dado ênfase à recuperação de molibdênio como subproduto.

I.1. Amins como Agentes Extratores

As amins são compostos formados pela substituição de átomos de hidrogênio da amônia por radicais orgânicos. Assim, obtêm-se as amins primárias, secundárias ou terciárias se a substituição é de um, dois ou três átomos de hidrogênio respectivamente. A capacidade das amins de agirem como agentes extratores relaciona-se com sua basicidade, ou seja, com o fato de o átomo de nitrogênio ter um par de eletrons livres, capaz de formar ligações coordenadas com moléculas de outros compostos⁽²⁾. Por esta razão, as amins são capazes de extrair ácidos HA, para formar sais de amina do tipo $R_3N:HA$, que sendo quase sempre básicos, podem também agir como agentes extratores.

As três classes de amina tem sido usadas como extratantes de espécies iônicas inorgânicas. Para

se empregar uma amina num processo de extração, mister se faz que ela preencha certos requisitos básicos, tais como, ter compatibilidade com um diluente, apresentar rápida separação de fases, baixa solubilidade em água e principalmente ter suficiente capacidade extrativa⁽³⁾.

É oportuno nesta etapa de definição das aminas como agentes extratores, citarmos algumas propriedades do solvente, importantes na escolha do extratante adequado para o processo.

- Coeficiente de Extração

Define-se o coeficiente de extração como a razão entre a concentração da espécie extraída na fase orgânica e na fase aquosa. Mede a habilidade do solvente para extrair a espécie ou as espécies a recuperar. Considerando X o elemento em estudo:

$$E_a^o(X) = \frac{\text{concentração de X na fase org.}}{\text{concentração de X na fase aq.}}$$

- Percentagem de Extração

A quantidade relativa de uma espécie que é transferida de uma fase aquosa para uma fase orgânica é designada, percentagem de extração e pode ser relacionada com o coeficiente de extração (E_a^o) e com a relação

volumétrica entre as fases (F) pela seguinte expressão:

$$\% \text{ extração} = \frac{100 F E_a^0}{1 + F E_a^0} \quad \text{onde}$$

$F = O/A$ é a relação volumétrica Fase orgânica : fase aquosa.

- Capacidade de Saturação

A capacidade de saturação é a concentração máxima da espécie a ser extraída que o solvente pode suportar. Para uma dada vazão de fase aquosa, este valor estabelece a vazão de fase orgânica no sistema.

I.1.1. Solubilidade em Solventes Orgânicos

As aminas são geralmente líquidos viscosos e, a exemplo de outros agentes extratores, usadas como soluções em diluentes orgânicos. A escolha do diluente é regra importante na extração por solventes, posto que diferentes diluentes afetam de modo diverso a capacidade extrativa das aminas. Os sais formados devem ser solúveis no diluente escolhido sem perder sua capacidade extrativa.

À temperatura ambiente, as aminas terciárias são completamente solúveis em solventes não polares. O aumento da polaridade do solvente, entretanto, acarreta um decréscimo na solubilidade da amina.

Para os sais de amina, a ordem de de-

crêscimo de solubilidade é geralmente a seguinte: sulfato > bissulfato > cloreto > nitrato⁽⁴⁾. Alguns desses sais, quando em solventes não polares, têm sua solubilidade aumentada com a adição de um álcool de cadeia longa. Supõe-se que tal acréscimo de solubilidade seja devido a um fenômeno de solvatação⁽³⁾.

A escolha de um diluente que preencha ainda os requisitos de ser não muito tóxico, não muito volátil e ter baixo custo, recai primeiramente sobre o querosene ou em casos especiais sobre uma nafta aromática pesada. Outros diluentes tais como benzeno, hexano e clorofórmio são bastante usados para fins analíticos⁽⁵⁾.

I.1.2. Solubilidade em Água

É importante que as aminas usadas num processo de extração sejam pouco solúveis em soluções aquosas. A solubilidade é indesejável porque causa perdas de solvente e pode tornar um determinado processo inadequado devido ao alto custo. Para os reagentes usados em instalações comerciais, a solubilidade normal na fase aquosa é da ordem de 5 ppm⁽⁶⁾.

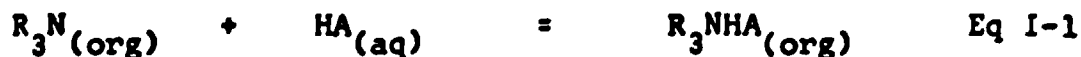
As aminas primárias de baixo peso molecular são geralmente solúveis em água; quando passamos para as aminas secundárias a solubilidade diminui consideravelmente. As terciárias são praticamente insolúveis em soluções aquosas⁽³⁾.

I.1.3. Separação de Fases

É desejável que, depois de atingido o equilíbrio, o solvente apresente uma separação de fases rápida e completa. Alguns solventes tem uma tendência para formar emulsões quando entram em contato com uma fase aquosa. Os principais fatores que contribuem para a formação de emulsões na extração de urânio serão discutidos no item I.3.1.5.. Usualmente, faz-se a adição de um álcool de cadeia longa, objetivando a obtenção de uma boa separação de fases.

I.2. Aminas como Extratores de Ácidos

As aminas de alto peso molecular foram primeiramente estudadas como agentes extratores por Smith e Page⁽⁷⁾ que, em 1948, relataram a capacidade de esses compostos extraírem ácidos. Os ácidos minerais são extraídos por uma reação de neutralização:



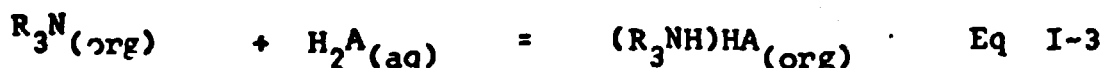
onde

R_3N = amina

HA = ácido mineral

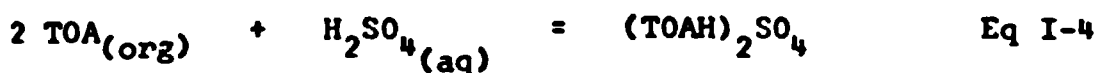
R_3NHA = sal formado

Os subscritos (org) e (aq) significam que as espécies estão nas fases orgânica e aquosa, respectivamente. Os sais formados funcionam como resinas trocadoras iônicas líquidas^(4, 5, 8). Com os ácidos dibásicos, duas reações podem estar envolvidas na extração⁽⁹⁾.

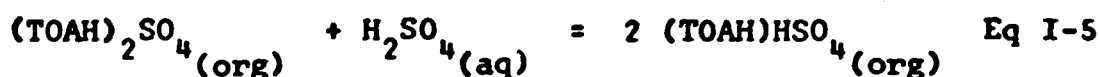


I.2.1. Extração de Ácido Sulfúrico

A extração de ácido sulfúrico por aminas foi investigada por vários pesquisadores^(10,11,12,13, 14,15,16,17,18,19). Das aminas terciárias, a que mereceu maior atenção foi a tri-n-octilamina, estudada minuciosamente por uma série de pesquisadores. Allen⁽¹⁹⁾, usando benzeno como diluente, estudou o equilíbrio entre tri-n-octilamina e ácido sulfúrico. Verstegen e Katelaar⁽¹⁸⁾ estudaram o mesmo equilíbrio, mas usando querosene como diluente. A reação entre uma solução de tri-n-octilamina (TOA) em benzeno e ácido sulfúrico (H_2SO_4) pode ser representada por:



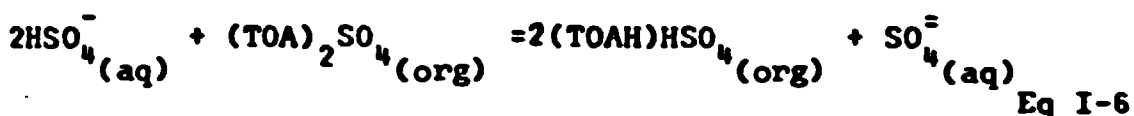
Um excesso de ácido sulfúrico, além da quantidade estequiométrica correspondente à formação do sal na Eq I-4, reage com o sal de amina para formar o bissulfato. A reação é representada por:



As constantes de equilíbrio das reações representadas pelas equações I-4 e I-5 são dadas por:

$$K_{\text{eq I-4}} = \frac{[(\text{TOAH})_2\text{SO}_4]}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} [\text{TOA}]^2} \quad \text{e} \quad K_{\text{eq I-5}} = \frac{[(\text{TOAH})\text{HSO}_4]^2}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} [(\text{TOAH})_2\text{SO}_4]}$$

Os gráficos log-log de $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (atividade de H_2SO_4) vs $[(\text{TOAH})_2\text{SO}_4]/[\text{TOA}]^2$ e vs $(\text{TOAH})\text{HSO}_4^2/(\text{TOAH})_2\text{SO}_4$ deveriam ser retas de inclinação unitária, no entanto os dados apresentados por Allen não se ajustaram à reta de inclinação unitária traçada. Supôs-se que tais desvios ocorriam porque os sais da TOA formavam agregados na fase orgânica, uma vez que haviam evidências de que sais de aminas pesadas formavam polímeros em solventes orgânicos. Tais sais, quando em diluentes orgânicos, comportam-se como resinas de troca iônica e a formação do bissulfato pode ser considerada como uma reação de troca iônica, através da reação:



que é termodinamicamente indistinguível da reação I-5⁽¹⁹⁾. Foi estimado por Allen em 0,02 Molar a concentração crítica de sulfato de tri-n-octilamina, acima da qual ocorre a polimerização. A formação de maior quantidade de sal resulta somente no aumento da quantidade de colóide.

Formin et al⁽²⁰⁾ estudaram independentemente o mesmo equilíbrio e chegaram à mesma conclusão: em excesso de ácido, formava-se o bissulfato que se polimerizava.

Verteğer e Katelaar⁽¹⁸⁾ mostraram que, quando o benzeno é substituído por querosene, o equilíbrio entre tri-n-octilamina e ácido sulfúrico apresenta algumas diferenças.

I.3. Aminas como Extratores de Metais

As três classes de aminas são bons agentes extratores de metais. Em meio sulfúrico, as aminas primárias são capazes de extrair um maior número de elementos do que as terciárias. A explicação desse fenômeno talvez seja o fato de as aminas terciárias extraírem preferencialmente o próprio ácido sulfúrico, o que interfere com a extração de sais metálicos. Elas extraem, portanto, um número limitado de elementos e são, assim, um meio de purificação

de alguns deles, tais como urânio, tório e plutônio^(2,5,10, 11,21,22).

Para a maioria dos ions metálicos a extratibilidade das aminas varia com a classe e estrutura das mesmas e com a natureza do diluente escolhido⁽⁵⁾. Essa extratibilidade em geral aumenta na seguinte ordem: aminas primárias < secundárias < terciárias.

Algumas mudanças na estrutura da molécula, contudo, podem reverter essa ordem. Fatores estéricos geralmente afetam a basicidade das aminas e, assim, a estabilidade e polaridade de seus sais. O tamanho da cadeia alquílica das aminas também influencia a extração. Para as terciárias, a experiência mostra que o número de átomos de carbono por cadeia, que proporciona uma maior extratibilidade, é oito⁽³⁾.

Desnecessário repetir que o diluente influencia a extração de metais. Esse efeito tem sido motivo de muitos estudos⁽²³⁾. A maior dificuldade que se encontra para explicá-lo é o fato de os sais de amina apresentarem a tendência para formar agregados^(3,19). Sob certas condições experimentais o composto pode estar na sua forma não agregada, enquanto um aumento de concentração leva o mesmo a se agregar.

Outro ponto de grande interesse, que tem merecido muitos esforços, é a explicação do fenômeno de formação de uma terceira fase nos sistemas de extração por a

minas. Sugere-se uma explicação da quebra da fase orgânica, em termos das interações que ocorrem entre as espécies na mesma fase orgânica. Uma vez mais o fato de os sais de amina se agregarem tem sido usado para explicar o surgimento desta região imiscível, que prevalece enquanto as fases orgânicas contêm, pelo menos, dois pares iônicos em equilíbrio. Os fenômenos de solubilização da terceira fase ou de eliminação da sua formação pela adição de um álcool alifático de cadeia longa vêm sendo explicados em termos de uma solvatação específica dos sais de amina pelos álcoois, por uma interação dipolo-dipolo ou por uma ligação de hidrogênio⁽³⁾.

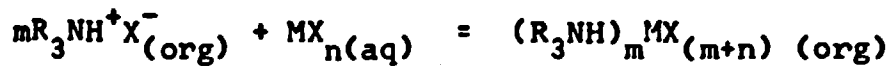
Desconhece-se ainda o comportamento de muitos elementos na extração em meio sulfúrico. É mencionada a tendência para a formação de complexos com o íon sulfato, e, então, há a formação de sais duplos de sulfatos^(2, 22).

O mecanismo de extração foi estudado por Coleman⁽²¹⁾. Segundo ele, a extração por aminas pode ser expressa tanto por troca iônica, implicando transporte de íons, como pela formação de adutos, implicando o transporte de espécies neutras. As duas equações genéricas que descrevem a extração de íons, não importando o meio, são as seguintes:

- para o caso de troca iônica:



- para a formação de adutos:



onde

R_3N = amina

X = ânion do sal considerado

M = metal

Nos dois casos, as formas são termodinamicamente equivalentes e não podem ser distinguidas por quaisquer medidas feitas, quando o sistema está em equilíbrio.

O estudo de extração de íons metálicos aqui tratado, exceto quando mencionado, será em meio sulfúrico. Nesse meio, entre os principais parâmetros que controlam a extração, incluem-se a concentração do íon sulfato na fase aquosa, as concentrações de outros agentes complexantes que competem para o íon metálico, as concentrações de outros ânions que competem para a amina, o pH da fase aquosa, a temperatura, a concentração do íon metálico a ser extraído nos casos em que ele forma espécies poliméricas ou complexos polinucleares⁽⁴⁾.

O efeito do pH é de especial interesse no sistema sulfúrico devido ao equilíbrio sulfato-bissulfato na solução aquosa. O bissulfato compete com os complexos metálicos de sulfato pelo cátion alquilamonio. Assim, a extração decresce com o aumento da acidez^(2,3,5,11).

1.3.1. Extração de Urânio

A extração de urânio por aminas é bastante empregada na indústria, com a finalidade de purificar o elemento proveniente das lixívias sulfúricas de seus minerais. O processo Amex (Amine Extraction), surgiu após um longo trabalho realizado nos laboratórios ORNL (Oak Ridge, Tenn., USA), onde uma variedade de compostos organo-nitrogenados foi submetida a testes de extração^(4,5,11,13,24,25,26,27,28).

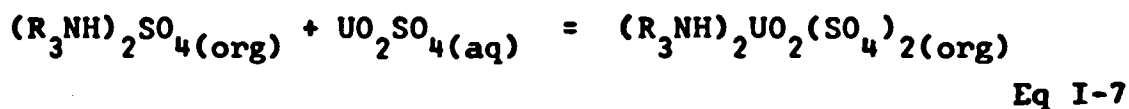
O U(VI) apresenta-se em forma de complexos de sulfato de urânio. A reação entre o íon sulfato e o íon urânio pode ser representada por:



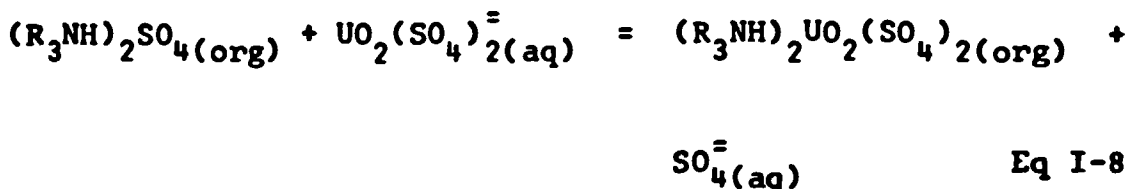
onde $n = 1, 2, 3$, dependendo da formação de complexos neutros, dianiônicos ou tetraaniônicos^(6,10).

Como mencionado em I.2. os ácidos são extraídos por uma reação de neutralização. Os sais de amina

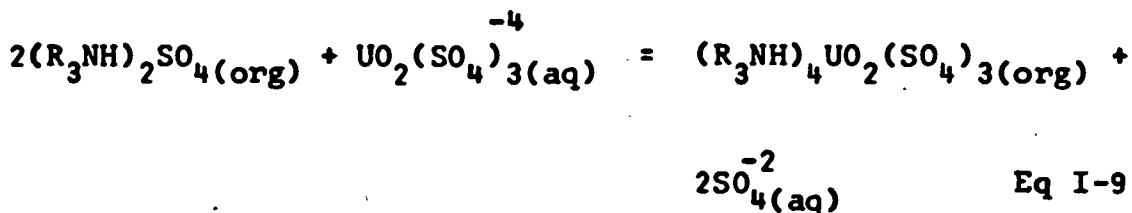
formados extraem o sulfato de urânio de acordo com as seguintes reações:



se o sulfato de urânio neutro estiver presente;



na presença do sulfato de urânio dianiônico, ou ainda



na presença do sulfato de urânio tetraaniônico.

Em geral, obtêm-se altos coeficientes de extração para o urânio na extração por aminas em meio sulfúrico. O pH da fase aquosa é uma variável de grande importância para o processo. A extração de U(VI) de soluções de sulfato mais ácidas que pH 3 não é afetada pela concentração de urânio, ou seja, os $E_g^0(U)$ não são afetados pela variação da concentração de urânio, exceto indiretamente através da variação da concentração da amina. O pH afeta indiretamente

a extração através do equilíbrio sulfato-bissulfato. O bis-sulfato tem uma maior afinidade pela amina do que o sulfato. Se o pH é suficientemente baixo para evitar a hidrólise do sal de amina, um decréscimo subsequente no pH aumenta a concentração do íon bissulfato, que desloca o sulfato, reduzindo então a extração do complexo de urânio^(2,5,6,11). O efeito da concentração de sulfato de amina na extração de urânio é descrito por Coleman^(4,21). Um excesso de íon sulfato compete com o urânio, dificultando assim a sua fixação.

Outros ânions presentes na solução interferem na extração de modo análogo ao excesso de sulfato, sendo o efeito de alguns deles ainda mais drástico. Esse é o caso dos nitratos, fluoretos, cloretos e fosfatos. Enquanto os dois primeiros interferem seriamente, maiores quantidades dos dois últimos podem ser toleradas no sistema.

Cada urânio, na fase orgânica, está associado com um certo número "n" de grupos amina, presentes como uma mistura sulfato-bissulfato. As isotermas de extração indicam que "n" varia de 4 a 6, dependendo da amina considerada^(5,21).

I.3.1.1. Efeito da Estrutura da Amina

A comparação da extração de U(VI) por aminas, mostra que os coeficientes de extração, $E_a^O(U)$, geralmente, aumentam na ordem aminas primárias < secundárias < ter-

ciárias. Diferentes aminas de mesma classe apresentam, entre tanto, diferentes coeficientes de extração para o urânio⁽⁴⁾. Em geral um aumento na ramificação das aminas interfere na extração. Ramificações próximas do átomo de nitrogênio numa amina terciária comumente ocasionam um decréscimo nos $E_a^O(U)$. Essas variações também dependem muito da natureza do diluente. Um aumento na ramificação interfere na extração, mas também pode melhorar a compatibilidade com certos diluentes^(5, 11).

I.3.1.2. Efeito do Diluente

A extração de urânio é bastante afetada pela variação do diluente. A compatibilidade com um determinado diluente varia com a classe, estrutura e peso molecular das aminas.

Existem grandes variações no coeficiente de extração do urânio, quando usamos diferentes diluentes. Em alguns deles, o bissulfato apresenta baixa solubilidade, podendo, às vezes, ocorrer a sua precipitação, como é o caso da didecílamina em querosene⁽⁴⁾. A maioria das aminas, porém, comportam-se adequadamente em querosene. Esse comportamento pode ser melhorado pela adição de pequenas quantidades de álcoois de cadeia longa. Tais álcoois, geralmente usados para melhorar a separação de fases, quando adicionados em concentrações adequadas, acarretam um aumento no coeficiente

de extração. Dos diluentes usados em processos de extração de urânio, incluem-se o querosene, varsol, amscog, solvesso 100, etc.

I.3.1.3. Seletividade

A seletividade das aminas para o urânio, depende de vários fatores, que são importantes quando se deseja uma separação eficiente. A classe da amina, o tipo de diluente, o pH, o potencial de oxi-redução e a composição da lixívia são fatores que devem ser considerados. Dentre eles, a classe da amina é de importância fundamental. A seletividade das diferentes classes de aminas aumenta de aminas primárias a terciárias. As aminas primárias não são particularmente seletivas para o urânio. Elas apresentam altos coeficientes de extração para Fe(III), terras raras, Zr, Mo(VI), V(V), Ce(VI), etc. As aminas secundárias de cadeia reta (p.ex., dilaurilamina) ou as moderadamente ramificadas (ramificação distante do nitrogênio) também extraem alguns metais tetravalentes, p. ex., tório, mas os coeficientes de distribuição são bem menores⁽¹¹⁾. Já as aminas secundárias altamente ramificadas (ramificação próxima do nitrogênio, p. ex., amina S-24*), são bem mais seletivas com respeito aos metais acima mencionados, e as terciárias, especialmente as simétricas, são altamente seletivas para o urânio. Essas aminas terciárias e secundárias altamente ramificadas, permitem

* Bis(1-isobutil-3,5-dimetilhexil) - amina.

que o solvente seja carregado com maior quantidade de urânio, isto é, apresentam uma maior capacidade de saturação do que as outras mencionadas. Esses dois tipos de aminas, entre tanto, extraem molibdênio e vanádio. Quantidades elevadas desses dois elementos podem contaminar o concentrado de urânio. A extração de vanádio pode ser eliminada por uma redução preliminar para a forma V(IV), ou por um controle adequado do pH da lixívia⁽¹¹⁾. O molibdênio é extraído significativamente, e como em muitos minérios de urânio ele está presente, um método para a sua recuperação é usualmente desenvolvido.

I.3.1.4. Separação de Fases

Como mencionamos anteriormente, um solvente deve apresentar uma boa separação de fases para ser usado num processo de separação. De grande importância nas lixívias sulfúricas é o teor de sílica, que não deve exceder 0,7 g/l^(6,11). Concentrações de sílica acima desse valor podem levar à formação de emulsões estáveis em sistemas de fase aquosa contínua. No nosso trabalho experimental, tivemos problemas com respeito à separação de fases onde a concentração de sílica na lixívia era de 0,65 g/l. Emulsões semipermanentes podem ser formadas na interface orgânica-aquosa do circuito de extração na presença de grande quantidade de sólidos suspensos. As aminas coletam sólidos suspensos, que a-

cumulam na interface do circuito, o que acarreta perdas do solvente, e, às vezes, requer uma parada de operação para limpeza do sistema. Um outro fator que pode levar à formação de emulsões na extração é a relação de fases aquosa:orgânica utilizada. Quando a lixívia está rica em urânio, por exemplo de 1 a 1,5 g de U_3O_8 /l, esta relação é quase sempre baixa e a separação das fases é rápida. Quando se trabalha com um líquido pobre em urânio, tal relação é geralmente alta e a separação das fases, muitas vezes, lenta.

I.3.1.5. Perdas de Solvente

As perdas de solvente (amina, agente modificador e diluente) podem ocorrer por arraste, evaporação, instabilidade química e solubilidade na fase aquosa. Economicamente, grandes perdas podem tornar um determinado solvente inadequado devido ao seu alto custo.

As perdas por arraste resultam da presença de sólidos suspensos na fase aquosa. As aminas são absorvidas na superfície dos sólidos, acarretando perdas consideráveis de solvente. Em baterias de misturadores decantadores, altas velocidades de agitação e separações de fase insuficientes fazem com que o orgânico se disperse na fase aquosa, resultando também em perdas consideráveis de solvente.

As perdas por solubilidade e arraste, são proporcionais ao volume de lixívia processado e indepen-

dentes da concentração de urânio no lícor. Grandes perdas de solvente ocorrem para baixos teores de urânio nas lixívias, quando então são usadas elevadas relações de fase.

A solubilidade das aminas terciárias na fase aquosa geralmente não ultrapassa 5 ppm. Para as aminas secundárias essa solubilidade pode chegar a 15 ppm⁽⁶⁾. Em alguns casos, se constituintes relativamente solúveis em água estão presentes (aminas de baixo peso molecular ou impurezas) as aminas apresentam uma perda inicial desses constituintes.

A maioria das aminas são relativamente estáveis e apresentam baixa volatilidade.

I.3.2. Extração de Molibdênio. Comportamento do Molibdênio nos Circuitos de Extração de Urânio

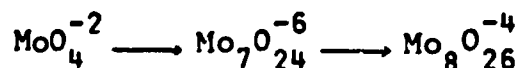
O molibdênio é extraído pelas três classes de amina, e o $E_a^O(\text{Mo})$ aumenta com o aumento da concentração de Mo na fase aquosa^(5,11).

Estudos de extração de urânio e molibdênio de lixívias sulfúricas têm sido realizados desde 1956, no entanto existem poucos trabalhos que enfatizam a extração de molibdênio em meio sulfúrico. A maior parte da literatura

existente menciona apenas a recuperação de molibdênio como subproduto de processos de extração de urânio^(2,5,6,8,11,25,26,28,29,30,31).

Em meio clorídrico, alguns autores tentaram descrever o mecanismo de extração de polimolibdatos por tri-n-octilamina^(32,33,34) e A.S. Vieux⁽³⁴⁾ concluiu que quando a fase orgânica encontra-se longe do ponto de saturação, Mo(VI) é extraído como $(R_3NH^+)_2MoO_2Cl_4^{-2}$ ou $(R_3NHCl)_2MoO_2Cl_2$.

Em soluções aquosas ácidas, o molibdênio polimeriza-se e o grau de polimerização depende da acidez da solução⁽³⁵⁾. Esses polímeros foram estudados por vários pesquisadores que obtiveram resultados muitas vezes contraditórios e complexos^(35,36). Considera-se que o caminho de polimerização com o aumento da acidez é o seguinte:



O íon molibdato, MoO_4^{-2} , existindo na região de pH > 6.

A reação de polimerização é a seguinte:



com o aumento da acidez, temos, então, a formação do íon $Mo_8O_{26}^{-4}$.

Os coeficientes de extração $E_a^O(\text{Mo})$ são geralmente altos devido à presença das formas poliméricas e crescem com o aumento da concentração de Mo na fase aquosa⁽⁵⁾. Problemas particulares, em virtude da presença de molibdênio, ocorrem de acordo com a composição inicial da lixívia e serão discutidos no item I.5.

I.3.2.1. Influência da Concentração de Molibdênio na Extração de Urânio

A presença de molibdênio na fase aquosa acarreta um aumento nos coeficientes de extração do urânio, enquanto a fase orgânica encontra-se longe do ponto de saturação em U. Assim que a fase orgânica se aproxima do ponto de saturação, entretanto, a presença de molibdênio diminui os $E_a^O(\text{U})$. Berta Floh⁽²⁹⁾, usando Alamina 7,5% volume, mostrou que para uma relação de fases orgânica: aquosa igual a 0,32, onde a fase aquosa continha 1,0 gU/l, os E_a^O aumentavam consideravelmente com o aumento da concentração de Mo. Korpak⁽³¹⁾, usando tri-n-octilamina 5% volume e uma fase aquosa contendo 0,77 gU/l variou a relação de fases A/O (aquosa:orgânica) e concluiu que para A/O = 1, os $E_a^O(\text{U})$ não se alteravam com a variação da concentração de Mo. Para A/O = 4 e 8, a presença de Mo acarretava um decréscimo nos $E_a^O(\text{U})$, unindo-se a isto o efeito das altas relações de fase usadas.

I.3.2.2. Influência do pH

Como se mostrou na parte experimental desse trabalho, os coeficientes de extração do Mo aumentam quando o pH da fase aquosa é aumentado para a faixa de 1,0 a 1,8. As lixiviações geralmente produzem licores com pH baixo. O aumento do pH é necessário não só em virtude da extração de molibdênio, mas também de urânio.

I.3.2.3. Influência da Composição da Fase Aquosa

Foi mostrado por Korpak⁽³¹⁾ que o ferro influencia muito na extração de molibdênio. A presença de ferro em concentrações de 0,1 M a 0,5 M acarreta um decréscimo no $E_a^0(\text{Mo})$ de 100 para 10. A presença de urânio e sulfato não influencia a extração de molibdênio.

I.3.2.4. Cinética de Extração

A velocidade de extração de molibdênio é lenta, comparada com a velocidade de extração de urânio. Aqui, é importante mencionar que o prolongamento do tempo de extração simultânea dos dois elementos conduz à eliminação gradativa de urânio na fase orgânica e substituição dele

por molibdênio⁽³¹⁾.

I.4. Re-extração de Urânio e Molibdênio

Depois de carregado, o solvente orgânico é submetido às etapas de re-extração. Essas etapas envolvem vários estágios em contracorrente onde o urânio é primeiramente transferido para uma fase aquosa, continuando o molibdênio em solução orgânica. Após a transferência de todo o urânio, usualmente mais um ou dois estágios são necessários para remover o molibdênio. Ao mesmo tempo, o solvente orgânico é regenerado para a sua forma livre, R_3N , iniciando um novo ciclo de extração. Abaixo apresentamos um estudo sucinto das duas etapas.

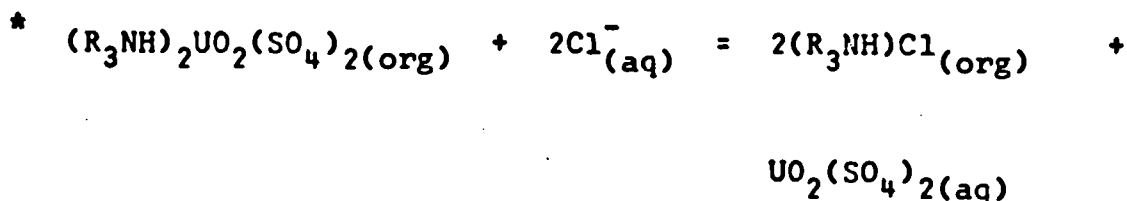
I.4.1. Re-extração de Urânio

A remoção de urânio do solvente orgânico pode ser feita por uma variedade de agentes re-extratores. A escolha de um deles depende da composição inicial da lixívia que é submetida à extração, do custo do mesmo e do solvente orgânico (tipo de amina e diluente).

Soluções de cloreto de sódio acidificadas são bastante usadas devido ao seu baixo custo e seletivi

30

dade para o urânio⁽⁶⁾. A reação que representa a reversão é a seguinte:



Eq I-10,

em analogia com resinas de troca iônica⁽²⁾.

Os nitratos são ditos mais eficientes do que os cloretos; a reação de reversão é análoga à Eq I-10. O uso de nitratos exige, porém, mesmo na ausência de molibdênio, um estágio de regeneração, porquanto o reciclo dos sais de nitrato de amina diminuem a eficiência de extração. Com os cloretos esse efeito não é considerável, se trabalhamos com aminas terciárias, mas significativa, se usamos aminas secundárias.

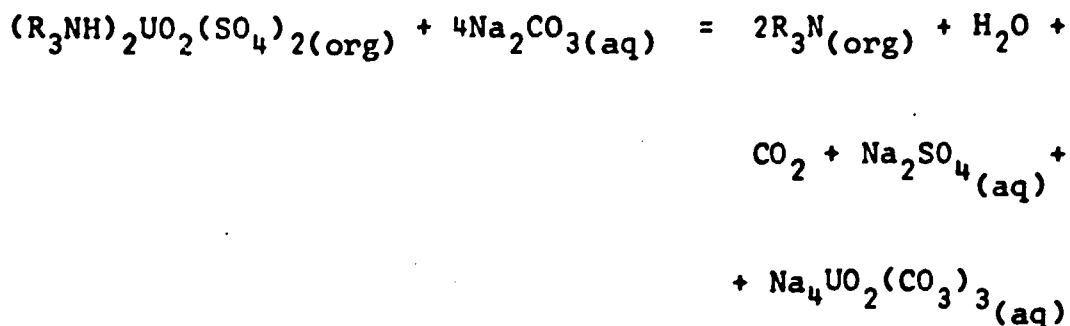
O urânio é também removido de aminas por soluções de sulfatos^(37,38). O pH dessas soluções deve ser suficientemente alto para hidrolizar todo o solvente orgânico, mas não tão alto para evitar a precipitação de urânio. Como a basicidade das aminas varia com a sua classe, a faixa ideal de pH depende do solvente.

Van Cleave et al⁽³⁷⁾ estudaram a re-extração de urânio de uma amina secundária, Amberlite LA-2 em

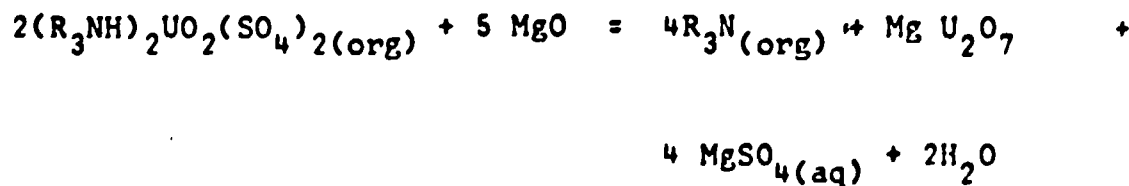
* O objetivo desta equação é mostrar que a re-extração se procede de maneira oposta à extração, não significando o mecanismo das verdadeiras espécies em solução.

querosene com soluções de $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$. Conclui-se no trabalho que a solução de cloreto de sódio acidificada reduzia consideravelmente a efetividade do solvente para extrações subsequentes. O sulfato de sódio (pH ajustado para 5,5) removeu todo o urânio, sem nenhum efeito colateral.

Os carbonatos (sódio, amônia) são eficientes para remover urânio. Outros elementos presentes no solvente orgânico como vanádio e molibdênio são também removidos. O urânio passa para a fase aquosa como um complexo de carbonato, enquanto a amina é regenerada para a sua forma livre^(5,6,11).



O urânio pode ser precipitado diretamente do solvente orgânico carregado por neutralização com MgO , NaOH ou $\text{NH}_4\text{OH}^{(2)}$:



O sal de amina é convertido para a sua forma livre, enquanto a fase aquosa com os sólidos granulares é facilmente filtrada.

I.4.1.1. Efeito da Presença de Molibdênio no Solvente

A presença de Mo no solvente orgânico nos limita bastante na escolha do agente re-extrator de urânio. Os carbonatos e os sulfatos são eficientes, mas não são seletivos com respeito ao molibdênio. Os nitratos, apesar de eficientes, são caros. Os cloretos finalmente são eficientes e seletivos com respeito ao molibdênio. Quando usamos cloretos, entretanto, é comum o aparecimento de um precipitado na interface orgânica-aquosa, que interfere seriamente no processo. Esse precipitado parece ocorrer devido ao molibdênio no seu estado reduzido Mo(V)^(39,40,41). Grande parte do nosso trabalho, foi dedicada ao estudo de condições para evitar a formação desse precipitado.

I.4.2. Re-extração de Molibdênio. Regeneração do Solvente

O molibdênio pode ser removido do solvente orgânico por qualquer solução alcalina com pH maior

que 7. Soluções de carbonato de sódio são geralmente as mais usadas, porém os hidróxidos podem também ser usados eficientemente. É importante que a solução tenha o pH elevado para remover o molibdênio.

Essa re-extração, como já mencionado, é ao mesmo tempo uma etapa de regeneração do solvente orgânico. Ela necessariamente deve ser introduzida no processo, posto que, sem a remoção do molibdênio, e com o reciclo do solvente orgânico, a concentração desse elemento crescerá em cada ciclo do mesmo. Isso não só causará um decréscimo na extração de urânio, como também ocasionará a precipitação de complexos amina-molibdênio, quando a concentração de molibdênio no solvente atingir o nível de tolerância da amina.

I.5. Problemas Comuns Devido à Presença de Molibdênio.

Formação de Precipitados

Um estudo que analisa a compatibilidade de de diversas aminas com o molibdênio foi realizado no ORNL⁽²⁶⁾. Nesse estudo foi notado que precipitações de molibdênio podem ocorrer nas diversas etapas do circuito: extração, re-extração e regeneração.

Os testes realizados no ORNL mostraram que as aminas secundárias de cadeia ramificada apresentam boa compatibilidade com Mo. Em alguns casos, entretanto, quan

do bastante carregadas em Mo, ocorrem precipitações. À exceção da trilaquilamina, que mostrou alta tolerância ao Mo, as aminas terciárias mostraram compatibilidade relativamente pobre com Mo.

A ocorrência do fenômeno é influenciada pelo solvente usado, pela concentração de molibdênio, pela presença de fosfato e vanádio(V) e ainda pela escolha do método de re-extração, apresentando o sistema cloreto uma forte tendência para precipitação.

Ainda nesse estudo foram determinados os níveis de tolerância ao Mo para as várias aminas estudadas. Os testes com a Alamina 336 mostraram que ocorrem precipitações, quando o Mo na fase orgânica atinge 3g/l durante a extração. Na re-extração, usando-se uma solução de cloreto de sódio, quando a fase orgânica foi carregada com 1,2g Mo/l. Na regeneração com carbonato de sódio, a uma concentração na fase orgânica de apenas 0,3g Mo/l. Com a trilaquilamina não foram observados precipitados na extração e re-extração em concentrações de Mo na fase orgânica maiores que 2,5g Mo/l. Traços de precipitado ocorreram na etapa de regeneração.

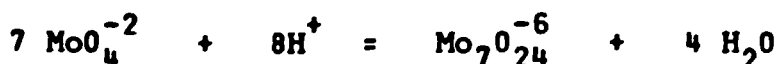
I.5.1. Identificação dos Precipitados

A ocorrência desses precipitados, frequentes no sistema cloreto, foi motivo de valiosas publicações (39,40,41). Um trabalho, apresentado na Conferência Inter

nacional sobre Extração por Solventes em Ontário, 1977⁽³⁹⁾, mostrou que os compostos de molibdênio gerados durante a extração e re-extração de urânio, usando-se Alamina 336, continham principalmente molibdênio, fosfato e Amina. Uma revisão sobre os complexos fosfomolibdídicos é apresentada e achamos conveniente transcrevê-la aqui.

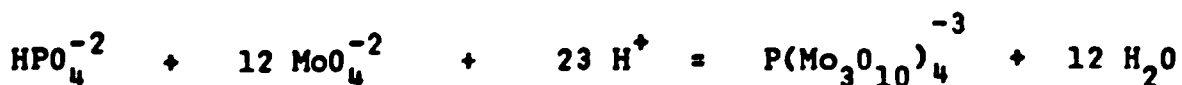
- Complexos Fosfomolibdídicos -

Anteriormente mencionou-se no item I.3.2. que o molibdênio tem uma tendência para polimerizar-se em meio ácido de acordo com a reação:



o íon $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ é chamado íon paramolibdídico.

A polimerização é favorecida pela presença de outros íons, sendo o íon fosfato o mais conhecido e eficiente em meio ácido.



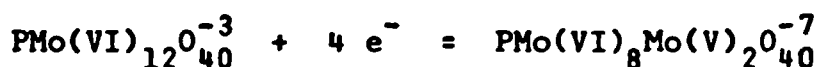
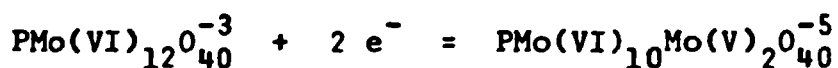
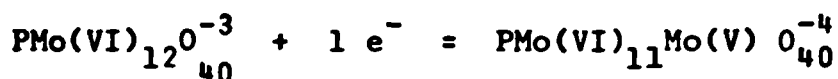
O átomo de fósforo está associado a 12 átomos de molibdênio e o complexo resultante é chamado íon fosfomolibdídico 12.

As ligações entre os átomos de molibdênio são pontes de oxigênio e nesse complexo os 12 átomos de molibdênio estão distribuídos em 4 grupos Mo_3O_{10} , cada grupo

contendo um átomo de oxigênio do grupo tetraédrico central PO_4 .

Esses complexos, estáveis em meio ácido, são destruídos com o aumento do pH, ocorrendo a formação de complexos intermediários nos quais a relação Mo/P decresce até a regeneração dos íons iniciais.

No complexo, o molibdênio pode ser parcialmente reduzido para o estado de valência +5, continuando o complexo com a mesma estrutura.



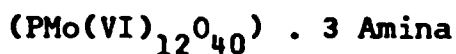
e assim por diante, onde as notações Mo(VI) e Mo(V) são usadas para o molibdênio nos seus estados de valência +6 e +5, respectivamente.

Os íons fosfo-molibdicos, com ou sem Mo(V) são ânions. Eles são capazes de combinar com cátions básicos, como por exemplo aminas. No caso considerado, a Alamina 336 associa-se sob a forma R_3NH^+ . Três moléculas de amina associam-se com cada átomo de fósforo e com cada grupo de 12 átomos de molibdênio.

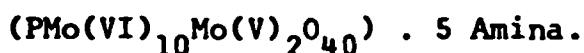
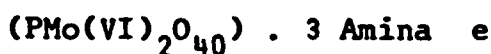
Os precipitados foram identificados usando-se polarografia em meio hidro-orgânico e espectroscopia de ultra-violeta, infra-vermelho e Raman⁽³⁹⁾. Os resultados

foram os seguintes:

- O composto laranja, gerado quando o molibdênio está completamente oxidado, como Mo(VI), tem a seguinte composição:



- O precipitado verde (goma), gerado quando o molibdênio não está completamente oxidado, é uma mistura:



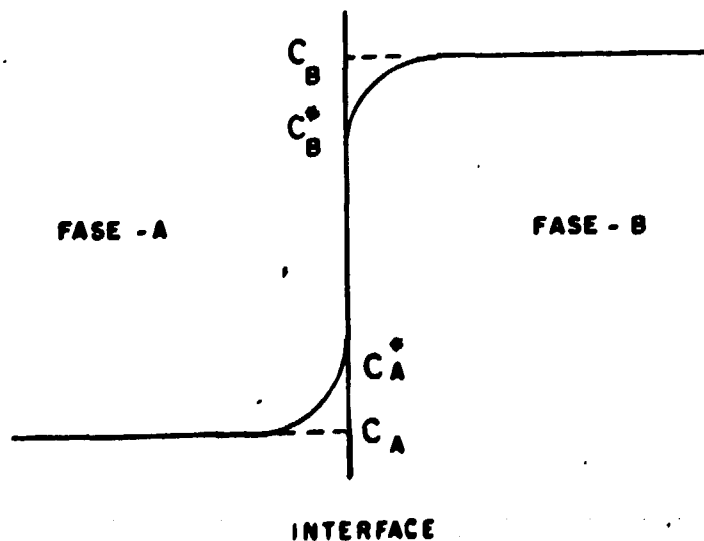
I.6. Processo de Transferência de Massa

Quando duas fases insolúveis são contactadas para que haja a extração de um componente, a transferência de massa deste soluto ocorre através da interface que separa os dois líquidos. A taxa de transferência do soluto entre essas duas fases depende de quanto as concentrações do soluto nas duas fases diferem dos valores de equilíbrio - ou seja, dependem da diferença entre os potenciais químicos do soluto nas duas fases.

I.6.1. Mecanismo de Transferência de Massa

A transferência de um soluto de uma fase líquida para outra é um exemplo específico do problema geral de transferência de massa e, portanto, pode ser tratado pela teoria da dupla resistência de Lewis e Whitman ou pelas teorias da penetração e da renovação de superfície de Higbie e Danckwerts.

De acordo com a teoria da dupla resistência, supõe-se que as duas fases estão em equilíbrio na interface e que a resistência para a transferência de massa está concentrada em filmes delgados em ambos os lados da interface. Supõe-se também que a transferência de massa através desses filmes ocorra pelo vagaroso processo de difusão molecular⁽⁴²⁾. A figura abaixo mostra os gradientes de concentração resultantes.



As concentrações médias nas fases A e B são supostas constantes como um resultado combinado de difusão em movimento turbulento e molecular. Em cada fase pode-se aplicar uma expressão de velocidade. Em regime permanente, a velocidade do soluto ao chegar à interface, desde a fase B é igual à velocidade de entrada em A.

$$N_A = K_A(C_A^* - C_A) = K_B(C_B - C_B^*)$$

onde N_A é o fluxo de massa por unidade de área ^{*}, K_A e K_B são os coeficientes de transferência de massa para as respectivas fases, C é a concentração média do soluto e C^* a concentração em uma fase adjacente à interface.

Na expressão acima, o coeficiente de transferência de massa tem a seguinte forma:

$$K = \frac{D}{z}$$

onde D é o coeficiente de difusão e z a espessura efetiva do filme.

Pelas teorias da penetração e da renovação de superfície, 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 soluto e são arrastados de lá

* nos referimos à área interfacial, sob a qual se dá a transferência de massa.

para serem substituídos por outros^(43,44,45). Isto conduz à equação:

$$N_A = \sqrt{D_A s} (C_A - C_A^*)$$

onde D_A é o coeficiente de difusão molecular; s é velocidade fracionária média de produção de nova superfície líquida pela chegada dos redemoinhos e C_A^* a concentração na superfície.

As duas teorias são similares quanto à relação de K com D : $K \propto D^n$. Existe, porém, uma discordância quanto ao valor de n .

Pela teoria de Lewis, n deveria ser 1, enquanto as teorias de Higbie e Dankwerts estabelecem um valor para n de 0.5. Vários autores estudaram a dependência de K com D , objetivando a distinção entre os dois valores. Esses estudos não foram satisfatórios e conduziram a valores de $n = 0, 0.16, 0.37, 0.5$ e 0.66 .

Austin e Sawistowski⁽²³⁾, notaram a existência de dois regimes de transferência. O primeiro existente a baixos valores do número de Reynolds, caracteriza-se pelo adelgamento do filme. Acima de um certo valor do número de Reynolds, existe a renovação da superfície e o processo pode ser descrito pela teoria da penetração.

Assim, nenhuma teoria de transferência de massa é exclusiva e o valor de n na correlação $K \propto D^n$ não tem um significado fundamental. Cada teoria é válida no seu regime particular.

I.6.2. Eficiência dos Equipamentos de Extração

Os equipamentos de extração líquido-líquido podem ser divididos em duas classes principais⁽⁴⁵⁾: equipamentos nos quais o contacto das fases ocorre através de filmes e aqueles em que uma fase é dispersa na outra. Acredita-se que o segundo tipo seja o mais eficiente deles, mas a eficiência global da extração dependerá não só da eficiência de se dispersar uma fase na outra, para se conseguir uma maior turbulência e assim, maior área interfacial, como também da eficiência de coalescência das fases.

Quando duas fases líquidas imiscíveis são misturadas, uma delas se quebrará em gotículas, formando a fase dispersa, enquanto a outra manter-se-á contínua. Qual fase será a dispersa, dependerá da relação volumétrica entre as fases e do início da operação. Se uma fase está sendo agitada e uma outra é adicionada, a segunda normalmente será a fase dispersa.

O grau e a natureza da agitação, juntamente com a relação de fases, determinam a área interfacial para um dado sistema a uma temperatura fixa, estabele-

cendo-se assim uma distribuição de tamanho de gotas.

O tamanho das gotas é função da velocidade de agitação, tipo de agitação usada, densidade das duas fases e da tensão interfacial⁽⁴²⁾. A equação do fluxo de massa nos sugere, pela proporcionalidade do fluxo com a área interfacial, que quanto mais íntima for a dispersão produzida, maior a eficiência de extração.

Após a mistura, as duas fases, no entanto, devem ser separadas. Esta separação requer a coalescência da fase dispersa. Em geral, quanto menor for o tamanho das partículas, mais lenta será a coalescência. Tendo em mente o processo de transferência de massa, é desejável uma dispersão fina, porém é importante que não se forme uma emulsão estável.

A agitação afeta a transferência de massa de várias maneiras. As forças de cisalhamento produzidas pela agitação encontram-se centralizadas na fase contínua e aumentam o coeficiente de transferência de massa para aquela fase. Desta forma, é desejável um elevado grau de agitação.

Na fase dispersa, a agitação afeta o tamanho médio das gotas produzidas; a velocidade das mesmas relativamente à fase contínua e também a probabilidade de duas gotas coalescerem juntas. Uma alta velocidade relativa

é benéfica, uma vez que pode produzir a circulação do líquido dentro da gota, produzindo então agitação dentro dela e assim, reduzir a resistência à transferência de massa na fase dispersa. O grau de circulação é, contudo, função do tamanho da gota. Abaixo de um certo tamanho, as gotas começam a comportar-se como esferas rígidas, sem circulação interna. A transferência de massa dentro dessas gotas ocorre somente pelo processo de difusão molecular⁽⁴²⁾.

I.6.3. Coalescência

Após o contacto das duas fases para que haja a transferência de massa, deve haver a separação das mesmas. Nas operações em estágios essa separação ocorre após cada estágio e contribui para a eficiência global do processo.

As dispersões líquido-líquido são na maioria das vezes termodinamicamente instáveis, porque a energia livre associada à grande área interfacial entre as fases dispersa e contínua pode diminuir por agregação ou coalescência da fase dispersa⁽²³⁾. Energeticamente, espera-se que a coalescência da dispersão ocorra, porém, é a cinética de coalescência que realmente tem importância para o processo de transferência de massa, sendo um fator fundamental na determinação dos custos de investimento de capital das unidades do tipo misturadores-decantadores.

Para promover a coalescência em uma dispersão, deve-se eliminar a turbulência no líquido, de tal forma que as gotículas possam migrar para formar uma zona heterogênea na interface. A velocidade de floculação das gotículas é determinada por algumas propriedades tais como: diferença de densidade entre as fases, viscosidade da fase contínua, tamanho das gotículas, temperatura, tensão interfacial, etc.

A coalescência em sistemas líquido-líquido é complexa e geralmente é considerada em três aspectos. Primeiramente, estuda-se a coalescência de uma única gota. Esse é o caso mais simples e mais fácil para estudar-se quantitativamente. O resultado desse estudo é então aplicado à análise da coalescência de uma população de gotas - situação realmente encontrada na prática. Esse é um estudo difícil de ser realizado quantitativamente, devido à dificuldade de se produzir dispersões uniformes. Outro aspecto a se considerar é a possibilidade de promover ou acelerar a coalescência.

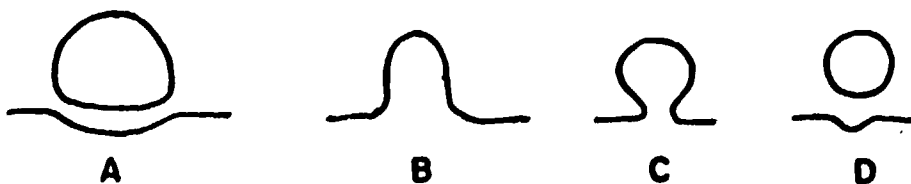
Quando uma gota de uma dada fase alcança a interface, ela normalmente não coalesce espontaneamente, mas repousa na interface por algum tempo. Esse período de repouso ocorre devido a um filme delgado de líquido da fase contínua que se localiza entre a gota e a interface quando a gota inicialmente alcança a região interfacial. Esse filme, sob a força gravitacional torna-se cada vez mais delgado, até a sua ruptura, quando então há a drenagem da gota para a sua fase. Este mecanismo explica o efeito da temperatura e da visco

vidade da fase contínua na coalescência. Um acréscimo na viscosidade aumenta o tempo de repouso da gota na interface, pelo decréscimo na velocidade de drenagem do filme. Um acréscimo na temperatura acelera a coalescência pelo decréscimo da viscosidade da fase contínua⁽⁴²⁾.

I.6.3.1. Estágios de Coalescência

Alguns autores^(23,45) mencionam que a separação de uma dispersão ocorre em dois estágios: (a) rápida coalescência das gotículas, produzindo-se assim uma interface definida com uma fase provavelmente clarificada. Esse estágio é chamado "quebra primária"; (b) complementando o estágio (a) uma das fases - e algumas vezes ambas - apresenta uma vaga turbidez devido à presença de gotículas minutas de diâmetro $< 1\mu$, que eventualmente coagulam por sedimentação. Essa etapa é chamada "quebra secundária".

Charles e Mason⁽⁴⁶⁾, observaram que a coalescência ocorre em etapas e relataram até oito etapas de coalescência. Eles sugerem que a gota penetra na interface como ilustra o desenho abaixo.



A gota repousa na interface e há a ruptura do filme como anteriormente mencionado (A). Após um curto tempo, a gota adere à superfície (B), formando um cilindro de líquido. Durante esse processo, a altura do cilindro mantém-se mais ou menos constante enquanto o diâmetro decresce. Quando o diâmetro torna-se menor do que a altura, o cilindro comporta como um jato instável e separa-se (C) formando uma gota muito menor (D). Esse processo repete-se muitas vezes, até que a coalescência seja completa.

I.7. Considerações Econômicas

A viabilidade de um processo determina-se através de considerações de ordem econômica, onde se introduzem os balanços econômicos, que indicam se o processo será ou não comercial.

Para o caso da extração por amins aplicada à hidrometalurgia, podemos dividir os custos grosseiramente em ⁽⁴⁷⁾:

A - Custos de investimento de capital

B - Custos do processamento contínuo.

Os custos de investimento de capital representam o capital necessário para aquisição e instalação dos equipamentos do processo. Relacionam-se primariamente com

as dimensões dos equipamentos necessários para tratar uma dada vazão de lixívia e com o número de estágios de extração e re-extração necessários para atingir a eficiência desejada . Pode também ser incluído, nesses custos, o estoque de solvente necessário para a operação da unidade.

Os custos de processamento contínuo, de um modo geral, dividem-se em 3 itens:

1. preparação ou ajuste da fase aquosa antes da extração;
2. custo dos produtos químicos para re-extração e regeneração do solvente;
3. perdas de solvente por solubilidade e arraste.

Podemos incluir, no primeiro item, o ajuste do pH ou do potencial químico do licor de alimentação. Esses ajustes são muitas vezes necessários para converter a espécie a uma forma extraível ou para se evitar a extração de impurezas.

Em segundo lugar, é citado o custo dos produtos químicos, principalmente os de re-extração e regeneração do solvente.

Existe normalmente uma variedade de agentes re-extratores. A escolha de um deles depende não só

do custo, mas também do consumo, forma e pureza do produto final desejado^(2,5,6,11,47).

O custo de regeneração do solvente é também de grande importância. Na extração de urânio de licores também ricos em molibdênio, a regeneração do solvente nos fornece a oportunidade de recuperar o molibdênio economicamente como sub-produto, o que pode sobrepor o custo adicional de regeneração.

Finalmente, mencionam-se as perdas de solvente. Nos processos de extração por aminas, elas ocorrem principalmente devido ao arraste de pequenas quantidades de orgânico no refinado.

Supondo-se que o licor de alimentação tenha sido clarificado e que o circuito tenha sido adequadamente projetado para minimizar as perdas por arraste, elas dependerão principalmente do volume total de solução aquosa processada^(6,47). Quando tratamos licores ricos, as perdas de solvente são um fator praticamente desprezível nos custos de processamento, mas tornam-se um fator relevante quando o licor é pobre.

As aminas, entretanto, apresentam uma característica importante - uma variação na concentração da amina na fase orgânica não afeta bastante a sua capacidade extrativa, embora altere a sua capacidade de saturação. Pa

ra o caso de licores diluídos, é muitas vezes vantajoso reduzir a concentração do agente extrator para minimizar esse custo⁽⁴⁷⁾.

Uma redução na concentração do agente extrator, implicaria num aumento da relação fase orgânica : fase aquosa, em virtude do decréscimo da capacidade de saturação da amina.

Esse aumento por sua vez, poderá vir a requerer equipamentos de maiores dimensões e deve-se alcançar um ponto em que ele sobrepe os custos das perdas de solvente que ocorriam usando-se uma concentração mais elevada.

II. TRABALHO EXPERIMENTAL

A parte experimental desse trabalho foi desenvolvida em duas etapas principais: testes descontínuos e teste contínuo. Os testes descontínuos de extração e re-extração foram realizados com a finalidade de determinar condições para um teste contínuo na bateria de misturadores decantadores. Em todos os testes, exceto quando mencionado, utilizou-se como fase aquosa, lixívias provenientes das lixiviações do minério de Figueira.

Para descrever o sistema de extração, a variável utilizada foi o coeficiente de extração, definido no item I.1. Os resultados são apresentados em gráficos e tabelas. Procurou-se maximizar o coeficiente de extração em relação às diversas variáveis estudadas. Assim, por uma combinação das condições de máximo obtidas nos testes procurou-se otimizar o sistema.

Acrescentamos ainda que, sendo o desenvolvimento de um processo de extração o objetivo desse trabalho, procuramos também ajustar as nossas condições àquelas que possivelmente tenham significado na indústria.

II.1. Técnica Experimental e Variáveis Estudadas

Os experimentos consistiram do contacto

das fases aquosa e orgânica, em funis de separação tipo cilíndrico, com uma abertura superior e uma válvula na parte inferior. Pela abertura superior era introduzida uma hélice para agitação mecânica. A velocidade de agitação foi mantida constante. Em todos os experimentos, a temperatura foi mantida em $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. O diluente usado foi o querosene e o agente modificador o tridecanol.

As seguintes variáveis foram utilizadas para descrever o sistema:

- pH da lixívia
- potencial químico da lixívia
- concentração da amina na fase orgânica
- concentração do agente modificador na fase orgânica
- relação volumétrica entre as fases na extração
- tempo de contacto das fases na extração
- concentração da solução re-extrahente
- tempo de contacto entre as fases na re-extração.

II.2. Reagentes , Equipamento

Utilizou-se uma variedade de reagen -

tes químicos de uso comum num laboratório químico, quase todos de grau P.A. Citaremos aqueles mais importantes para o processo.

- Alamina 336 (Tricaprililamina) - Amina terciária, simétrica de cadeia reta. Os grupos alquílicos são uma mistura C_8 - C_{10} , com a predominância da cadeia C_8 . A análise típica da amina, fornecida pelo fabricante, General Mills, Inc, é a seguinte:

Amina terciária	95%
Amina secundária	1%
Amina primária	0.2%
% água	0.0%

O peso molecular é estimado em 392 e a densidade a $20^{\circ}C$ é $0.81g/cm^3$.

- querosene. O querosene usado como diluente, foi fornecido pela Petrobrás e tinha a seguinte especificação:

Cor : saiboat > + 30

Corrosividade ao cobre : 0

Viscosidade ($20^{\circ}C$) : 1.7 centstoke

Ponto de fulgor : $42^{\circ}C$

Densidade ($20^{\circ}C$) : 0.8014 g/ml

Destilação : 80% $222^{\circ}C$

Ponto de fuligem : 24 mm

Impureza : 0.11% S

- Tridecanol (tridecíl álcool) - $C_{13}H_{28}O$ - Union Carbide Chemicals Co.

- Urânio. As soluções sintéticas de urânio foram preparadas a partir do nitrato de uranila hexa-hidratado, preparado pela Merck, Alemanha. Pureza: 99% de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- Molibdênio. As soluções sintéticas de molibdênio foram preparadas a partir do trióxido de molibdênio (MoO_3), fabricado pela Merck, Alemanha. Pureza 99.5% de MoO_3 .
- O ácido sulfúrico, cloreto de sódio, carbonato de sódio, tisulfato de sódio, sulfeto de sódio e demais reagentes utilizados, foram todos fornecidos pela Merck e de grau "pro-análise".

Usou-se o seguinte equipamento:

- potenciômetro modelo E 603, fabricado pela Metrohm AG. Herisau, Suíça
- cronômetros, agitadores, funis de separação, pipetas, buretas e outros materiais comuns num laboratório químico
- bateria de misturadores-decantadores. É constituída por uma série de recipientes cilíndricos de vidro associados dois a dois. Foi utilizada no nosso teste contínuo, e sua descrição, encontra-se no item IV.1.

II.3. Métodos Analíticos

As determinações Analíticas foram muito variadas tendo sido realizadas nos laboratórios das divisões.

de Química e de Estudos Minerais do CDTN - Nuclebrás em Belo Horizonte-MG.

Além dos processos analíticos de via úmida convencional, foram utilizadas outras técnicas do campo analítico instrumental. Citaremos aquelas mais usadas para as determinações dos diversos elementos envolvidos no processo de extração.

- Neutrons Retardados

É um método não destrutivo utilizado para dosagem rápida e precisa de urânio. Pode, também, ser usado para a determinação do teor de tório e plutânio.

Baseia-se no princípio de que a interação de neutrons com alguns núcleos atômicos provoca a fissão nuclear. Instantaneamente, são emitidos neutrons, partículas carregadas e núcleos altamente instáveis os quais, para se estabilizarem, emitem posteriormente partículas carregadas e mais neutrons. Esses últimos são chamados neutrons retardados.

A comparação entre as contagens dos neutrons emitidos por padrões e amostras após irradiadas em um reator nuclear, permite determinar o teor do elemento na amostra.

Para a irradiação das amostras, utiliza-se o reator IPR-R1 do CDTN-Nuclebrás. A precisão do método é de 5% para teores acima de 0.008% de urânio.

- Absorção Atômica

O método é geralmente aplicado para a determinação de micro quantidades de cátions.

Um elemento no estado atômico absorve, seletivamente, radiação característica. Para uma determinada intensidade de radiação, a absorção é função da quantidade de elemento presente no gás absorvedor.

Uma chama associada a um sistema de pulverização ou um forno de grafita são utilizados para decompor as espécies moleculares e levá-las à atomização. A precisão do método varia de 1% a 10%.

- Fluorescência de R-X

É um método bastante geral onde a amostra, depois de convenientemente preparada, é irradiada por um feixe de raios X o qual excita os átomos dos constituintes da amostra, provocando assim, a emissão de raios X que são característicos de cada elemento presente. A detecção desses raios X permite a identificação dos elementos. A intensidade da radiação característica emitida é proporcional à con

centração do elemento emissor, o que permite a sua determina
ção quantitativa.

As amostras a serem analisadas podem ser sólidas ou líquidas. Esse método foi usado para análise do "yellow cake" produzido.

III. TESTES DESCONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO

Nos testes descontínuos, procuramos de terminar os coeficientes de extração e re-extração em relação às diversas variáveis estudadas. Os resultados são apresentados em gráficos e as tabelas correspondentes no apêndice.

Os experimentos foram divididos em etapas diferentes para extração e re-extração.

III.1. Extração

Nas experiências de extração, a fase orgânica usada foi sempre pré-equilibrada com uma quantidade estequiométrica de ácido sulfúrico para a formação do sulfato normal de amina.

Fixou-se o tempo de contacto para cada tipo de experimento e o tempo de repouso durou até que a separação das fases fosse clara e completa.

A fase aquosa usada na maioria dos experimentos constituía-se de lixívia provenientes de testes contínuos de lixiviação, cuja análise química encontra-se na tabela 1.

Na maioria dos experimentos, usamos uma relação de fases A/O = 1. Em casos contrários, a relação de fases foi indicada na descrição da experiência.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DA FASE AQUOSA

Elemento ou íon	Concentração (g/l)	Elemento ou íon	Concentração (g/l)
U ₃ O ₈	0,30	Al	0,65
Mo	0,09	Ti	0,02
V		SiO ₂	0,65
Fe ⁺²	2,58	PO ₄ ⁻³	0,47
Fe ⁺³	2,38	SO ₄ ⁻²	59
Ca	1,30	Cl ⁻	< 0,07
As	0,06	NO ₃ ⁻	0,008
Zr	0,005	F ⁻	0,11
Sólidos em suspensão	94 µg/ml		

III.1.1. Concentração da Amina na Fase Orgânica

O primeiro passo foi determinar a concentração de trabalho da Amina 336. Fixamos a concentração do agente modificador, tridecanol, em 3% v/v e variamos a concentração da amina na faixa 2,5% v/v a 10% v/v, uma vez que as concentrações das aminas comumente mencionadas na literatura dificilmente estão fora dessa faixa. Mostrou-se adiante que

a solução modificada com 3% v/v tridecanol era suficiente - com respeito à maximização do coeficiente de extração do urânio.

Paralelamente, embora em caráter apenas ilustrativo, estudamos o comportamento do molibdênio. Os resultados, apresentados na Fig.1, mostram que a região de maximização do coeficiente de extração do urânio situa-se no intervalo 5% v/v $< |E_a^O(U)|_{max} < 8\%$ v/v.

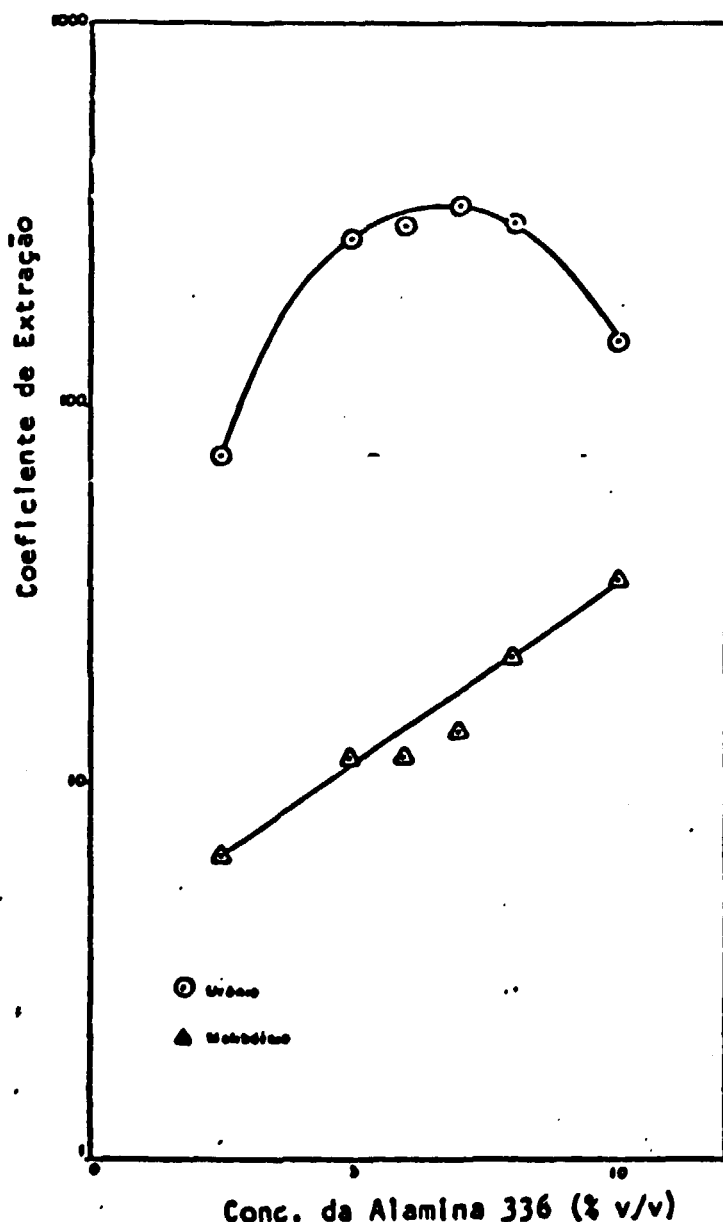


FIG. 1 Variação do Coeficiente de Extração, E_a^O , do Urânio e Molibdênio com a Concentração da Alamina 336.

Os coeficientes de extração do molibdênio, ao contrário, crescem na região estudada, não nos sendo possível determinar um máximo local.

Em vista do aspecto econômico do processo, optamos por uma concentração de trabalho de 5% v/v.

Conforme mencionado no item I.6., é desejável que se trabalhe próximo da capacidade de saturação da amina. Nos nossos testes contínuos, não tínhamos condições de carregar o solvente com mais de 4,2 gU₃O₈/l, portanto, optamos pelo limite inferior, cuja capacidade de saturação é de ~ 5,1 gU₃O₈/l. Ademais, se existe a tendência para formação de emulsões na extração, ela é, geralmente, agravada com o aumento da concentração do solvente.

III.1.2. Efeito da Concentração do Agente Modificador

Fixada a concentração da amina, estudamos a variação dos coeficientes de extração em relação à quantidade de agente modificador, tridecanol, adicionada.

Na Fig.2, notamos que há um acréscimo no coeficiente de extração do Urânio, quando o solvente é modificado com 3% v/v tridecanol, mantendo-se constante até uma concentração de 7% v/v. Para concentrações mais elevadas há

um decréscimo no $E_a^O(U)$.

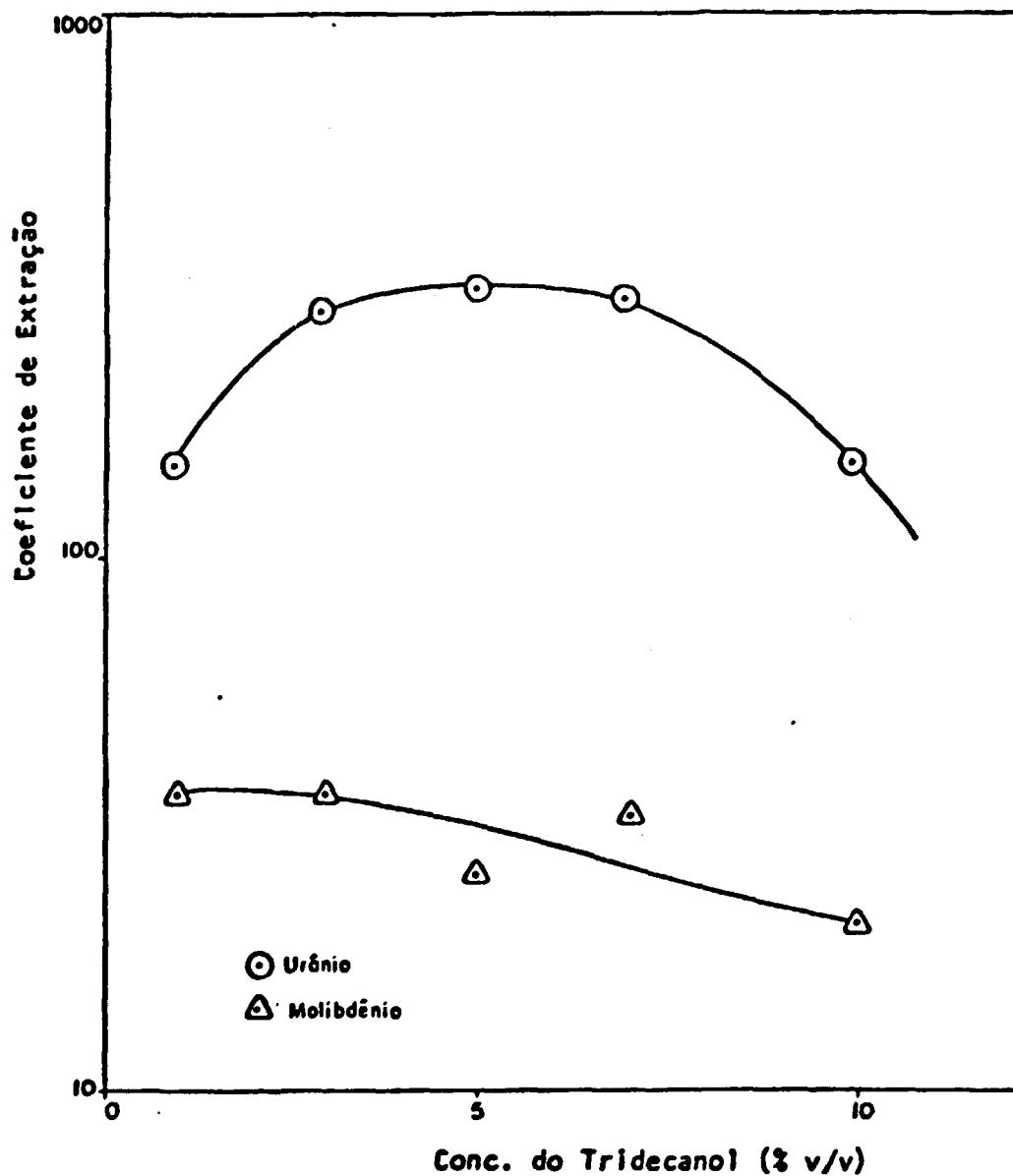


FIG. 2 Variação do Coeficiente de Extração, E_a^O , do Urânio e Molibdênio com a Concentração de Tridecanol, Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v.

O coeficiente de extração do molibdênio, inicialmente, mantém-se constante até a adição de 3% v/v tridecanol, decrescendo com a adição de maiores quantidades do álcool.

Na ausência do agente modificador, a separação de fases era bastante lenta, e a formação de emulsões semipermanentes era frequente.

A tendência para formação de emulsões agrava-se bastante, quando usamos relações de fase, $A/O \gg 1$. Conforme mencionamos anteriormente, o elevado teor de sílica no licor, possivelmente explique a ocorrência do fenômeno. A presença de molibdênio, em concentrações relativamente altas, poderia também contribuir para a formação de tais emulsões⁽⁴⁸⁾.

Optamos por uma concentração de trabalho de 5% v/v tridecanol, com o objetivo de minimizar a tendência para a formação de emulsões, uma vez que nos nossos testes contínuos, usaríamos uma relação A/O elevada.

III.1.3. Efeito do pH

O licor fornecido pela lixiviação apresenta-se com pH = 0,4. Procuramos mostrar o efeito dessa variável na extração, variando a acidez do licor, pela adição de NaOH. Usamos soluções bastante concentradas, para evitar grandes diluições.

Dos resultados obtidos, construímos a Fig.3, que ilustra a influência da acidez do licor na extra

ção de urânio e molibdênio. Notamos que, quando o licor é ajustado para pH 1,0, obtêm-se bons resultados para os coeficientes de extração dos dois elementos. Nos testes para ajuste da acidez, observamos que o licor se turvava quando o pH atingia 1,5. Um precipitado branco depositava-se no fundo do becker, depois de decorrido algum tempo. A análise química do precipitado mostrou que o mesmo era composto - principalmente de cálcio.

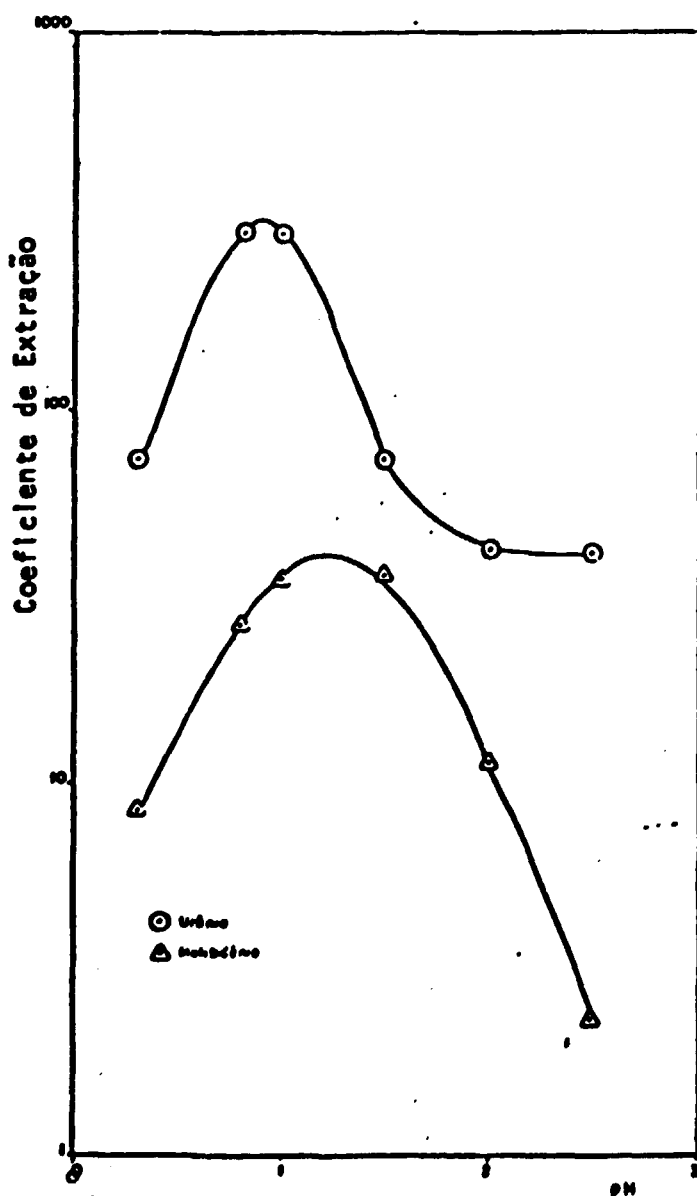


FIG. 3 Variação do Coeficiente de Extração, E_a^0 , do Urânio e Molibdênio com o pH da Fase Aquosa. Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v.

Observamos também que quando o pH do licor era ajustado para a faixa de 2,0 a 2,5, a separação de fases era lenta, dando origem à formação de emulsões, possivelmente devido à hidrólise de ferro^(5,31).

III.1.4. Efeito da Relação de Fases

Devido à baixa concentração de urânio no nosso licor de alimentação, deveríamos utilizar altas relações de fase A/O. Procuramos então investigar como essa relação influencia a extração de urânio e molibdênio. Para isso, fizemos várias experiências variando a relação A/O e calculando a percentagem extraída correspondente.

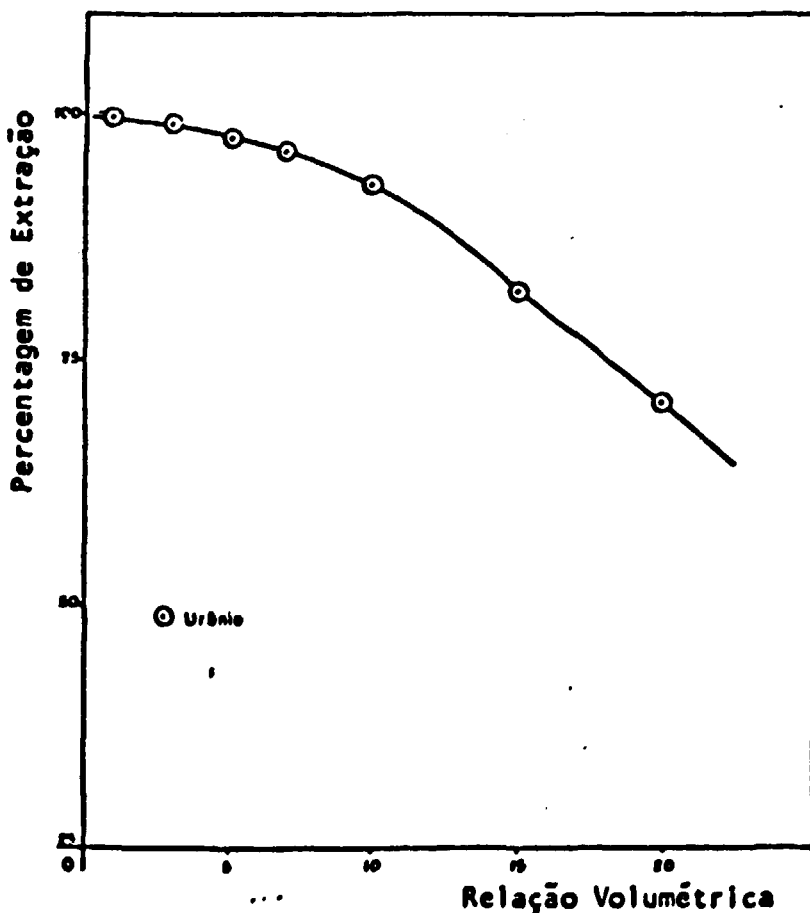


FIG. 4 Influência da Relação Volumétrica entre as Fases (A/O) na Extração de Urânio. Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v.

Nota-se na Fig. 4 um decréscimo na percentagem de extração do urânio, com o aumento da relação A/O. Para o molibdênio, a Fig.5 nos mostra que existe uma região de maximização próximo de A/O = 5.

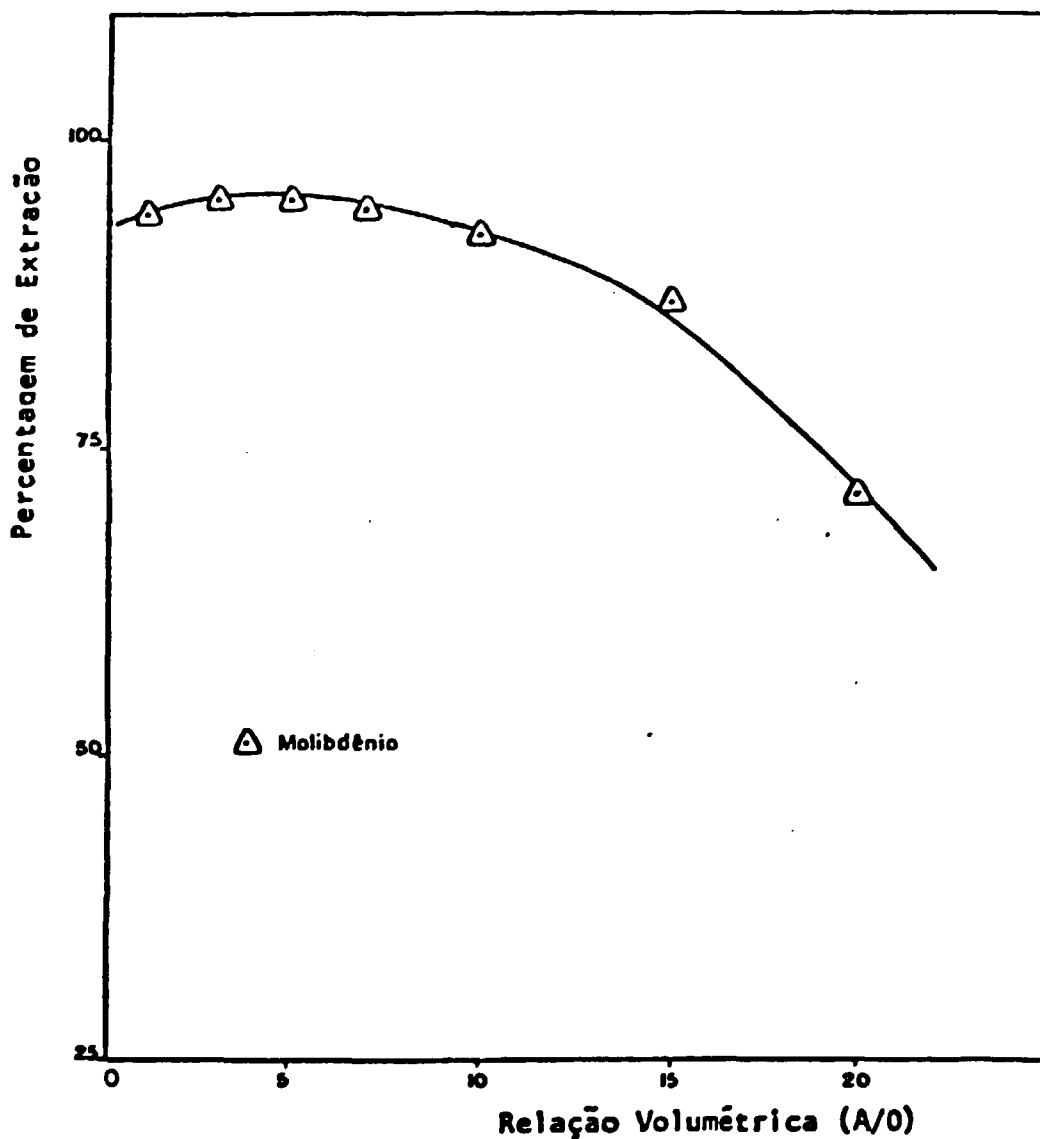


FIG. 5 Influência da Relação Volumétrica Entre as Fases (A/O) na Extração de Molibdênio. Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v.

Como mencionado anteriormente, se trabalharmos com elevadas relações A/O, temos o inconveniente de

manipular grandes volumes, que além de aumentarem as perdas de solvente por arraste, não permitem uma extração eficiente. Para uma dada concentração de solvente, entretanto, é conveniente trabalharmos próximo de sua capacidade de saturação, o que significa relações A/O mais elevadas. Traba-
lhar muito abaixo da capacidade de saturação do solvente im-
plica maior número de ciclos do mesmo no processo e, por sua
vez, maiores perdas de solvente.

III.1.5. Efeito do Tempo de Contacto

A variação dos coeficientes de extração do urânio e molibdênio com o tempo de agitação entre as fases é vista na Fig.6.

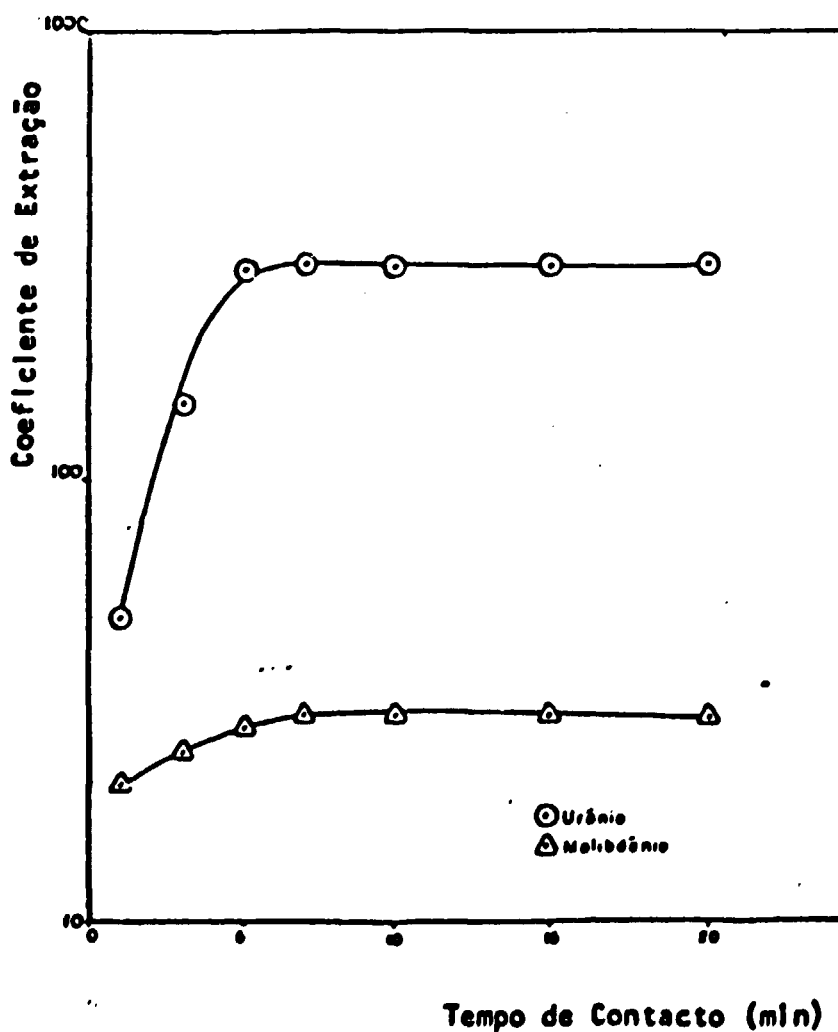


Fig. 6 Variação do Coeficiente de Extração, E_a^O , do Urânio e Molibdênio com o Tempo de Contacto entre as Fases. Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v.

Nota-se que são necessários 5 minutos de contacto para que o $E_a^0(U)$ se torne constante, enquanto o molibdênio requer 7 minutos para que o $E_a^0(Mo)$ atinja o seu máximo valor.

Na extração simultânea dos dois elementos, notou-se que um aumento no tempo de contacto das fases favorece a extração de molibdênio e leva à substituição de urânio na fase orgânica pelo molibdênio. Essa tendência foi também observada por Korpak⁽³¹⁾ em um trabalho, no qual usou a tri-n-octilamina como agente extrator.

III.1.6. Diagrama de Equilíbrio

Procuramos construir um diagrama de equilíbrio para o urânio e molibdênio, como mostra a Fig.7.

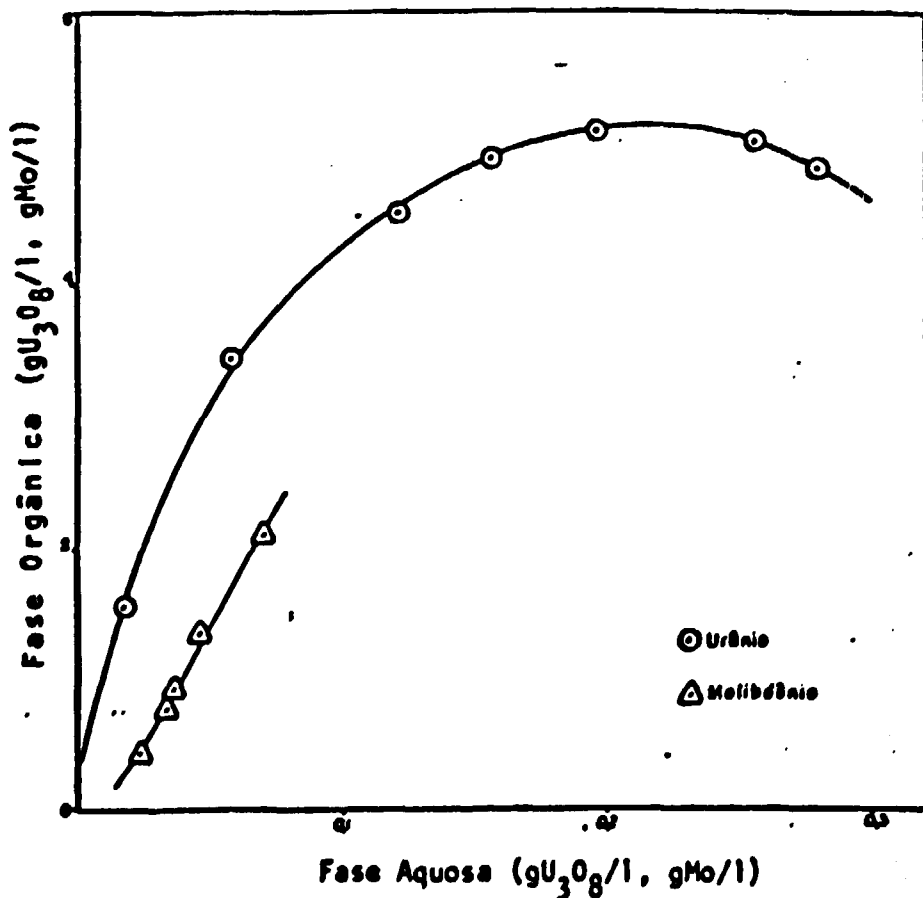


FIG. 7 Diagrama de equilíbrio para a Extração de Urânio e Molibdênio. Fase Orgânica Alamina336 5% v/v.

Por esse diagrama, podemos estimar a capacidade de saturação do solvente orgânico em - 5,1 g U_3O_8 /l. O diagrama será usado no item IV.3., com o propósito de determinar o número de estágios de equilíbrio necessários para efetuar a extração de sejada.

III.2. Re-Extração de Urânio

Soluções de cloretos são frequentemente usadas em escala industrial para re-extrair urânio de aminas. A re-extração é mais eficiente, se pequenas quantidades de ácido for adicionada às soluções de cloreto. Neste trabalho, os testes de re-extração foram realizados com soluções de $NaCl-H_2SO_4$. O molibdênio, que não é removido pelas soluções de cloreto, continua na fase orgânica, sendo re-extraído posteriormente com soluções de carbonato de sódio.

As fases orgânicas usadas nos experimentos foram carregadas com urânio e molibdênio, pelo contacto com lixívias, como previamente descrito. O urânio foi re-extraído através de cinco contactações sucessivas de 5 minutos e a amina regenerada para a sua forma livre, o que na realidade é a re-extração de molibdênio, através de duas contactações também de 5 minutos com soluções de carbonato de sódio.

Depois de cada contactação, as fases

permaneceram em repouso, para que pudéssemos averiguar se ocorria alguma alteração no sistema. Em caso de alguma suspeita, por exemplo, de precipitação de molibdênio, as fases eram centrifugadas e filtradas e o precipitado analisado.

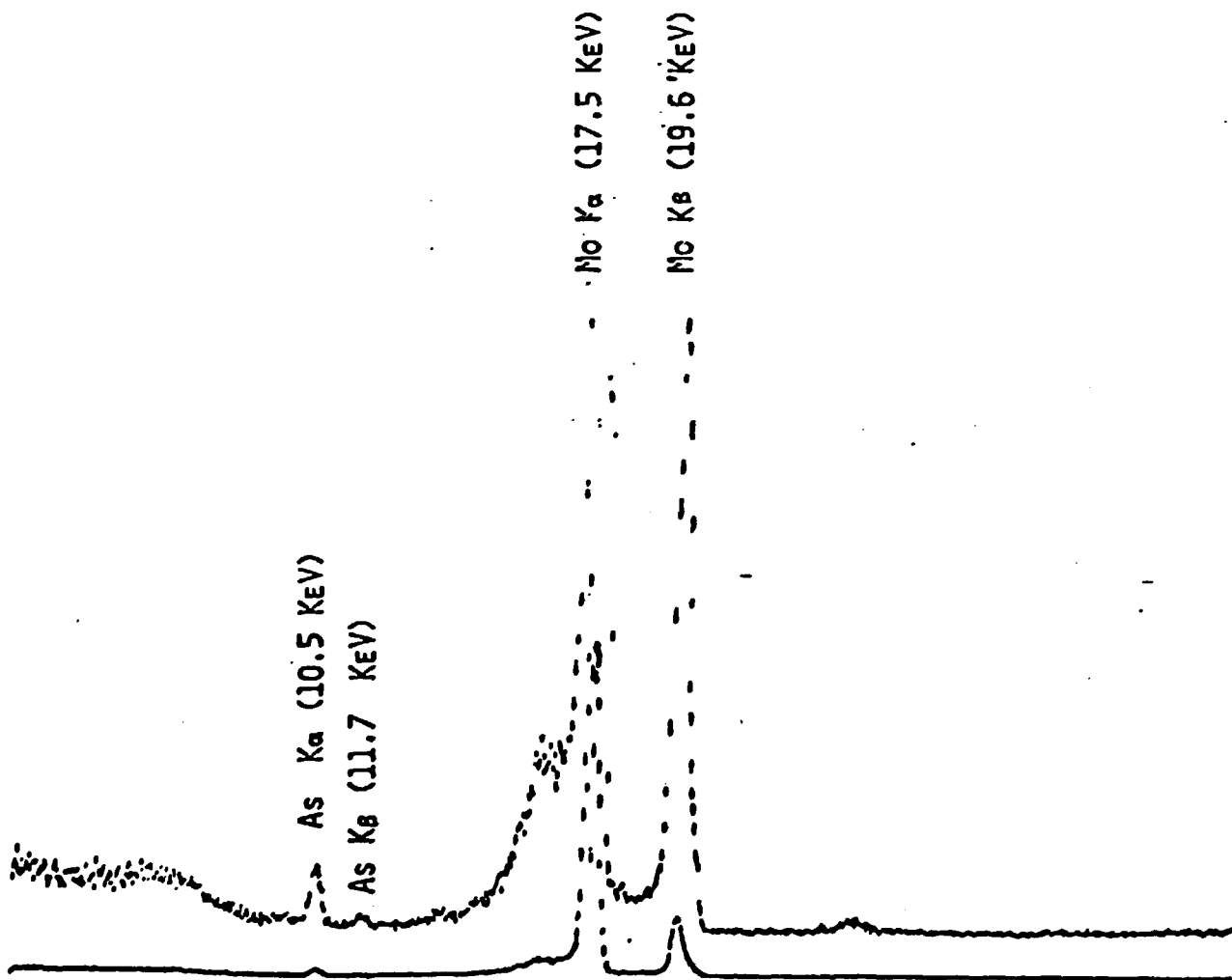
III.2.1. Compatibilidade Com Molibdênio

Fizemos testes de re-extração variando proporcionalmente a quantidade de molibdênio e urânio no solvente orgânico. Notamos a ocorrência de precipitados tanto na re-extração de urânio, quanto na regeneração. Na re-extração, quando o solvente era carregado com apenas 0.6 gMo/l. O precipitado formado tinha o aspecto de uma goma de coloração verde e se localizava na interface. Na regeneração, esse fenômeno ocorria, quando o molibdênio atingia concentrações bem mais baixas, de apenas 0,27 gMo/l.

O estudo dos complexos de fósforo e molibdênio apresentados no item I.5. mostrou que o precipitado formado contém fósforo, amina e molibdênio. No precipitado obtido em nossos laboratórios, foi constatado em análise qualitativa por fluorescência de Raios X, a presença de P, Mo e As com uma predominância de molibdênio. A presença de As foi confirmada por fluorescência de Raios X com excitação de radioisótopos (Am-241). O espectro obtido é apresentado a baixo, notando-se nitidamente o As na escala ampliada e a

predominância do molibdênio no composto. O fósforo não aparece no espectro porque o Am-241 não excita elementos leves.

Estudos para a caracterização desse precipitado estão sendo realizados e serão motivo de publicação posterior.



ESPECTROGRAMA DE RAIOS-X
(CONTAGEM X ENERGIA KEV)

III.2.2. Prevenção do Precipitado

Abaixo, apresentamos dois dos métodos que usamos para controlar o molibdênio na fase orgânica.

III.2.2.1. Oxidação

Para evitar a formação do precipitado, seguindo as observações descritas na literatura^(6,30,40), introduzimos uma etapa de oxidação antes da re-extração de urânio. A finalidade dessa etapa é manter o molibdênio presente no solvente orgânico, no seu estado Mo(VI), uma vez que os heteropoliânions contendo somente Mo(VI) são bem mais solúveis no solvente usado, do que aqueles contendo Mo(V)⁽³⁹⁾.

Usamos como agente oxidante soluções diluídas de peróxido de hidrogênio, com concentração variando entre 1-3% peso de H_2O_2 , em pH 1,0, ajustado com H_2SO_4 .

A introdução dessa etapa, no entanto, não evitou a formação do complexo insolúvel que continuava a aparecer na interface.

III.2.2.2. Redução

Enquanto a oxidação mostrou-se inefi-

ciente com respeito à prevenção do precipitado, uma redução pode ser usada com o mesmo objetivo. Se os sólidos insolúveis são formados no circuito devido à presença de Mo(V), a redução de todo o molibdênio presente, para um estado de valência inferior a V, pode eficientemente evitar a formação de tais sólidos^(26,41). Diferentemente da oxidação, uma redução não implicaria que o equilíbrio fosse deslocado 100% para uma direção. Em outras palavras, enquanto na oxidação todo o molibdênio deveria deslocar-se para o estado Mo(VI), existe mais de um estado de valência para os quais Mo(V) pode deslocar-se numa redução.

É importante, entretanto, que se use agentes redutores que não contaminem o solvente orgânico ou o re-extrato de urânio. Em geral, os compostos contendo enxôfre, a exemplo dos sulfetos e tiosulfatos, não contaminam o produto e são particularmente efetivos⁽⁴¹⁾. Esses compostos, aparentemente, decompõem-se, nas condições de trabalho, permitindo ao componente sulfuroso do reagente, exercer a ação redutora necessária para reduzir o molibdênio presente no solvente orgânico.

III.2.2.3. Condições para Redução

Testamos dois agentes redutores: o tiosulfato de sódio e o sulfeto de sódio. Procuramos determinar a quantidade de agente redutor necessária para reduzir

todo o molibdênio presente no solvente orgânico. Os resultados são apresentados abaixo.

- Para uma fase orgânica com a composição,
Alamina 336 5% v/v - tridecanol. 5% v/v -querosene 90% v/v
4.2 g U_3O_8 /l e 1.2 g Mo/l

o tiosulfato de sódio deve ser adicionado na relação:

3.2 g $Na_2S_2O_3$ /g Mo

Já o sulfeto de sódio deve ser usado na seguinte relação:

0.7 g Na_2S /g Mo

III.2.3. Influência das Concentrações de $NaCl$ e H_2SO_4

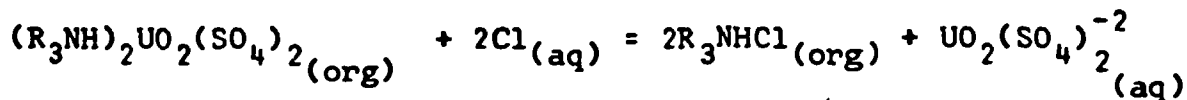
Nas experiências abaixo descritas, usamos uma solução orgânica carregada com 3.5 g U_3O_8 /l e 1.1 g Mo/l. Essa solução foi submetida à redução, usando-se Na_2S , como previamente descrito.

Procuramos estudar como a composição da fase aquosa influencia na re-extração de urânio. Os testes foram realizados a diferentes relações de fases e variando-se a concentração do agente re-extrator, $NaCl$. A Fig. 8, nos mostra os valores das percentagens de re-extração em função das concentrações de $NaCl$. Nesses testes, fixou-se a concentração do H_2SO_4 em 0.05M. Os valores mais elevados das per-

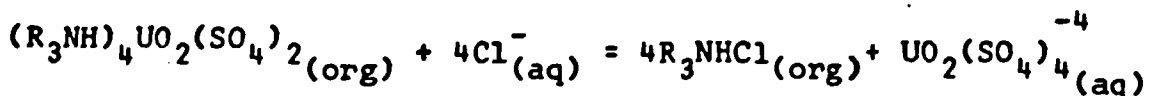
centagens de re-extração foram obtidos para o NaCl na faixa de 1 a 1.5M, e a baixos valores de O/A. A tabela A-7 no apêndice, mostra os dados de re-extração e os excessos sobre a quantidade estequiométrica de NaCl, calculados pela expressão:

$$\epsilon = \frac{C_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Org}}} \cdot \frac{1}{O/A} - 1$$

de acordo com a estequiometria das reações abaixo:



e



Na expressão acima,

C_{NaCl} = molaridade do NaCl

C_{org} = molaridade da amina na fase orgânica (0.1M)

O/A = relação volumétrica das fases

ϵ = excesso sobre a quantidade estequiométrica de

NaCl ($\epsilon = 1 - 100\%$ de excesso).

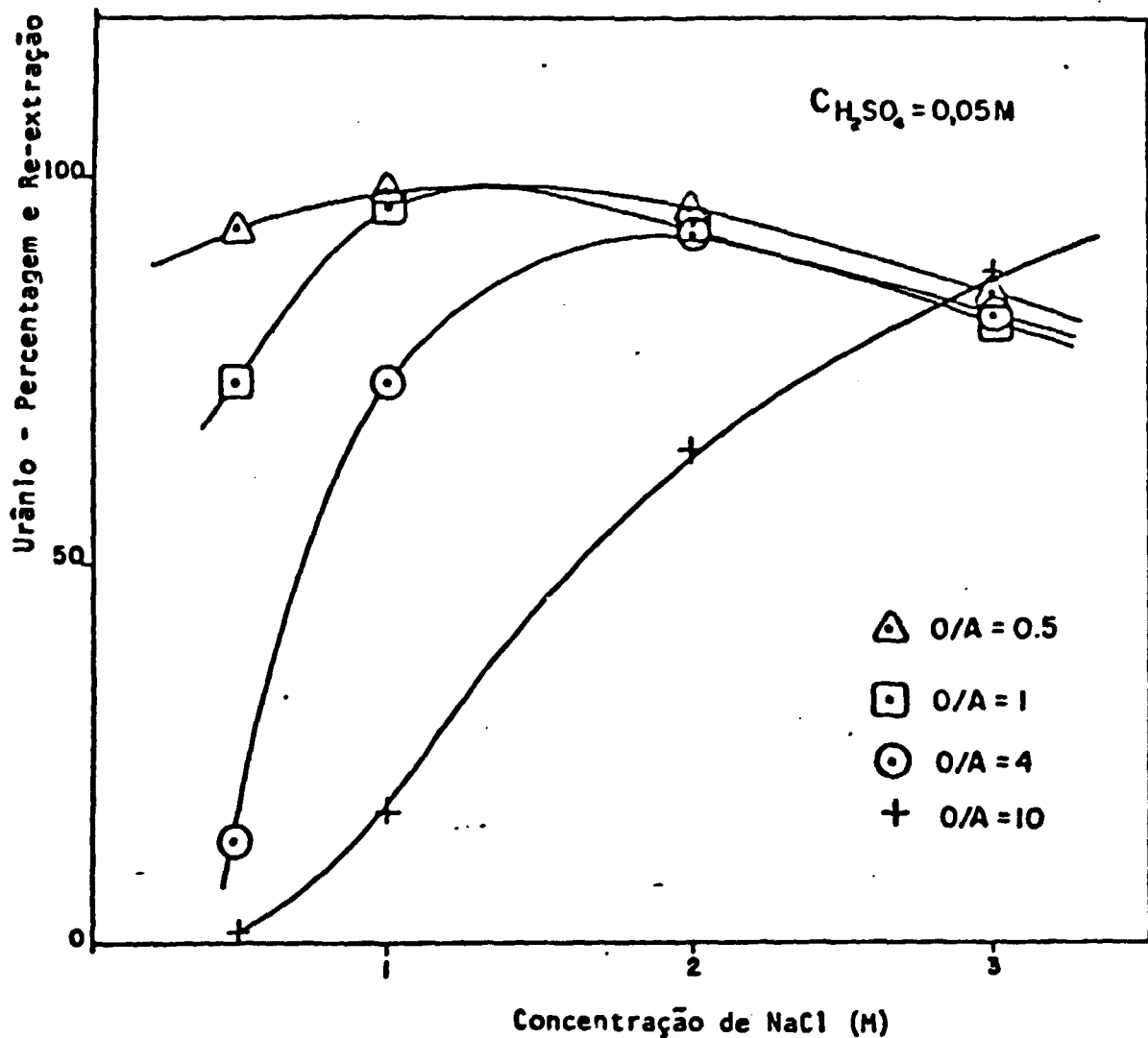


FIG. 8 Influência da Concentração de Cloreto de Sódio na Re-extração de Urânio, Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v.

Pelos dados da tabela A-8, conclui-se que é necessário um excesso de NaCl para aumentar a eficiência de re-extração. Concentrações elevadas de cloreto não fornecem, entretanto, bons resultados de re-extração, possivelmente devido à formação do complexo $UO_2Cl_4^{-2}$, que é fa-

cilmente extraído pela amina⁽⁶⁾.

Podemos observar pela Fig.9, que a adição de quantidades de H_2SO_4 maiores que 0.01M, aumenta a eficiência de re-extração de urânio. Na ausência do ácido, embora não apareça na figura, a separação de fases é bastante lenta, existindo uma tendência para a formação de emulsões, além de originar a hidrólise do sal de amina, permitindo-se assim a remoção do molibdênio.

A adição de H_2SO_4 0.05M, permite uma boa separação de fases e torna a solução bastante seletiva para o urânio.

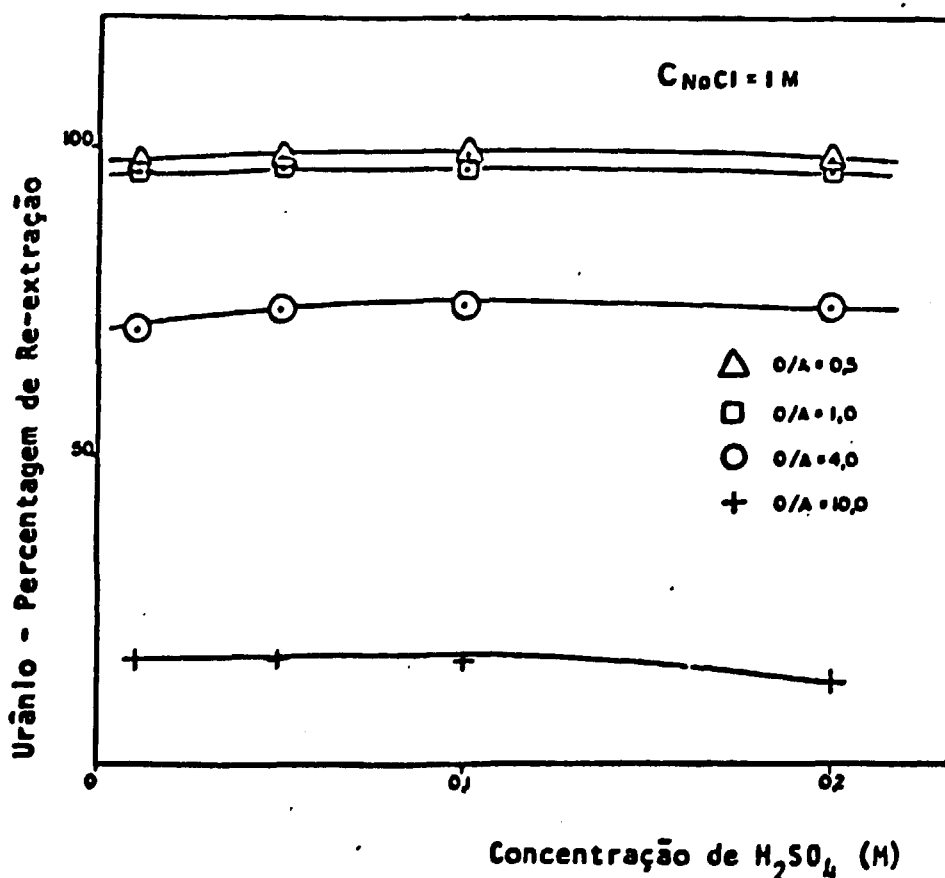


FIG. 9 Influência da Concentração de Ácido Sulfúrico na Re-extração de Urânio, Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v.

Optamos por uma concentração de trabalho de NaCl 1M - H₂SO₄ 0.05M. A curva de equilíbrio de re-extração, Fig.10. Será usada adiante, com o objetivo de determinar o número de estágios de re-extração necessários para remover o urânio do solvente orgânico.

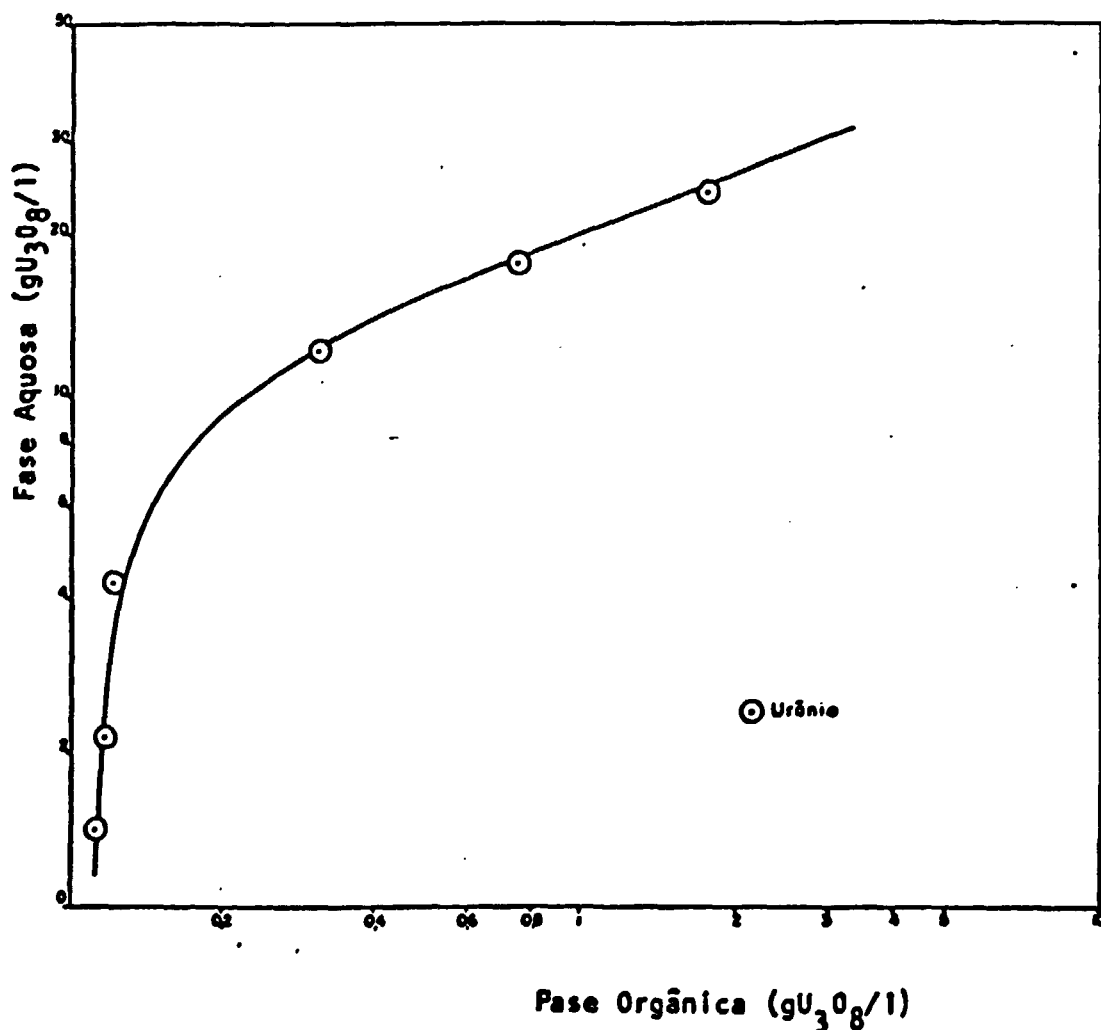


FIG. 10 Diagrama de Equilíbrio para a Re-extração de Urânio. Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v. Fase Aquosa NaCl1M-H₂SO₄ 0,05M.

III.3. Re-extração de Molibdênio - Regeneração do Solvente

Os testes de re-extração de molibdênio foram feitos com soluções de carbonato de sódio 1M. Nesse tratamento, o molibdênio é removido como molibdato de sódio, enquanto o solvente regenerado torna-se apto para um novo ciclo de extração.

Inicialmente constatamos a presença de sólidos insolúveis na interface, quando o molibdênio atingia apenas 0,27 g Mo/l no solvente. O problema foi contornado pela introdução da etapa de redução antes da re-extração de urânio.

Para a remoção total do molibdênio, o solvente era contactado com a solução de Na_2CO_3 1M, em duas etapas sucessivas, usando-se uma relação O/A = 4. Na segunda etapa, a separação de fases era bastante lenta, existindo a tendência para formação de emulsões semi-permanentes.

Constatou-se que a adição de H_2SO_4 à solução de Na_2CO_3 , com o objetivo de conseguir uma solução com pH próximo de 10, melhora a separação de fases e não diminui bastante a eficiência do carbonato para remover o molibdênio.

Na Fig.11, apresentamos apenas em

caráter ilustrativo, o diagrama de equilíbrio para a re-extração de molibdênio.

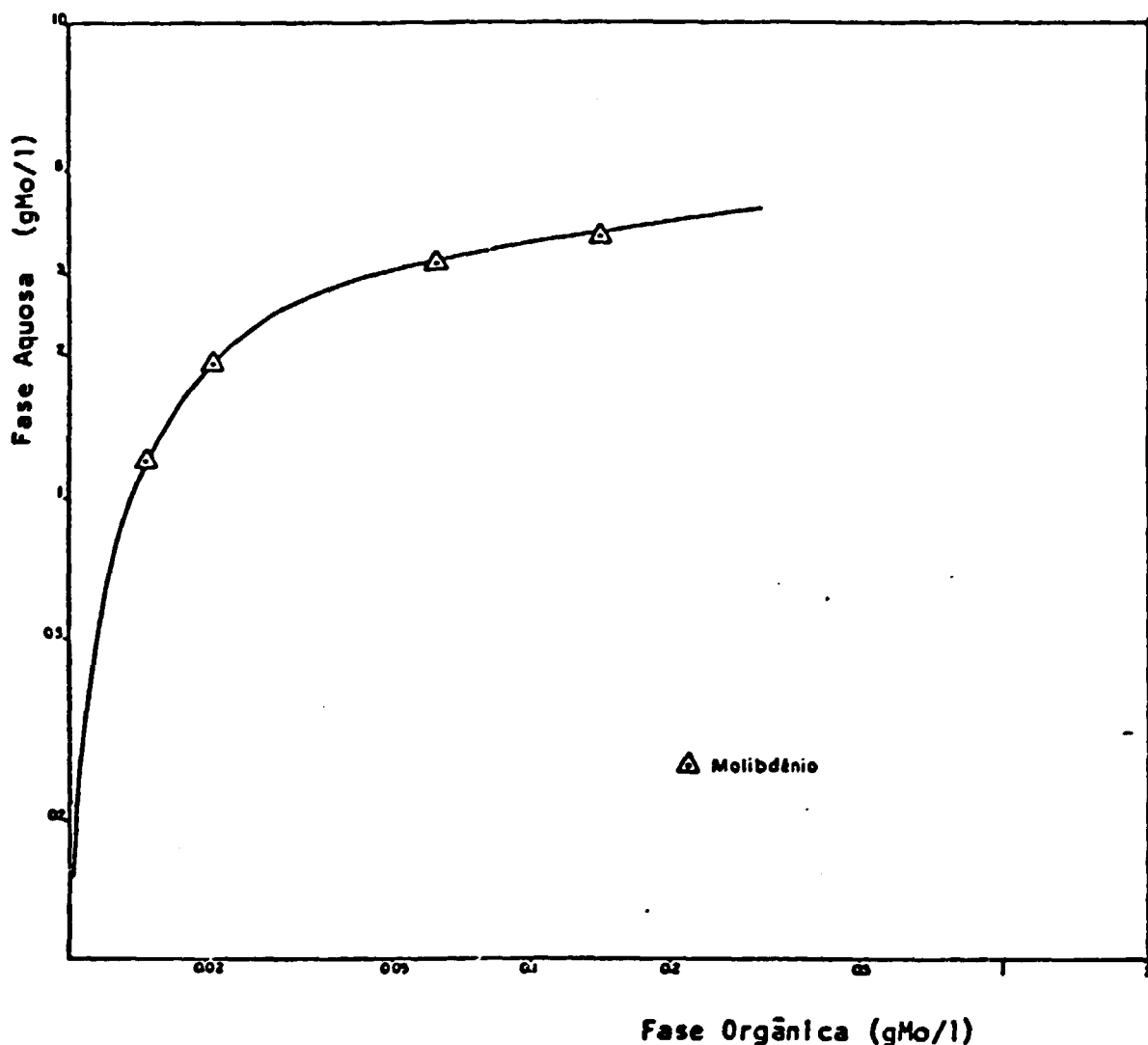


FIG. 11 Diagrama de Equilíbrio para a Re-extração de Molibdênio. Fase Orgânica Alamina 336 5% v/v. Fase Aquosa Na_2CO_3 1M.

A regeneração do solvente é completa neste tratamento com carbonato. É possível, no entanto, que com o reciclo, o solvente carregue parte do carbonato para a etapa de extração, necessitando-se então de uma lavagem com água, antes da extração.

IV. 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 IV.1.

A instalação, apesar de apresentar alguns inconvenientes, provenientes principalmente do difícil controle das baixas vazões utilizadas, nos permite estudar toda a química do processo, analisar a alteração do solvente após um número determinado de ciclos, assim como analisar certos dados, como tempo de residência, separação e relação de fases e extrapolar os resultados para instalações de maiores dimensões.

IV.1. Descrição da Instalação

A instalação é composta de misturadores e decantadores cilíndricos feitos de vidro. Cada misturador associa-se a um decantador, o que constitui um estágio. O misturador comunica-se com o decantador por duas aberturas. Pela abertura inferior, a suspensão é transferida para o decantador e a abertura superior permite a recirculação do solvente orgânico do decantador ao misturador.

As fases aquosa e orgânica fluem em

contracorrente. A aquosa passa através de uma saída inferior central localizada nos decantadores e é elevada por meio de "airlifts" até o misturador do estágio seguinte, enquanto a orgânica flui por gravidade através de uma saída superior para o misturador do estágio anterior.

A agitação nos misturadores é feita através de hélices acionadas por um motor elétrico de velocidade variável.

A altura da interface nos decantadores é controlada, hidrostáticamente, pelo posicionamento adequado da perna que liga cada decantador ao "airlift", Fig. 12.

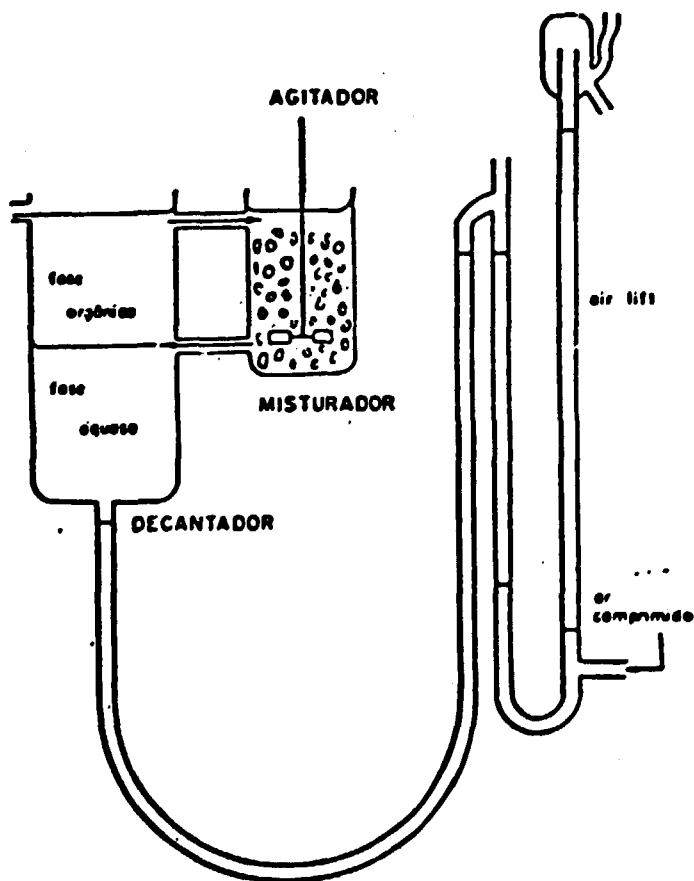


FIG. 12 SISTEMA MISTURADOR-DECANTADOR

A alimentação do sistema é feita por intermédio de bombas que fornecem vazões constantes.

Para a realização do teste, foram montados 10 estágios, assim divididos: 1 estágio para o pré-equilíbrio, 3 estágios de extração, 1 estágio para a redução, 4 estágios para a re-extração de urânio e 2 estágios para re-extração de molibdênio. O solvente proveniente da etapa de regeneração é descarregado em um tanque, de onde é novamente bombeado, iniciando um novo ciclo.

A tabela 2, nos mostra a capacidade dos misturadores e decantadores utilizados, enquanto a Fig. 13 é uma fotografia da instalação. O fluxograma do processo encontra-se no Apendice.

TABELA 2 - CAPACIDADE DOS MISTURADORES E DECANTADORES

	Volume (cm ³)	Área Decantador(cm ²)
<u>Extração</u>		
Misturadores	250	51
Decantadores	500	
<u>Re-extração Urânio</u>		
Misturadores	125	26,4
Decantadores	250	
<u>Regeneração</u>		
Misturadores	125	26,4
Decantadores	250	
<u>Pré-equilíbrio</u>		
Misturadores	125	26,4
Decantadores	250	



Fig.13 - Bateria de Misturadores - Decantadores. Escala de Laboratório

IV.2. Determinação dos Fluxos de Entrada

Para determinar as vazões das diversas soluções envolvidas, baseamo-nos no teor de urânio da lixívia e na capacidade de saturação do solvente.

- Extração

As vazões volumétricas da lixívia e do solvente orgânico foram calculadas de acordo com as expressões abaixo.

ria assumir um valor próximo de 2, o uso de uma vazão de solvente muito baixa implicaria vazões de re-extratante ainda mais baixas, de difícil controle. Assim, decidimos pelos seguintes valores

$$Q_L = 226 \text{ ml/min}$$

$$s_t = 0,82 \text{ (82\%)}$$

substituindo nas expressões acima, teremos

$$Q_o = \frac{226 \times 0,3}{5,1 \times 0,823} = 16 \text{ ml/min}$$

$$\tau = \frac{250}{226 + 16} = 1 \text{ min}$$

- Pré-equilíbrio

Depois de fixarmos a vazão do solvente em 16 ml/min, podemos agora estimar a vazão de ácido sulfúrico, na etapa de pré-equilíbrio. Pela estequiometria da reação, Eq. I-4, obtemos:

$$Q_{H_2SO_4} = \frac{2CR_3N Q_o}{C_{H_2SO_4}}$$

$$Q_{H_2SO_4} = \frac{2 \times 0,1 \times 16}{0,8} = 4 \text{ ml/min}$$

onde

$Q_{H_2SO_4}$ = vazão volumétrica da solução de H_2SO_4 (ml/min)

$C_{H_2SO_4}$ = concentração de H_2SO_4 na solução (M)

C_{R_3N} = concentração da amina na fase orgânica (M)

Não usamos nenhum excesso sobre a quantidade estequiométrica, porque a formação do bissulfato de amina inibe a extração de urânio.

- Re-extração de Urânio

Pela estequiometria das reações de re-extração apresentadas no item III.2.3., obtemos a seguinte expressão para o cálculo da vazão de re-extratante.

$$Q_R C_{NaCl} = (1 + \epsilon) Q_O C_{R_3N}$$

onde

Q_R = vazão volumétrica da solução de re-extração de urânio (ml/min)

C_{NaCl} = concentração de NaCl na solução re-extratante (M)

ϵ = excesso de re-extratante sobre a quantidade estequiométrica.

Escolhemos para o teste, conforme mencionado em III.2.3., a concentração de NaCl fixada em 1M e usamos 100% de excesso sobre a quantidade estequiométrica necessária ($\epsilon = 1$). Assim,

$$C_{\text{NaCl}} = 1.0 \text{ M}$$

$$C_{\text{R}_3\text{N}} = 0.1 \text{ M}$$

$$\epsilon = 1$$

Obtemos, então

$$Q_R = \frac{(1+1)16 \times 0,1}{1}$$

$$Q_R = 3.2 \text{ ml/min}$$

- Redução

No teste, utilizamos como agente redutor o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Conforme mencionamos no item III.2.2.3., esse reagente deve ser adicionado na seguinte relação: -

- 3.2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /g Mo. Considerando que o Mo pode alcançar - 1.25 g/l no solvente, e usando uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 16g/l, teremos:

$$\frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot Q_{\text{RD}}}{c_{\text{Mo}}^0 \cdot Q_0} = 3.2$$

onde

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = concentração do agente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) na fase aquosa, (g/l)

C_{Mo}^o = concentração de Mo no solvente orgânico (g/l)

Q_{RD} = vazão volumétrica da solução do agente redutor

Para

$$C_{Na_2S_2O_3} = 16 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{l}$$

$$C_{Mo}^o = 1,25 \text{ g Mo/l}$$

$$Q_o = 16 \text{ ml/min, teremos}$$

$$Q_{RD} = 4 \text{ ml/min}$$

- Regeneração

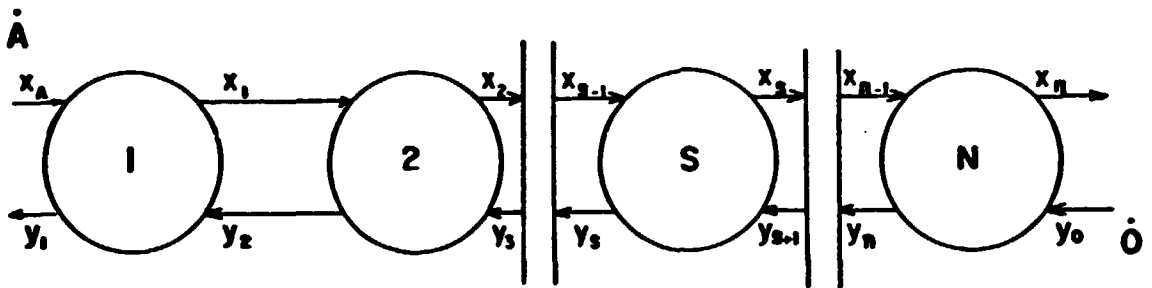
A solução de Na_2CO_3 1M foi adicionada de forma a obtermos uma relação de fases O/A = 4. Então, utilizamos uma vazão de Na_2CO_3 1 M ($Q_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) de 4 ml/min.

IV.3. Determinação do Número de Estágios de Extração e Re-Extração de Urânio

O número teórico de estágios de extração e re-extração foi determinado pelo método de McCabe - Thiele. Utilizou-se as curvas de extração e re-extração apresentadas nos itens II.1.6. e III.2.3.

- Extração

O esquema abaixo representa um processo simbólico de extração em contra corrente. Para determinar a reta de operação, faz-se o seguinte balanço de massa:



x_A - concentração em urânio da fase aquosa de alimentação

x_1, x_2, \dots, x_s - concentração em urânio da fase aquosa na saída dos respectivos estágios.

y_0 - concentração em urânio do solvente na entrada do primeiro estágio.

y_1, y_2, \dots, y_s - concentração em urânio do solvente na saída dos respectivos estágios.

\dot{A} - vazão de fase aquosa

\dot{O} - vazão de solvente.

O balanço de massa entre os estágios 1 e s nos leva a:

$$\dot{A}x_A + \dot{O}y_{s+1} = \dot{A}x_s + \dot{O}y_1$$

$$y_{s+1} = \frac{\dot{A}}{\dot{O}} x_s + y_1 - \frac{\dot{A}}{\dot{O}} x_A$$

Esta equação representa uma reta de inclinação \dot{A}/\dot{O} , e de variáveis y_{s+1} e x_s , uma vez que x_A é uma concentração fixa, e em regime permanente y_1 é constante. As vazões da fase aquosa de alimentação e do solvente orgânico são constantes, considerando-se que as duas fases são praticamente insolúveis.

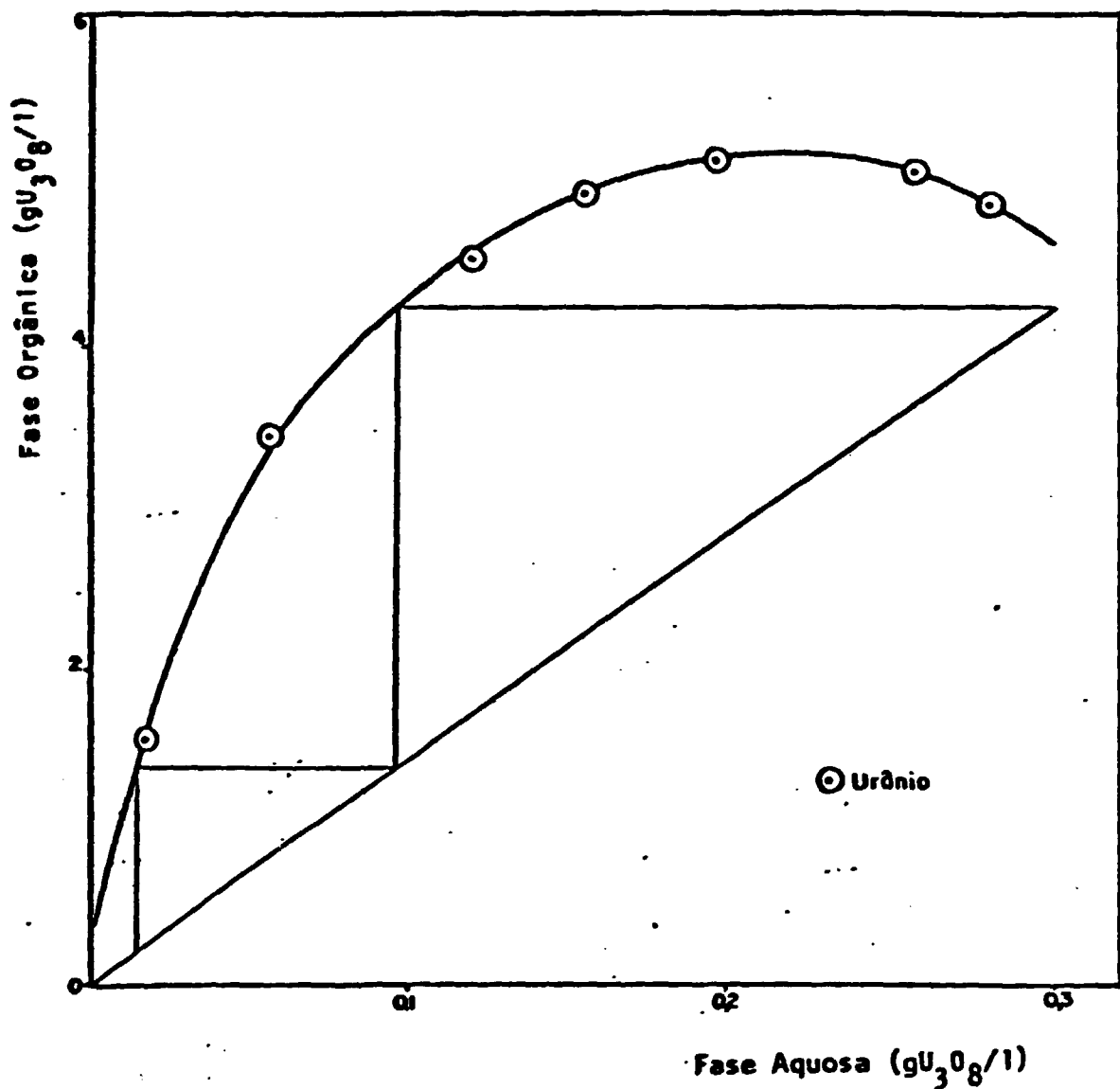
A reta operatória pode então ser traçada entre os pontos de coordenadas (x_A, y_1) e (x_n, y_0) onde x_n é a concentração de urânio no refinado (fase aquosa de saída). Considerando que,

$$x_n = 0 \quad x_A = c_{U_3O_8} = 0,3gU_3O_8/l$$

$$y_0 = 0 \quad y_1 = s_t = 4,2gU_3O_8/l \text{ (82\% da capacidade de saturação do solvente)}$$

$$\dot{A}/\dot{O} = Q_L/Q_0 = Q_L/Q_n = 226/16 = 14,125.$$

Concluimos pela figura abaixo que são necessários 3 estágios de extração para remoção completa de todo o urânio contido na fase aquosa.



Extração em Contra-Corrente. Diagrama de McCabe-Thiele

← Re-extração de Urânio

De maneira similar podemos determinar

o número de estágios de re-extração para o urânio. A reta de operação tem inclinação \dot{O}/\dot{A} , onde A nesse caso é a vazão da solução re-extratante. Passa pelos pontos de coordenadas

(x_0, y_1) , (x_N, y_I) onde,

x_0 - concentração em urânio da fase aquosa na entrada da etapa de re-extração.

y_I - concentração em urânio da fase orgânica na entrada da etapa de re-extração.

y_1 - concentração em U_3O_8 no solvente orgânico na saída da etapa de re-extração.

x_N - concentração em U_3O_8 da fase aquosa na saída da etapa de re-extração.

\dot{O} - vazão do solvente orgânico.

\dot{A} - vazão da solução re-extratante.

Considerando que:

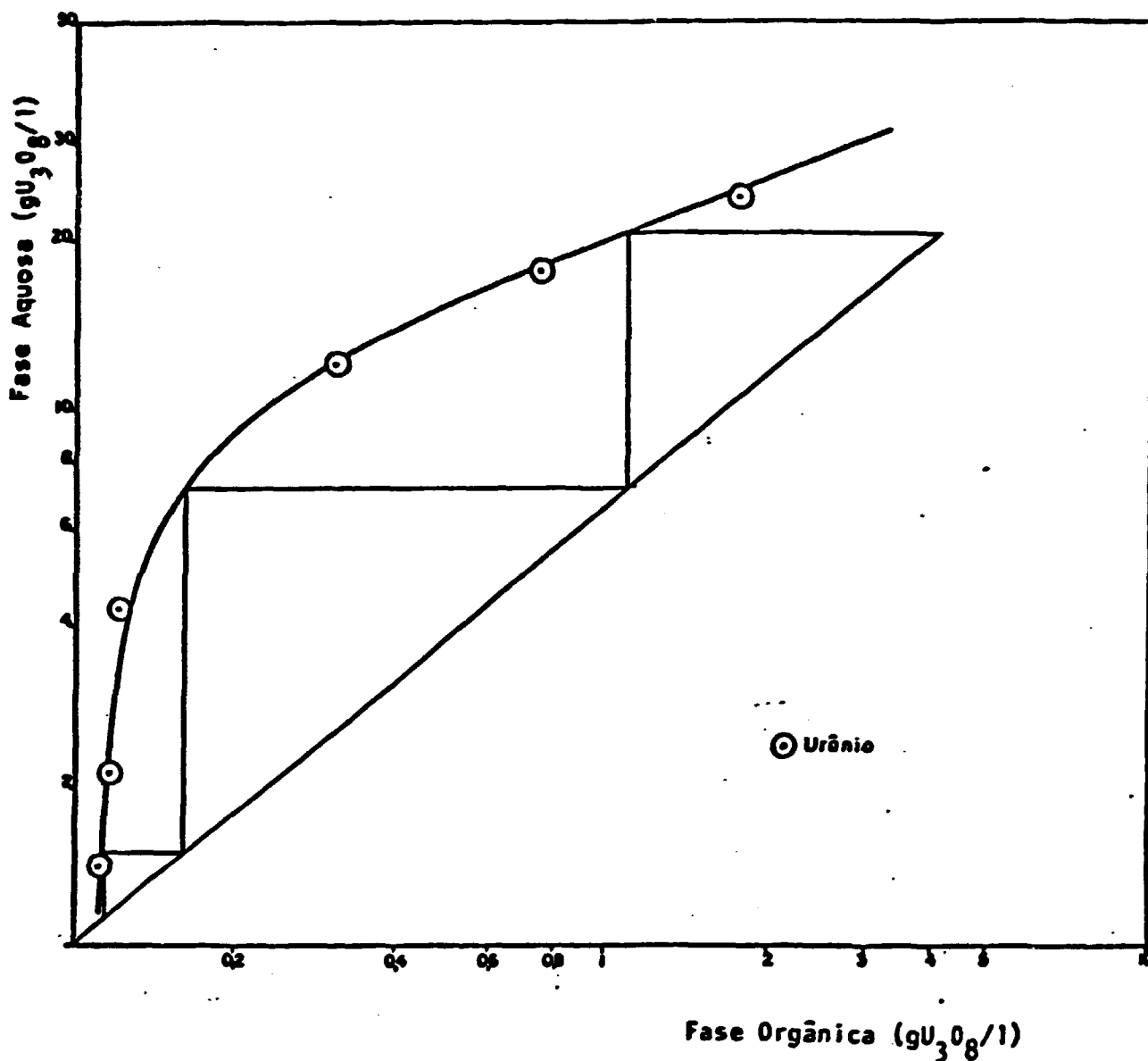
$$x_0 = 0 \qquad y_I = 4,2\bar{6}U_3O_8/l$$

$$y_1 = 0 \text{ admitindo-se re-extração total.}$$

$$\dot{O}/\dot{A} = Q_0/Q_R \text{ - inclinação da reta}$$

$$Q_0/Q_R = 16/3,2 = 5$$

Pela figura abaixo notamos que são necessários 4 estágios de re-extração, para remoção do urânio da fase orgânica.



Re-extração em Contra-Corrente. Diagrama de McCabe-Thiele

IV.4. Tempos de Residência nos Misturadores e Decantadores

A tabela 3, nos mostra os tempos de residência em cada misturador e decantador das diversas etapas do processo. Nos misturadores os tempos de residência referem-se às fases orgânica e aquosa, enquanto nos decantadores,

os dados referem-se aos tempos de residência das fases aquosas. Em cada decantador a relação de fases orgânica: aquosa foi 1:1.

TABELA 3 - TEMPOS DE RESIDÊNCIA NOS MISTURADORES E DECANTADORES (MIN)

	Pré-equilíbrio	Extração	Re-extração	Regeneração
Misturador	- 6	- 1	6,5	- 5
Decantador	-16	- 1	-19	- 3

IV.5. Dados de Operação Contínua

O teste contínuo teve uma duração aproximada de 11 horas e foram processados 150 litros de lixívia. As amostras foram coletadas em cada duas horas e o volume das amostras era o mínimo necessário para que a análise desejada fosse efetuada. O recolhimento de grande quantidade de amostras provoca perturbações no sistema que somente se normaliza depois de decorrido algum tempo. Fizemos 5 amostragens e os dados encontram-se na Tabela 4.

TABELA 4 - DADOS DE OPERAÇÃO CONTÍNUA

1. EXTRAÇÃO E REDUÇÃO

(concentração em g/l)

AMOSTRA- GEM	Extração									Redução		
	Fase Aquosa						Fase Orgânica			Fase Aquosa		Fase Orgânica
	E-1 U_3O_8	E-2 U_3O_8	E-3 U_3O_8	E-1 Mo	E-2 Mo	E-3 Mo	E-3 U_3O_8	E-2 U_3O_8	E-1 U_3O_8	R-1 U_3O_8	R-1 Mo	R-1 U_3O_8
1	0,174	0,046	0,013	0,006	0,006	0,005	4,4	2,5	0,69	0,24	<0,002	4,4
2	0,192	0,061	0,010	0,004	0,003	0,003	4,4	2,8	0,74	-	<0,002	4,7
3	0,20	0,072	0,016	0,005	0,002	0,003	4,4	2,6	0,68	0,29	<0,002	4,4
4	0,22	0,044	0,012	0,004	0,003	0,004	4,1	3,0	-	0,28	<0,002	4,1
5	0,22	-	-	0,004	0,004	0,003	4,7	2,9	0,81	0,30	<0,002	4,7

TABELA 4 - (CONTINUAÇÃO)

2. RE-EXTRAÇÃO DE URÂNIO

(concentrações em g/l)

AMOSTRA- GEM	Re - extração de Urânio											
	Fase Aquosa								Fase Orgânica			
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-1	S-2	S-3	S-4	S-4	S-3	S-2	S-1
	U_3O_8	U_3O_8	U_3O_8	U_3O_8	Mo	Mo	Mo	Mo	U_3O_8	U_3O_8	U_3O_8	U_3O_8
1	0,072	0,79	2,2	10,4	0,004	0,004	0,004	<0,002	1,68	0,33	0,036	0,011
2	0,089	1,09	5,0	16,8	0,004	0,005	0,004	<0,002	1,34	0,29	0,036	0,014
3	0,138	1,48	6,8	20,7	0,006	0,003	0,003	<0,002	1,55	0,40	0,056	0,013
4	0,162	1,76	7,64	21,2	0,004	0,003	0,003	<0,002	1,57	0,40	0,075	0,016
5	0,27	2,32	9,6	22,5	0,005	<0,002	<0,002	<0,002	1,89	0,45	0,065	0,013

TABELA 4 - (CONTINUAÇÃO)

3. RE-EXTRAÇÃO DE MOLIBDÊNIO E REGENERAÇÃO DO SOLVENTE
(concentrações em g/l)

AMOSTRA- GEM	Re-extração de Molibdênio e Regeneração					
	Fase Aquosa				Fase Orgânica	
	RG-1 U_3O_8	RG-2 U_3O_8	RG-1 Mo	RG-2 Mo	RG-2 U_3O_8	RG-1 U_3O_8
1	0,004	0,060	0,716	2,3	0,002	0,001
2	0,001	0,030	0,048	2,6	0,002	0,001
3	0,001	0,024	0,045	3,7	0,004	0,001
4	0,002	0,023	0,036	1,8	0,003	0,001
5	0,003	0,026	-	2,0	0,001	0,001

IV.6. Balanço de Massas

A tabela 5 sumaria o balanço de massas para o Urânio e Molibdênio.

TABELA 5 - URÂNIO E MOLIBDÊNIO. BALANÇO DE MASSAS

	Urânio (U_3O_8)		Molibdênio (Mo)	
	massa(g)	%	massa(g)	%
Entrada				
Lixívia	45	-	13,5	
Saída				
Ác. Sulfúrico	0,003	0,01	0,005	0,04
Refinado	2,1	4,67	0,75	5,6
Redução	0,76	1,69	0,01	0,07
Re-extração	38,65	86	0,01	0,07
Regeneração	0,162	0,36	11,88	88
Saída/Entrada		92,76		93,78

IV.7. Produtos

O Urânio foi precipitado da solução de re-extração, com amônia, a uma temperatura de 70°C. O preci-

pitado - Diuranato de Amônia (DUA), foi lavado, filtrado e secado a uma temperatura de 120°C. As composições do re-extrato e do produto, encontram-se na tabela 6.

O molibdênio não foi precipitado devido à sua baixa concentração no re-extrato. Quando presente em elevadas concentrações, o molibdênio é precipitado como CaMoO_4 , após a neutralização da solução de carbonato com HCl. A composição do re-extrato encontra-se na tabela 7.

TABELA 6 - URÂNIO. COMPOSIÇÃO DO RE-EXTRATO E PRODUTO

Constituinte	Solução de cloreto (g/l)	Produto (DUA) (%)
U_3O_8	18,19	83,7
Fe	0,005	0,05
Mo	0,005	0,03
V	-	ND
Al	0,001	-
PO_4	0,190	0,25
SO_4	0,021	10,59
Cl	-	0,06
As	0,001	0,07

TABELA 7 - MOLIBDÊNIO. COMPOSIÇÃO DO RE-EXTRATO.

Constituinte	Solução de Carbonato (g/l)
Mo	2,2
U ₃ O ₈	0,025
PO ₄	0,26
SO ₄	0,02
Fe	0,01

IV.8. Perdas de Solvente

Apesar de a instalação não ser conveniente para o estudo das perdas de solvente, apresentamos a baixo, em caráter ilustrativo, um balanço de solvente:

TABELA 8 - BALANÇO DE SOLVENTE

	Volume (ml)	Concentração da Amina (M)
Solvente Inicial	5.000	0,1037
Solvente Final	3.160	0,1110
Amostragem	440	-
Perdas *	1.400	-

*Perdas = Evaporação Querosene + Solubilidade + Arraste
 Evaporação Querosene = 0,33 l
 Solubilidade + Arraste = 1,07 l

As perdas por arraste foram consideráveis. Notava-se claramente que o refinado aquoso carregava grande quantidade de solvente devido à alta relação de fases usada (A/O - 14).

V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Dos estudos realizados, podemos concluir o seguinte:

- A Alamina 336 diluída em querosene pode ser usada eficientemente para extrair urânio e molibdênio de lixívias sulfúricas em pH entre 1 e 1,5. A adição de um álcool de cadeia longa faz-se necessária para melhorar a separação de fases, principalmente quando a fase aquosa apresenta um teor de sílica superior a 0,6g SiO₂/l.

- Na etapa de re-extração com NaCl-H₂SO₄, o complexo insolúvel que o molibdênio forma com a Amina, fósforo e arsênio aparece na fase orgânica e interface do circuito dando origem a perdas de solvente e contaminando os produtos. Esses sólidos insolúveis parecem ocorrer devido ao molibdênio nos seus estados de valência Mo(V) e Mo(VI).

- A adição de uma etapa de redução antes da re-extração provou ser satisfatória para evitar a precipitação do complexo acima mencionado. O sulfeto de sódio aparentemente é o agente redutor mais viável devido ao seu baixo custo, apresentando porém o inconveniente de ser tóxico e ter odor desagradável. O tiosulfato de sódio foi usado com sucesso no nosso teste contínuo no que diz respeito à prevenção do precipitado, entretanto houve na etapa de

redução grande perda de urânio para a fase aquosa. É necessário determinar condições para evitar essa perda, provavelmente pelo controle adequado do pH da solução redutora. Deve-se determinar a quantidade de agente redutor necessária para reduzir todo o molibdênio presente no solvente, contudo o uso de um excesso de sulfeto ou tiosulfato acarreta a precipitação de sulfetos na etapa de redução. Outros agentes redutores devem ser testados, sendo importante investigar um composto que não contamine a fase orgânica ou o re-extrato de urânio.

- A solução de $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ mostrou - se eficiente para re-extrair o urânio contido na fase orgânica, sendo também bastante seletiva.

- A re-extração de molibdênio por uma solução de Na_2CO_3 foi bastante comprometida pela insuficiente separação de fases. Essa etapa está sendo estudada através do controle do pH da fase aquosa.

As sugestões que apresentamos referem-se unicamente ao controle do molibdênio na fase orgânica. Para evitar a formação do precipitado Amina-Mo, além da introdução da etapa de redução, sugerimos ainda:

- Oxidar a lixívia antes da etapa de ex
tração para um potencial ^{*} > 850mV. Alguns pesquisadores usan
do o NaClO_3 como agente oxidante conseguiram evitar a preci
pitação⁽³⁹⁾.

- Substituir o agente re-extractor de u-
rânio (NaCl) pelo NaNO_3 , uma vez que foi constatado em nos-
sos laboratórios que o precipitado é característico do sis-
tema cloreto.

- Substituir a Alamina 336, por outra
amina que apresente uma melhor compatibilidade com molibdê-
nio. Foram realizados testes em nossos laboratórios, nos
quais o Adogen 363 (trilaurilamina) diluído em querosene nos
trou boa compatibilidade com molibdênio. Nos testes, o molib
dênio atingiu 2gMo/l no solvente, sem, contudo, concorrer a
precipitação na etapa de re-extração com NaCl .

* referência ao eletrodo de platina/calomelano

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Saad, Samir, "Aspectos da Mineração Uranífera em Figueira-PR". CNEN, Rio de Janeiro, 1974.
2. V.S. Schmidt, "Amine Extraction". Translation from Russian, Israel, 1971.
3. Y. Marcus and A.S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes". Wiley-Interscience, London, 1967.
4. C.F.Coleman, K.B. Brown, J.G.Moore and D.J. Crouse, "Solvent Extraction with Alkyl Amines". Ind.Eng.Chem., 50, 1756 (1958).
5. C.F.Coleman, K.B.Brown, J.G. Moore and K.A. Allem, "Amine Salts as Solvent Extraction Reagents for Uranium and other Metals". Proc. 2nd. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 28, 278 (1958).
6. R.C. Merrit, "The Extractive Metallurgy of Uranium". Johnson Publishing Company, Boulder, Colorado, 1971.
7. E.L.Smith and J.E. Page, "The Acid-binding Properties of the Long-Chain Aliphatic Amines". J.Soc. Chem. Ind., London, 67, 48 (1948).
8. C.J.Lewis and J.E. House, "Recovery of Molybdenum by Liquid-Liquid Extraction from Uranium Mill Circuits". Trans. Mining AIME, 220, 359 (1961).
9. J.I. Bullock, S.S. Choi, D.A. Goodrick, D.G.Teck and E.J.Woodhouse, "Organic Phase Species in the Extraction of Mineral Acids by Methyl-di-octylamine in Chloroform". J.Phys. Chem., 68, 2687 (1964).

10. M.A. Awwal., "Fundamental Studies on Nuclear Fuel Element Processing by Aqueous Methods in Sulfate Media". Ph.D. Thesis, Univ. of New South Wales.
11. K.B. Brown, C.F. Coleman, D.J. Crouse, C.A. Blake and A.D. Ryon, "Solvent Extraction Processing of Uranium and Thorium Ores". Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 28, 472 (1958).
12. K.A. Allen, "The Relative Effects of the Uranyl Sulfate Complexes on the Rate of Extraction of Uranium from Acidic Aqueous Sulfate Solutions". J. Phys. Chem., 64, 667 (1960).
13. K.A. Allen, "Uranium Extraction by Tri-n-octylamine Sulfate". USAEC Report, ORNL-2709 (1956).
14. T. Sato, "The Extraction of Uranium (VI) from Sulphuric Acid Solution by Tri-n-octylamine". J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 441 (1963).
15. M.A. Awwal and D.J. Carswell, "Aqueous Reprocessing of Reactor Fuel". Chem., Rev., 66, 279 (1965).
16. A.S. Wilson, "The Extraction of Sulfuric Acid into Benzene by Tri-n-octylamine". Solvent Extraction Chemistry. Proc. of the Int. Conf. on Solv. Ext. Chem., Gothenburg. North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967.
17. C.F. Coleman and J.W. Roddy, "Mass Action and non-ideality in Extraction by Amine Sulfate". Solvent Extraction Chemistry. Proc. of the Int. Conf. on Solv. Ext. Chem., Gothenburg. North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967.

18. J.M.P.J. Verstegen and J.A.A. Ketelaar, "The Distribution of Sulfuric Acid Between Water and Kerosene Solutions of Tri-n-octylamine and Tri-n-Hexylamine, J.Phys. Chem., 66, 212 (1962).
19. K.A. Allen, "The Equilibria Between Tri-n-octylamine and Sulphuric Acid." J.Phys. Chem., 60, 239 (1956).
20. V.V. Formin and P.A. Zagaretz, Russ. J.Inorg., Chem., 4, 318 (1959).
21. C.F.Coleman, "Amine as Extractants". Nucl. Sci. and Eng., 17, 274 (1963).
22. W.E. Keder and A.S. Wilson, "Amine as Extractants . Studies of the Organic Phase". Nucl. Sci. and Eng. 17, 287 (1963).
23. C.Hanson, "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction". Pergamon Press, Hungary, 1971.
24. F.G. Seeley and D.J. Crouse, "Recovery of Uranium from Amines by the High Nitrate Water Stripping Method". USAEC Report, ORNL-3071, (1961).
25. H.D. Eyon and K.O. Johnson, "Progress Report on Raw Materials for October, 1956". USAEC Report, ORNL-2245 (1956).
26. W.D. Arnold and D.J. Crouse, "Further Evaluation of Amines as Extractants for Uranium from Sulfate Liquors". USAEC Report ORNL-3030 (1961).
27. H.F. Sauman and Others, "Progress Report of Engineering Section Raw Materials Processing Testing". USAEC Report ORNL-2112 (1958).

28. J.W. Clegg and D.D. Foley, "Uranium Ore Processing". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, U.S.A., 1958.
29. B. Floh, "Separação de Urânio, Molibdênio e Vanádio em Meio Sulfúrico, por Extração com Alamina 336". Tese M. Sc., Universidade de São Paulo, 1970.
30. E.H. Crabtree and C.J. Lewis, "Liquid-Liquid Extraction of Uranium". Eng. Mining J., 159, 102 (1958).
31. M. Golinski and W. Korpak, "Solvent Extraction of Molybdenum and Uranium from Sulfate Solution with Tri-n-octylamine" (in Polish). Nukleonika, 11, 705 (1965).
32. J.I. Bullock, R. Pathak, A. Rusheed and J.E. Salmon. "J. Inorg. Nuclear Chem, 36, 1881 (1974).
33. A.S. Vieux, N. Rutagengwa and L. Basosila, "Extraction of Molybdenum by Hydrochloride Salt of Tri-isooctylamine. J.Inorg. Nucl. Chem, 39, 645 (1977).
34. A.S. Vieux, N. Rutagengwa and V. Noki, "Extraction of Molybdenum from Hydrochloride Acid Solutions in Organic Diluents". Inorg. Chem, 15, 722 (1976).
35. A. Goiffon et B. Spinner, "Edificacions Structurales des Isopolyanions du Molybdène VI de Condensation Croissante et décroissante au Cours de L'acidification. Nouvelle Interprétation". Bull. Soc. Chim. de France, 11, 1081 (1977).
36. M.K. Cooper and J.E. Salmon, "Condensed Ions in Aqueous Solution. Part III. Ion-Exchange Behaviour of Molybdate Ions". J. Chem. Soc., 2009 (1962).

37. R.S. Jickling, G. Diez, A.B. Van Cleave and W.J. Decoursey, "A Study of Stripping Uranium Complex from an Amine Extract with Aqueous Salt Solutions". *Can. J. Chem. Eng.*, 46, 53 (1968).
38. D.J. Crouse, "Controlled pH Stripping of Uranium from Amines". USAEC Report, ORNL-2941 (1960).
39. E. Salino, C. Mignot, P. Michel and J. Vial, "Extraction and Selective Stripping of Uranium in Sulfate Solutions Using Amines". *Int. Solv. Ext. Conf.*, Ontario (1977).
40. Recovering Uranium from Materials Containing Uranium and Molybdenum. Patent Specification 884, 611 (1959).
41. J.L. Drobnick and C.J. Lewis, "Control of Molybdenum During Liquid-Liquid Extraction Using Amine Extractants". U.S. Patent No 3, 083,076 (1963).
42. C. Hanson, "Solvent Extraction". Reprint from *Chem. Eng.* McGraw Hill Publication, 1968.
43. R.E. Treybal, "Extraction en Fase Líquida". Traducción al Español. 2^a Edición. Union Tipográfica Editorial Hispano Americana, México, 1968.
44. R.E. Treybal, "Mass-Transfer Operations". McGraw-Hill, Inc., Tokyo, 1968.
45. G.V. Jeffreys, "Efficiency of Liquid Extraction Processes". *Chem. Prog. Eng.* Pag. 117 (1962).
46. G.E. Charles and S.G. Mason. *J. Coll. Sci.*, 15, 105 (1968).

47. D.W. Agers and J.E. House, "Basic Economic and Technical Considerations in the Extraction of Metals Using Amine Solvents". General Mills, Inc. Report.
48. "Evaluation of Adogen Amine Reagents in Liquid Ion Exchange of Uranium". Report from Colorado School of Mines Research Institute, 1973.

TABELA A.3 - (Dados relativos à Fig.3) - Variação do Coeficiente de Extração, E_a^O , do urânio e molibdênio com o pH da fase aquosa. A/O = 1, t = 3 min.

Alamina 336	5% v/v		0,3gU ₃ O ₈ /l
Fase Orgânica Tridecanol	5% v/v	Fase Aquosa	0,09g%o/l
Querosene	90% v/v		pH variável
			Emf 350-400mV

Lixívia pH	Urânio			Molibdênio		
	f.aquosa μgU ₃ O ₈ /ml	f.orgânica gU ₃ O ₈ /l	E_a^O	f.aquosa μg%o/ml	f.orgânica μg%o/ml	E_a^O
0,3	4,0	0,296	74	9,4	80,6	8,57
0,8	1,0	0,299	299	3,1	86,9	28,03
1,0	1,0	0,299	299	2,5	87,5	35,00
1,5	4,0	0,296	74	2,4	87,6	36,50
2,0	7,0	0,293	42	7,0	83,0	11,86
2,5	7,0	0,293	42	2,7	63,0	2,33

TABELA A.4 - (Dados relativos às Figs.4 e 5) - Influência da relação Volumétrica entre as fases (A/O) na extração de urânio e molibdênio. t = 3 min.

Alamina 336	5% v/v		0,3gU ₃ O ₈ /l
Fase Orgânica Tridecanol	5% v/v	Fase Aquosa	0,09g%o/l
Querosene	90% v/v		pH 1,0 Emf 382mV

Relação de Fases A/O	Urânio			Molibdênio		
	f.aquosa μgU ₃ O ₈ /l	f.orgânica gU ₃ O ₈ /l	% Ext.	f.aquosa μg%o/ml	f.orgânica μg%o/ml	% Ext.
1	1,0	299	99,6	5,5	94,5	93,9
3	3,0	891	99,0	4,3	257,1	95,2
5	9,0	1,455	97,0	4,3	428,5	95,2
7	11,0	2,023	96,3	5,2	593,6	94,2
10	22,0	2,780	92,7	7,0	830,0	92,2
15	55,0	3,675	81,7	12,0	1.170,0	86,7
20	88,0	4,240	70,7	26,0	1.280,0	71,1

TABELA A.5 - (Dados relativos à Fig.6) - Variação do Coeficiente de Extração, E_a^O , do urânio e molibdênio com o tempo de contacto entre as fases. A/O = 1.

Alamina 336	5% v/v		0,3gU ₃ O ₈ /l
Fase Orgânica Tridecanol	5% v/v	Fase Aquosa	0,09gMo/l
Querosene	90% v/v		pH 1.0 Emf 382mV

Tempo de Contacto (min)	Urânio			Molibdênio		
	f.aquosa μgU ₃ O ₈ /ml	f.orgânica gU ₃ O ₈ /l	E_a^O	f.aquosa μgU ₃ O ₈ /ml	f.orgânica gU ₃ O ₈ /l	E_a^O
1	6,0	0,294	49	4,1	85,9	20,95
2,5	2,0	0,298	149	3,5	86,5	24,71
5	1,0	0,299	299	3,1	86,9	28,03
7	1,0	0,299	299	2,9	87,2	30,03
10	1,0	0,299	299	2,9	87,1	30,03
15	1,0	0,299	299	2,9	87,1	30,03
20	1,0	0,299	299	2,9	87,1	30,03

TABELA A.6 - (Dados relativos à Fig.7) - Dados de equilíbrio - Extração de urânio e molibdênio. t = 5 min.

Alamina 336	5% v/v		0,4gU ₃ O ₈ /l
Fase Orgânica Tridecanol	5% v/v	Fase Aquosa	0,13gMo/l
Querosene	90% v/v		pH 1.0 Emf 380mV

Relação de Fases A/O	Urânio		Molibdênio	
	f.aquosa gU ₃ O ₈ /l	f.orgânica gU ₃ O ₈ /l	f.aquosa gMo/l	f.orgânica gMo/l
1	0,002	0,38	-	-
4	0,017	1,53	0,025	0,42
8	0,035	2,92	0,034	0,768
10	0,055	3,45	0,037	0,930
16	0,120	4,48	0,046	1,344
20	0,155	4,90	0,062	1,360
25	0,196	5,10	0,071	1,475
35	0,256	5,03	0,070	2,10
40	0,280	4,83	0,077	2,12

ELA A.7 - (Dados relativos à Fig.8) - Influência da concentração de cloreto de sódio na re-extração de urânio. t = 5 min.

Alamina 336 5% v/v
 e Orgânica Tridecanol 5% v/v Fase Aquosa NaCl
 Querosene 90% v/v +
 3,5gU₃O₈/l e 1,0gMo/l H₂SO₄

Concentração de Fases l/A	NaCl(M)	f. aquosa gU ₃ O ₈ /l	f.orgânica gU ₃ O ₈ /l	%Re-extração	ε
1,5	0,5	1,64	0,231	93,42	9,0
1,5	1,0	1,71	0,066	98,10	19,0
1,5	2,0	1,67	0,152	95,66	39,0
1,5	3,0	1,50	0,502	85,67	59,0
1,0	0,5	2,57	0,933	73,33	4,0
1,0	1,0	3,36	0,140	96,0	9,0
1,0	2,0	3,27	0,233	93,34	19,0
1,0	3,0	2,85	0,665	81,06	29,0
1,0	0,5	1,88	3,03	13,42	0,25
1,0	1,0	10,28	0,930	73,42	1,5
1,0	2,0	12,91	0,268	92,33	4,0
1,0	3,0	11,43	0,642	81,66	6,5
1,0	0,5	0,585	3,44	1,67	-
1,0	1,0	6,00	2,90	17,15	0
1,0	2,0	22,63	1,24	64,66	1,0
1,0	3,0	30,33	0,467	86,66	2,0

TABELA A.9 - (Dados relativos à Fig.10) - Dados de equilíbrio-Re-extração de urânio. $t = 5$ min.

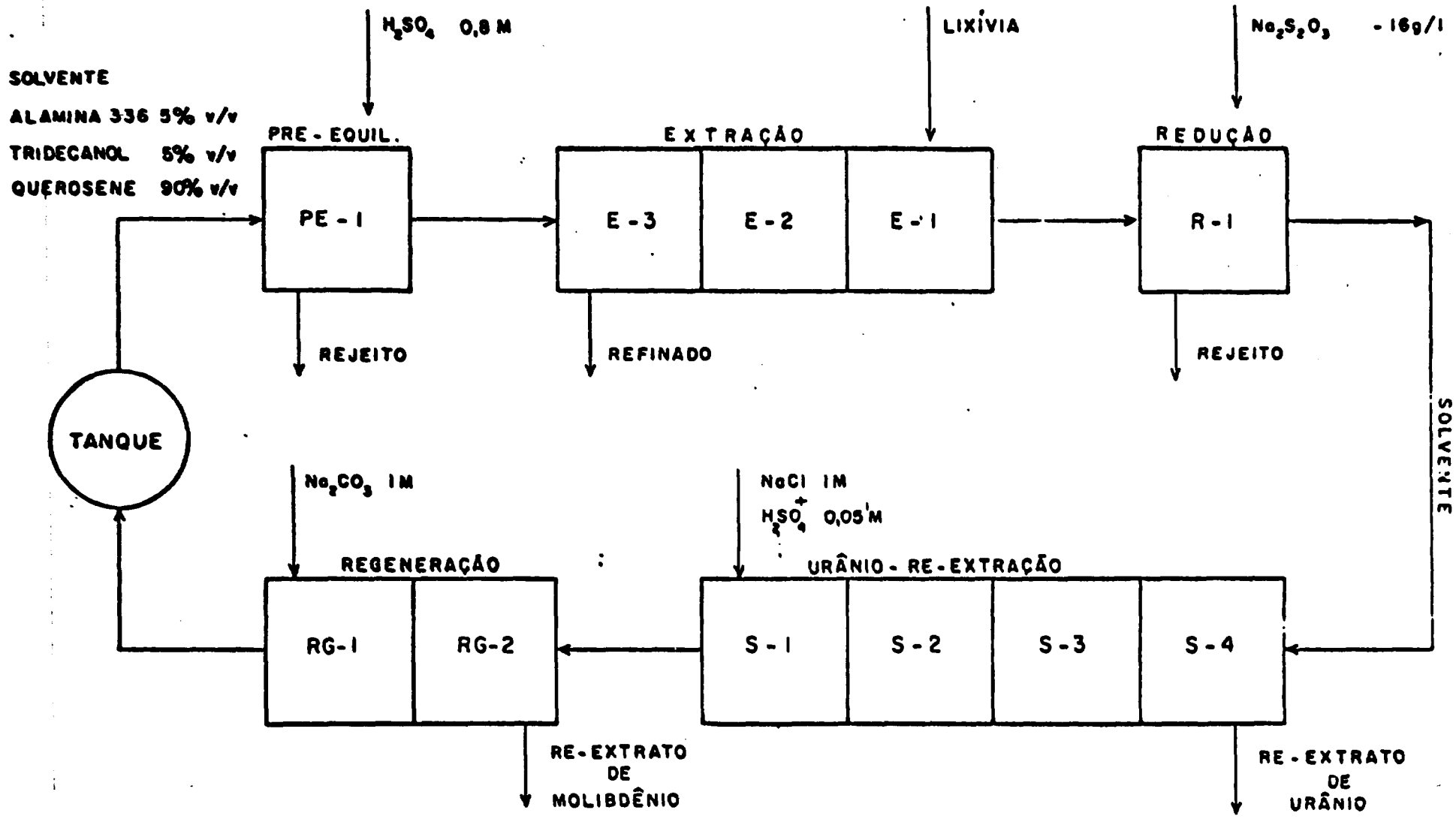
	Alamina 336 5% v/v	
	Tridecanol 5% v/v	NaCl 1M
Fase Orgânica	Querosene 90% v/v	Fase Aquosa +
	4,4gU ₃ O ₈ /l e 1,1gMo/l	H ₂ SO ₄ 0,05M

Relação de fases A/O	fase aquosa gU ₃ O ₈ /l	fase orgânica gU ₃ O ₈ /l
0,2	0,875	0,025
0,5	2,18	0,035
1,0	4,37	0,044
3,0	12,27	0,310
5,0	18,25	0,750
10,0	24,73	1,75

TABELA A.10 - (Dados relativos à Fig.11) - Dados de equilíbrio-Re-extração de molibdênio. $t = 5$ min.

	Alamina 336 5% v/v	
	Tridecanol 5% v/v	Fase Aquosa Na ₂ CO ₃ 1M
Fase Orgânica	Querosene 90% v/v	
	0,4gMo/l e 0,01gU ₃ O ₈ /l	

Relação de fases A/O	fase aquosa gMo/l	fase orgânica gU ₃ O ₈ /l
3	1,20	0,010
5	1,95	0,020
6,67	3,15	0,062
13,33	3,60	0,141



FLUXOGRAMA DO PROCESSO