

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e
Materiais**

**RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE REJEITO DE MINA POR MEIO DE
LIXIVIAÇÃO ALCALINA**

Elizângela Augusta dos Santos

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Área de concentração: Tecnologia Mineral e Meio Ambiente

Orientador: Dra. Ana Cláudia Queiroz Ladeira

Belo Horizonte
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e
Materiais**

**RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE REJEITO DE MINA POR MEIO DE
LIXIVIAÇÃO ALCALINA**

Elizângela Augusta dos Santos

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Área de concentração: Tecnologia Mineral e Meio Ambiente

Belo Horizonte
2010



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
das Radiações, Minerais e Materiais

“A presente dissertação de mestrado, intitulada “**Recuperação de urânio de rejeito de mina por meio de lixiviação alcalina**”, de autoria de **Elizângela Augusta dos Santos**, foi defendida e aprovada em 23 de abril de 2010, pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 23 de abril de 2010.

Dra. Ana Cláudia Queiroz Ladeira
CDTN - Orientadora

Dra. Cláudia Lima Caldeira
UFMG

Dr. Carlos Antônio de Moraes
CDTN

AGRADECIMENTOS

Ao sentar-me para escrever algumas palavras de agradecimento dei-me conta de como é difícil enumerar todos aqueles a quem devo agradecer. São muitas as pessoas que fazem parte da nossa vida ou que por ela atravessam, e que acabam por nos ajudar, seja no âmbito profissional, seja no crescimento enquanto pessoas. Procurei não me esquecer de ninguém, muito embora saiba que fatalmente deixarei de citar aqui algumas pessoas que certamente passaram pela minha vida, deixaram sua marca e tornaram-se muito importantes para mim.

À professora Ana Claudia Queiroz Ladeira pela orientação, dedicação, paciência, apoio técnico e por ter me proporcionado um grande aprendizado e amadurecimento.

Ao Robson Cota de Oliveira uma palavra de profunda gratidão por todo empenho nas revisões e sugestões oportunas, pela simpatia, cordialidade, dedicação e paciência.

Aos amigos Fábio Silva, Sulfeto, e Wânia Soares pela generosidade, competência, mas, sobretudo pela amizade e pelos momentos inesquecíveis de boa disposição além do incansável estímulo.

A Elizabeth Kerpe Oliveira e ao professor Rubens Martins Moreira pela indispensável ajuda nas traduções.

Aos técnicos Marcos A. Evagenlista, Eugênio Miranda, Liliane Pacheco, Francisco J. Caldeira, e principalmente ao Luiz Carlos da Silva e José Pereira pela paciência e boa disposição além da valiosa contribuição de toda ordem em inúmeras situações.

Às secretarias Roseli Tavares, Cerisa Batista e Maria Aparecida Chaves que além da incomparável competência muito me ajudaram com palavras sábias e precisas.

À Virginia, uma grande amiga, por sua dedicação, carinho e permanente auxílio no acesso as bibliografias e que ao lado da Lenira e Nívea fazem da biblioteca um local de grande organização.

Aos meus pais Jussimar e Maria do Carmo que sempre me ensinaram a ter força de vontade e fé para superar os momentos mais difíceis que já passei e que certamente não terminarão aqui.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e a INB por disponibilizar as amostras.

A todos dirijo uma palavra de enorme gratidão por terem deixado, vezes ou outra, seus afazeres para me auxiliar e apoiar nessa caminhada. Desejo que sejam muito felizes ao longo de vossas vidas.

RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE REJEITO DE MINA POR MEIO DE LIXIVIAÇÃO ALCALINA

Elizângela Augusta dos Santos

RESUMO

Um dos principais problemas ambientais ligados as indústrias minerárias é o gerenciamento adequado dos seus resíduos. O armazenamento destes em locais não apropriados à espera de tratamento é uma questão que exige solução. A mina Osamu Utsumi localizada na cidade de Caldas, Minas Gerais, vem enfrentando esse problema. O resíduo desta mina consiste em uma lama alcalina gerada a partir da neutralização do pH da drenagem ácida de mina e é rico em vários metais, dentre os quais encontra-se o urânio. A recuperação do urânio por técnicas hidrometalúrgicas pode ser uma alternativa viável sobre o reaproveitamento desse material. Uma das técnicas mais indicadas para a recuperação do metal desse resíduo é a lixiviação alcalina. O presente trabalho objetivou definir um processo de lixiviação específico para a recuperação do urânio presente na lama e uma forma eficaz de concentrar o metal presente no licor da lixiviação. Estudou-se variáveis como porcentagem de sólidos, tempo, temperatura, seleção dos agentes extratores, concentração dos reagentes e necessidade ou não de se utilizar oxidantes. Os resultados mostram ser possível extrair 100% do urânio presente na lama sendo que as condições experimentais ideais são 10% de sólidos, $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ a $0,50 \text{ molL}^{-1}$, $[\text{NaHCO}_3]$ a $1,00 \text{ molL}^{-1}$, 20 horas de reação à temperatura ambiente. A caracterização química da amostra realizada por espectrometria de raios-X por dispersão em energia (EDX) evidenciou elementos como Ca, S, Mn e Al como majoritários e o teor de U_3O_8 foi de 0,25%. A identificação das fases cristalinas, feita por técnica de difração de raios-X, mostrou a etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) como fase predominante, o gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como fase maior, a calcita (CaCO_3) como menor e a bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) como fase minoritária. A etapa de concentração constou da avaliação das técnicas de precipitação e troca iônica. Para a precipitação utilizou-se solução de hidróxido de sódio a 10 molL^{-1} até que o pH da polpa chegasse a 12. Precipitou-se 62% do urânio presente no licor e o teor do metal no precipitado foi de 6,5%. A baixa recuperação na precipitação se deve ao excesso de íons carbonato do licor que interferiu tanto na precipitação quanto na troca iônica. Na precipitação o excesso de carbonato dificulta a desestabilização do ânion complexo $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ e no caso da troca iônica há a competição entre esses ânions e o íon CO_3^{2-} pelos sítios de adsorção das resinas. Desta forma, para os ensaios de troca iônica, fez-se necessário submeter o licor gerado na lixiviação a ensaios com a finalidade de eliminar o excesso de íons carbonato. Para

tal utilizou-se de aquecimento do licor, ou adição de cal para precipitação do carbonato de cálcio ou a diluição do licor com a solução de drenagem ácida de mina. Tais procedimentos visaram à obtenção de um licor com características adequadas para a posterior adsorção do urânio pelas resinas. As resinas testadas foram a DOWEX RPU e IRA 910 U e os carregamentos foram considerados satisfatórios para ambas, sendo esses valores de 65,0 e 60,0 mg U/g, respectivamente.

RECOVERY OF URANIUM FROM MINE WASTES BY ALKALINE LEACHING

Elizângela Augusta dos Santos

ABSTRACT

Appropriate management of wastes is one of the most important environmental problems, particularly concerning the tailings of mining activities. Interim storage of the tailings at incorrect places pending treatment demands an urgent solution. The Osamu Utsumi Mine located in the city of Caldas, Minas Gerais, has faced such problem. The waste of the mine consists of an alkaline sludge produced during pH neutralization of acid drainage and is rich in several metals, including uranium. The recovery of uranium by a hydrometallurgical technique can be one alternative for the reuse of this material, alkaline leaching is one of the most indicated techniques to attain that purpose. The present work aimed to develop a specific leaching process for the recovery of uranium present in the sludge and to concentrate the metal in the leaching liquor in a effective way. The following parameters were assessed: solid percentages, residence time, temperature, selection of extracting agents, concentration of reagents and evaluating whether or not to apply oxidants. Results show the possibility of extracting 100% of the uranium contained in the sludge. The better conditions to reach the maximum solubilization are: 10% solid content, $0.50 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, $1.00 \text{ molL}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, and 20 hours reaction time at room temperature. The chemical characterization of the sample by energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) indicated Ca, S, Mn and Al as the main constituents of the sludge, and 0.25 % of U_3O_8 . The crystallized phases present in the sample, according the X-ray diffraction, are ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) as a predominant phase followed by gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), calcite (CaCO_3) and bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) as the minority. The concentration step was composed by evaluate of precipitation technique and ionic exchange. In the precipitation stage, $10.0 \text{ molL}^{-1} \text{ NaOH}$ solution was added to the pulp to reach a pH of 12. The percentage of uranium precipitated from the liquor was 62% and the concentration of metal contained in the precipitate correspond a 6.5%. The low recovery is due to the excess of carbonate ions in the liquor that influenced in the precipitation and ionic exchange. The excess of carbonate in the precipitate hinders the destabilization of the $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ soluble complex and in the case of ionic exchange there is a competition between CO_3^{2-} ion and $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ anion for the adsorption sites of the resins. Based on this fact it was necessary to submit the solution generated in the lixiviation stage to three different tests: heating, lime addition and dilution of the liquor with the acid mine drainage to eliminate the excess of carbonate ions. The aim of this procedure is to obtain a product with

suitable characteristics to allow subsequent uranium adsorption by the resin. The adsorption capacities of the two resins used - DOWEX RPU and IRA 910 U – were around 65.0 and 60.0 mg U/g of resin, respectively. Both adsorption capacities were considered satisfactory.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Principais bota-foras gerados na INB Caldas. À direita BF-8 e à esquerda, BF-4.....	22
FIGURA 2 - Efluente ácido na cava da mina à esquerda; à direita, vista geral da instalação de tratamento ativo da água ácida gerada no complexo.....	23
FIGURA 3 - Canaleta com água tratada a esquerda; à direita, precipitado (lama alcalina) gerado no processo de tratamento da drenagem ácida.....	24
FIGURA 4 - À esquerda, vista do precipitado. À direita vista do precipitado e ao fundo o lago da cava.....	24
FIGURA 5 - Estrutura do complexo aniônico tricarbonatouranilato (VI), $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$..	31
FIGURA 6 - Distribuição das espécies de urânio em função do pH.....	32
FIGURA 7 - Processo de recuperação de urânio pela técnica de lixiviação alcalina a partir de minérios.....	36
FIGURA 8 - Montagem experimental para os ensaios de lixiviação da lama.....	46
FIGURA 9 - Montagem experimental para o estudo da influência da temperatura nos ensaios de lixiviação alcalina do urânio.....	51
FIGURA 10 - Efeito da porcentagem de sólidos e da $[NaHCO_3]$ na extração de urânio. $T = 25^\circ C$, $[Na_2CO_3] = 0,50 \text{ molL}^{-1}$ e $t = 48$ horas.....	59
FIGURA 11 - Extração de urânio em função do tempo verificada nos ensaios de lixiviação alcalina variando-se a $[CO_3^{2-}]$; $T = 25^\circ C$; $[NaHCO_3] = 0,25 \text{ molL}^{-1}$ e % Sólidos = 10.....	61
FIGURA 12 - Extração de urânio em função do tempo verificada nos ensaios de lixiviação alcalina variando-se a $[HCO_3^-]$; $T = 25^\circ C$; $[Na_2CO_3] = 0,50 \text{ M}$ e % Sólidos = 10.....	64
FIGURA 13 - Curva de extração de urânio em função do tempo verificada para mais tempos de lixiviação variando-se a $[HCO_3^-]$; $T = 25^\circ C$; $[Na_2CO_3] = 0,50 \text{ M}$ e % Sólidos = 10.....	66
FIGURA 14 - Composição fracionária das espécies de ácido carbônico em função do pH.....	68
FIGURA 15 - Extração de urânio em função do tempo variando-se a $[Na_2CO_3]$; $T = 25^\circ C$ e % Sólidos = 10.....	69

FIGURA 16 - Extração de urânio em função do tempo variando-se a $[\text{NaHCO}_3]$; $T= 25^\circ\text{C}$ e % Sólidos = 10.....	71
FIGURA 17 - Extração de urânio em função do tempo variando-se a concentração de carbonato de amônio; $T= 25^\circ\text{C}$ e % Sólidos = 10.....	73
FIGURA 18 - Estrutura das espécies do complexo urânio-citrato. A, B, C e D representam ácido cítrico, complexos bidentados, tridentados e binuclear, respectivamente.....	75
FIGURA 19 - Extração de urânio em função do tempo variando-se a concentração de citrato de sódio; $T= 25^\circ\text{C}$ e % Sólidos = 10.....	76
FIGURA 20 - Efeito do peróxido de hidrogênio na extração do urânio utilizando-se quantidade estequiométrica do agente oxidante. $T= 25^\circ\text{C}$; 10% de sólidos. Em a) $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{NaHCO}_3] = 0.25 \text{ molL}^{-1}\text{M}$ e em b) $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.50 \text{ molL}^{-1}$, $[\text{NaHCO}_3] = 1.00 \text{ molL}^{-1}$	78
FIGURA 21 - Efeito do peróxido de hidrogênio na extração do urânio utilizando-se excesso do agente oxidante. $T= 25^\circ\text{C}$; 10% de sólidos. Em a) $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{NaHCO}_3] = 0.25 \text{ molL}^{-1}$ e em b) $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.50 \text{ molL}^{-1}$, $[\text{NaHCO}_3] = 1.00 \text{ molL}^{-1}$	78
FIGURA 22 - Influência da temperatura na cinética da extração do urânio utilizando-se $[\text{NaHCO}_3] = 1,00 \text{ molL}^{-1}$ e $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,50 \text{ molL}^{-1}$ e 10% de sólidos.....	80
FIGURA 23 - Influência do tempo e da temperatura na cinética da extração do urânio utilizando-se $[\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,25 \text{ molL}^{-1}$ e 10% de sólidos.....	83
FIGURA 24 - % U_3O_8 presente na solução após adsorção em resina utilizando-se diferentes massas do adsorvente. $[\text{U}_3\text{O}_8]$ na solução de alimentação: $0,25 \text{ gL}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 25,1 \text{ gL}^{-1}$; pH licor = 9,61 e 24 horas de adsorção.....	86
FIGURA 25 – Isoterma de adsorção para o urânio utilizando-se resinas IRA e RPU com massas variadas. Solução de alimentação: drenagem ácida + licor, pH: 3,9, $T : 25^\circ\text{C}$	89

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Principais óxidos de urânio.....	21
TABELA 2 - Constante de formação de alguns complexos de urânio.....	34
TABELA 3 - Solubilidade dos complexos tricarbonato de urânio com os cátions Na^+ , K^+ e NH_4^+	35
TABELA 4 – Condições experimentais para avaliação do efeito da concentração de carbonato de sódio na lixiviação do urânio tendo a concentração do bicarbonato de sódio fixa.....	47
TABELA 5 -.. Condições experimentais para avaliação do efeito da concentração de bicarbonato de sódio na lixiviação do urânio tendo a concentração do carbonato de sódio fixa.....	48
TABELA 6 - Soluções de carbonato de sódio puro avaliadas na lixiviação do urânio da lama.....	49
TABELA 7 - Soluções de bicarbonato de sódio puro avaliadas na lixiviação do urânio da lama.....	49
TABELA 8 - Soluções de carbonato de amônio e citrato de sódio puros avaliadas na lixiviação do urânio da lama.....	50
TABELA 9 - Resinas aniônicas usadas e principais propriedades.....	53
TABELA 10 - Caracterização química da lama.....	56
TABELA 11 - Identificação das fases cristalinas da lama por Difração de RaiosX	57
TABELA 12 - pH da polpa após 24 horas de lixiviação para soluções de diferentes concentrações de Na_2CO_3	63
TABELA 13 - pH da polpa após 24 horas de lixiviação para soluções de diferentes concentrações de NaHCO_3	65
TABELA 14 - pH da polpa no intervalo de 16 a 48 horas de lixiviação, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,50 \text{ molL}^{-1}$	68
TABELA 15 - pH da polpa nos tempos de lixiviação estabelecidos para os testes utilizando carbonato de sódio como solução lixiviante.....	70
TABELA 16 - pH da polpa nos tempos de lixiviação estabelecidos para os testes utilizando bicarbonato de sódio como solução lixiviante.....	71
TABELA 18 - Valores de pH da polpa utilizando-se concentrações variadas de citrato de sódio como solução lixiviante.....	77

TABELA 19 - Controle da concentração de carbonato e bicarbonato de sódio durante os ensaios de temperatura.....	81
TABELA 20 - Constituição química das principais espécies químicas detectáveis presentes no licor.....	84
TABELA 21 - Concentração de íons carbonato e urânio remanescentes no licor após tratamento com hidróxido de cálcio.....	88
TABELA 22 - Concentrações de urânio presente na drenagem ácida de mina, no licor e nas soluções geradas após diluição do licor no efluente ácido.....	89

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Sumário das condições operacionais obtidas na literatura referentes a lixiviação alcalina do urânio.....	33
QUADRO 2 - Condições experimentais da literatura para a etapa de precipitação do urânio.....	40

SUMÁRIO

1	Introdução.....	17
2	Objetivos.....	19
2.1	Geral.....	19
2.2	Específicos.....	19
3	Revisão Bibliográfica.....	20
3.1	Urânio.....	20
3.2	Ocorrência e reservas brasileiras.....	21
3.3	O Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas.....	22
3.3.1	Reações químicas envolvidas no processo de produção de drenagem ácida de mina e na geração da lama alcalina.....	25
3.3.1.1	Drenagem ácida de mina.....	25
3.3.1.2	Geração da lama alcalina.....	26
3.4	Lixiviação.....	27
3.4.1	Princípios químicos do processo de lixiviação alcalina.....	34
3.5	Precipitação.....	37
3.6	Processo de troca iônica.....	41
4	Metodologia.....	43
4.1	Coleta e preparo da amostra.....	43
4.2	Caracterização das fases cristalinas e química da amostra.....	43
4.2.1	Identificação das fases cristalinas.....	43
4.2.2	Análises químicas.....	44
4.2.2.1	pH.....	44
4.2.2.2	Análise qualitativa das espécies químicas.....	44
4.2.2.3	Análise quantitativa do urânio.....	44
4.3	Ensaio de lixiviação.....	45
4.3.1	Porcentagem de sólidos.....	46
4.3.2	Agentes lixiviantes.....	47
4.3.2.1	Carbonato de sódio variável e bicarbonato de sódio fixo.....	47
4.3.2.2	Bicarbonato de sódio variável e carbonato de sódio fixo.....	47
4.3.2.3	Carbonato de sódio puro.....	49
4.3.2.4	Bicarbonato de sódio puro.....	49
4.3.2.5	Carbonato de amônio e citrato de sódio puros.....	50
4.3.3	Agente oxidante	50
4.3.4	Temperatura.....	51
4.4	Recuperação do urânio do licor da lixiviação.....	52
4.4.1	Precipitação do urânio com hidróxido de sódio.....	52
4.4.2	Concentração do urânio por meio de resinas de troca iônica.....	53
4.4.2.1	Resinas utilizadas.....	53
4.4.2.2	Retirada do excesso de íons carbonato para realização dos ensaios com resinas.....	54
4.4.2.3	Ensaio com resinas de troca iônica	54
5	Resultados e discussão.....	56
5.1	Caracterização química e determinação das fases cristalinas.....	56
5.1.1	Análise química.....	56
5.1.2	Determinação das fases cristalinas.....	57
5.2	Ensaio de lixiviação alcalina.....	58
5.2.1	pH da polpa.....	59
5.2.2	Efeito da porcentagem de sólidos.....	59

5.2.3 Seleção dos agentes lixiviantes.....	60
5.2.3.1 Efeito da concentração de carbonato de sódio mantendo fixa a concentração de bicarbonato de sódio.....	60
5.2.3.2 Efeito da concentração do bicarbonato de sódio mantendo-se a concentração da solução de carbonato de sódio fixa.....	64
5.2.3.3 Efeito da concentração de carbonato de sódio.....	69
5.2.3.4 Efeito da concentração de bicarbonato de sódio.....	70
5.2.3.5 Efeito da concentração de carbonato de amônio.....	72
5.2.3.6 Efeito da concentração de citrato de sódio.....	74
5.2.4 Efeito do oxidante.....	77
5.2.5 Influência do tempo e da temperatura.....	79
5.3 Estudo da recuperação do urânio do licor da lixiviação.....	84
5.3.1 Precipitação do urânio como diuranato de sódio.....	84
5.3.2 Resina de troca iônica	85
5.3.2.1 Aquecimento do licor.....	87
5.3.2.2 Adição de hidróxido de cálcio.....	87
5.3.3 Isotermas de troca iônica	88
6 Conclusões.....	91
7 Algumas sugestões para trabalhos futuros.....	93
8 Referência bibliográfica.....	94
Anexos.....	101

1 INTRODUÇÃO

A mineração caracteriza-se por ser uma atividade econômica finita que opera numa determinada região com o objetivo de extrair bens minerais da crosta terrestre. Essa atividade engloba uma série de operações como pesquisa, prospecção, planejamento, estudo de viabilidade do projeto, desenvolvimento do acesso ao depósito que se pretende explorar, exploração do minério em grande escala e recuperação da área afetada pela mineração (NETO, 2005; SILVA, 2007).

O setor mineral encontra-se na base da pirâmide produtiva. Os projetos de mineração apresentam impactos positivos sobre a sociedade na forma da produção de bens e produtos indispensáveis à vida do homem moderno, geração de empregos diretos e indiretos, além de gerar divisas ao país. Entretanto, há impactos negativos diretamente relacionados à atividade como a geração de poeiras, ruídos, vibrações, degradação estética e ambiental. Geralmente, esses impactos negativos continuam a atuar sobre o ambiente após o encerramento das atividades do empreendimento mineiro (NETO, 2005; SILVA, 2007).

Atualmente, já não é mais possível implantar nenhum projeto ou até mesmo discutir qualquer planejamento sem levar em consideração os impactos que a atividade em questão causará no ambiente. Dessa forma, um projeto de mineração obrigatoriamente deverá contemplar o planejamento, a implantação, o monitoramento e a manutenção de medidas de proteção ambiental e social durante toda a vida útil da mina. Além disso, o projeto necessita incluir a implantação de um plano de fechamento do empreendimento mineiro antes da exploração efetiva da mina, sendo que esse plano deve conter a prevenção ou a mitigação do passivo ambiental (FLORES, 2006). Essas medidas contribuem bastante na diminuição de um dos principais impactos ambientais causados pela mineração: a geração da drenagem ácida de mina.

A drenagem ácida de rocha ou drenagem ácida de mina é um dos principais problemas ambientais ligados à extração de minérios contendo sulfetos. Esse fenômeno ocorre quando minerais sulfetados se oxidam por exposição ao oxigênio e água, produzindo ácido sulfúrico e metais dissolvidos. A oxidação dos sulfetos é uma reação natural, normalmente acelerada pela movimentação característica dos processos de lavra e beneficiamento. Atividades como a escavação e o desmonte de rochas alteram significativamente as condições de permeabilidade do ar, facilitando o contato do oxigênio com a superfície do material reativo. O rebaixamento do lençol d'água em minas superficiais e subterrâneas tem efeito semelhante. A oxidação

pode ser catalisada por processos microbiológicos que atuam principalmente em faixas de pH inferiores a 3,5 (RITCHIE, 1994).

O grande impacto ambiental associado aos processos de drenagem ácida está mais relacionado às elevadas concentrações dos metais e ânions dissolvidos do que propriamente ao pH ácido da água. As principais fontes de drenagens ácidas são as minas a céu aberto ou subterrâneas, bacia de rejeitos, pilha de estéril e de estocagem do minério (NÓBREGA, LIMA e LEITE, 2008).

No Brasil um dos locais onde se encontra a drenagem ácida de mina é no Complexo Minerio Industrial do Planalto de Poços de Caldas (CIPC), das Indústrias Nucleares do Brasil (INB). O efluente ácido do CIPC possui pH em torno de 3, teor de urânio próximo a 14 mgL^{-1} e uma vazão média de $157 \text{ m}^3/\text{h}$. Os problemas decorrentes da drenagem ácida de mina são intensificados quando a neutralização deste efluente gera resíduos de significativa toxicidade. Este é o caso do tratamento químico da água ácida da região de Poços de Caldas cujo resíduo, que atualmente encontra-se disposto provisoriamente na cava da mina Osamu Utsumi no CIPC, é rico em vários metais, dentre eles o urânio. O teor de urânio no resíduo atual é de 0,25%. O problema potencial de natureza ambiental no CIPC pode ser classificado como muito grave (SOUZA, 1995).

De acordo com Sanches (2007), estoques de rejeitos podem representar riscos não desprezíveis em minas e instalações industriais associadas. A remediação de áreas degradadas ou contaminadas pela disposição inadequada de rejeitos pode representar um dos maiores itens de passivo ambiental de uma empresa de mineração, que tem responsabilidades legais de zelar pela estabilidade e segurança destes a longo prazo.

Tendo-se em vista a situação descrita acima é apresentado, neste trabalho, um estudo para recuperar o urânio presente no precipitado oriundo do processo de neutralização da drenagem ácida de mina. Para tal, foi avaliada a utilização de técnicas hidrometalúrgicas como lixiviação alcalina, troca iônica e precipitação. O estudo é parte de um projeto maior que servirá também como suporte para o descomissionamento da mina que está em fase de implementação.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Aproveitar o passivo ambiental da mina Osamu Utsumi gerado na etapa de tratamento da drenagem ácida de mina, classificado como não inerte, em fonte de matéria prima. Como o teor de urânio neste passivo é similar ao encontrado nos minérios brasileiros, podemos considerá-lo como uma fonte de urânio.

2.2 Específicos

- Estudar a recuperação do urânio presente no precipitado gerado na CIPC através do desenvolvimento de um processo de lixiviação específico.
- Avaliar a possibilidade de se empregar os processos de precipitação e/ou troca iônica para concentrar o urânio do licor produzido na etapa de lixiviação.
- Fornecer subsídios para o descomissionamento da mina no que diz respeito ao precipitado estocado na cava.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Urânio

O urânio é um elemento químico de símbolo **U**, possui massa atômica igual a 238 u.m.a e apresenta número atômico 92, sendo considerado um dos elementos de ocorrência natural mais densos. Está localizado na coluna 3B da tabela periódica, fazendo parte dos actinídeos. Apresenta os estados de oxidação +2, +3, +4, +5 e +6, normalmente representados por UO , U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ e UO_2^{2+} , respectivamente. Destes os que estão presentes em maior abundância na natureza são o tetra e o hexavalente. Os estados de oxidação +3 e +5 são instáveis. O urânio tetravalente (U^{4+}) é estável, porém é facilmente oxidado pelo oxigênio do ar. A solução com íons uranila (UO_2^{2+}) é a mais estável das soluções de urânio. Os íons com os dois menores estados de oxidação são agentes redutores. O metal é capaz de reagir tanto com soluções diluídas de ácidos quanto com soluções alcalinas. No caso do ataque ácido há a formação de sais como, por exemplo, o nitrato de uranila ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$). Já a reação com álcalis produz os uranatos, sendo o diuranato de sódio ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) um dos exemplos (HABASHI, 1997; OHLWEILER, 1973).

Descoberto em 1789, pelo alemão Martin Heinrich Klaproth, foi o primeiro elemento onde se descobriu a propriedade da radioatividade em 1896 por Becquerel. Trata-se de um elemento químico instável e todos os seus isótopos são radioativos, sendo o mais abundante o ^{238}U (99,27%). Os isótopos naturais do urânio (^{238}U , ^{235}U e ^{234}U) são emissores α e β (OHLWEILER, 1973).

A aplicação mais usual do urânio é como fonte energética. Trata-se do mais importante combustível nuclear, usado em reatores para produção de energia elétrica e outros fins. Para isso utilizam-se apenas três isótopos do elemento (^{238}U , ^{235}U , e ^{234}U), com mecanismos de reação ligeiramente diferentes, sendo o ^{235}U o mais utilizado. Na produção de energia nuclear há uma reação de fissão auto-sustentada, que ocorre em um reator, normalmente imerso num tanque com uma substância moderadora e refrigerante. O vapor de água produzido pelo calor gerado no reator passa por turbinas que acionam geradores, para assim produzir energia elétrica (INB, 2001).

3.2 Ocorrência e reservas brasileiras

O urânio é um metal importante encontrado em rochas sedimentares. Ocorre na natureza principalmente sob a forma de óxidos (TAB. 1). Alguns exemplos são a uraninita (uranato complexo de urânio e chumbo, e que pode conter lantânio, tório, ítrio; também chamada pichblenda), a carnotita (uranovanadato de potássio e sódio), a autunita (fosfato de urânio e cálcio hidratado), a torbernita (fosfato de urânio e cobre hidratado), a bequerelita (dióxido de urânio hidratado), dentre outros. O minério de urânio mais comum e de principal importância é a uraninita, composta por uma mistura de UO_2 com UO_3 (HABASHI, 1993; MERRIT, 1971).

TABELA 1
Principais óxidos de urânio

Nome	Composição
Uraninita	$(U^{+4}_{1-x}, U^{+6}_x)O_{2+x}$
Carnotita	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O$
Autunita	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10-12H_2O$
Torbernita	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Bequerelita	$7UO_2 \cdot 11H_2O$

Fonte: MERRIT, 1971.

O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de urânio, o que permite o suprimento das necessidades internas a longo prazo e a disponibilização do excedente para o mercado externo. Segundo dados oficiais da INB, em 2001 o país registrou a sexta posição no ranking mundial de reservas geológicas de urânio, registrando cerca de 309.000 toneladas de U_3O_8 nos estados da Bahia, Ceará, Minas Gerais e Paraná, entre outras ocorrências. Segundo esta empresa, apenas 25% do território nacional foi objeto de prospecção, e as duas principais delas são a de Caetité (Bahia), e Santa Quitéria (Ceará). O País possui também ocorrências uraníferas como aqueles encontrados nos depósitos de Pitinga (Amazonas) e na área de Carajás (Pará) com um potencial adicional estimado de 150.000 toneladas (INB, 2001).

3.3 O Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas

O CIPC, atualmente Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) INB/Caldas, foi a primeira instalação no país que produziu concentrado de urânio sob a forma de diuranato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, através da lavra e processamento físico-químico do minério de urânio.

A Unidade de Tratamento de Minérios está localizada no município de Caldas na região centro sul do planalto de Poços de Caldas, no sudoeste do estado de Minas Gerais e ocupa uma área de aproximadamente 15 Km² (FILHO et. al., 2009).

A ocorrência de urânio no Planalto de Poços de Caldas foi detectada em 1948, mas só em 1964 apareceram os primeiros trabalhos de prospecção e investigação geológica. As atividades de operação comercial foram iniciadas em 1982 e em 1995 o processo de lavra e beneficiamento do minério de urânio foram encerrados (FLORES, 2006).

Com a paralisação das atividades mineiras devido a fatores econômicos como a redução do preço do urânio, juntamente com a descoberta da jazida de Caetité (BA), a mina encontra-se em fase de descomissionamento. O processo de descomissionamento buscará uma solução definitiva para o principal problema ambiental que a INB Caldas vem enfrentando durante esses anos: a drenagem ácida de mina (BIFANO, 2002; FERNANDES, 1998; NÓBREGA, LIMA e LEITE, 2008).

Dentre os dezesseis sítios de disposição existentes na UTM apenas dois denominados Bota Fora 4 (BF-4) e Bota Fora 8 (BF-8) são responsáveis pela geração de drenagem ácida de mina. Esses bota foras são constituídos de minério sulfetados com baixo teor de urânio (CIPRIANI, 2002; FLORES, 2006; NOBREGA, LIMA e LEITE et. al., 2008). A FIG. 1 ilustra esses dois principais bota-foras.



FIGURA 1 – Principais bota-foras gerados na INB – Unidade de Caldas. À direita BF-8 e à esquerda, BF-4.

Fonte: GONÇALVES, 2006.

Estes materiais ricos em sulfetos de ferro, notadamente a pirita (FeS_2), estão expostos ao contato permanente com o oxigênio, bactérias do tipo *Acidithio ferroxidans* e à ação das águas de infiltração. Essa exposição desencadeia o processo de drenagem ácida de mina que surge na base das pilhas ou em pontos relativamente distante delas. As águas ácidas são permanentemente bombeadas para as instalações de tratamento do efluente, como mostrado na FIG. 2.



FIGURA 2 – Efluente ácido na cava da mina à esquerda; à direita, vista geral da instalação de tratamento ativo da água ácida gerada no complexo.

Fonte: GONÇALVES, 2006.

O sistema de tratamento ativo do efluente ácido gerado baseia-se na elevação do pH da água adicionando-se produtos químicos alcalinos, que neste caso consiste na neutralização pelo hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) comumente conhecido como cal hidratada. Este tratamento consome uma quantidade de cal hidratada da ordem de $1,40 \text{ Kg cal/m}^3$ de água (FERNANDES, 1998). Nóbrega, Lima e Leite (2008) relatam em seus trabalhos que no ano de 2005 tratou-se um volume total de $2,1 \times 10^6 \text{ m}^3$ de água consumindo-se $2,9 \times 10^3$ toneladas de cal hidratada.

O resultado final do tratamento é a liberação de uma água com pH entre 10 e 11 que retorna ao ambiente, e a geração de um resíduo sólido designado lama alcalina. A FIG. 3 mostra uma canaleta de água tratada com pH de aproximadamente 10,5 e a lama alcalina gerada no processo.



FIGURA 3 - Canaleta com água tratada a esquerda; à direita, precipitado (lama alcalina) gerado no processo de tratamento da drenagem ácida.

Quanto ao precipitado gerado, o procedimento atual para a estocagem consiste na sua disposição na cava da mina (FIG. 4), fator que tem causado sobrecarga de poluentes químicos e radioativos em um local que não foi projetado para receber esse volume de resíduo (NASCIMENTO, FILHO e TEIXEIRA, 2004; SOUZA, 1995).

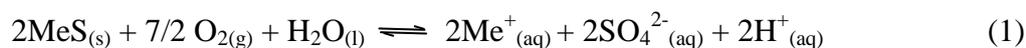


FIGURA 4 - À esquerda, vista do precipitado. À direita vista do precipitado e ao fundo o lago da cava.

3.3.1 Reações químicas envolvidas no processo de produção de drenagem ácida de mina e na geração da lama alcalina

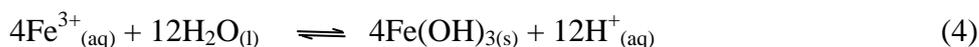
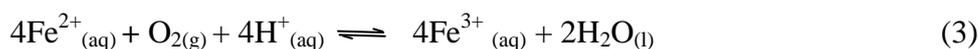
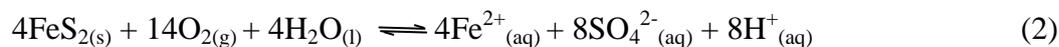
3.3.1.1 Drenagem ácida de mina

As reações químicas que explicam a oxidação dos sulfetos e a produção de ácido in situ são representadas genericamente pela Equação 1.



onde Me está representando cátions metálicos como cobre, ferro, etc.

No caso da drenagem ácida de mina formada na UTM, onde o principal mineral sulfetado é a pirita (FeS_2), as reações de oxidação e hidrólise podem ser escritas da seguinte forma:



A Equação 2 apresenta a oxidação da pirita utilizando-se o oxigênio como agente oxidante. O íon ferroso gerado nessa reação é oxidado ao estado férrico (Equação 3) que por sua vez se hidrolisa gerando mais acidez, como apresentado na Equação 4. As bactérias normalmente catalisam a reação de oxidação representada na Equação 3. A Equação 5 representa a reação global de todo o processo de oxidação do dissulfeto de ferro.

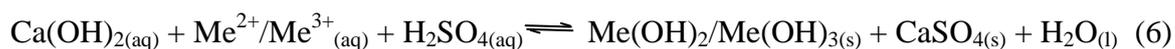
Devido ao caráter fortemente ácido, o efluente gerado contém íons dissolvidos em composições e concentrações que dependem de condições geológicas específicas. As várias combinações de acidez e íons metálicos fazem com que cada efluente de mineração produzido seja único.

3.3.1.2 Geração da lama alcalina

De forma geral, o processo de geração de lamas alcalinas pode ser resumido por uma operação de tratamento do efluente líquido que é submetido à precipitação com um agente alcalino tal como cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), cal virgem (CaO), soda cáustica (NaOH), barrilha (Na_2CO_3), calcário (CaCO_3) ou amônia (NH_3). O agente alcalino condiciona o pH do efluente que se quer tratar a um valor tal que o metal que se pretende precipitar apresente solubilidade mínima (POSSA e SANTOS, 2003).

Como mencionado anteriormente, o agente alcalino empregado na estação de tratamento da UTM é a cal hidratada. Tem-se duas principais desvantagens do uso dessa tecnologia: a produção de grandes quantidades de lama, que por lei deve ser disposta de maneira adequada, e a necessidade de grande quantidade de material alcalino para manter o pH acima de 6,5. Quando os metais solubilizados estão presentes na drenagem ácida em quantidade tal que seja viável sua recuperação, a lama alcalina pode representar uma importante fonte econômica (FUNGARO e IZIDORO, 2006).

No processo de neutralização com o hidróxido de cálcio, o ácido é neutralizado e os íons metálicos tais como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} e Pb^{2+} são precipitados sob a forma de hidróxidos metálicos. A principal reação envolvida nesse processo pode ser representada genericamente pela Equação 6 (LUZ et. al. 2002): A Equação 7 representa a precipitação do urânio sob a forma de diuranato de cálcio em presença da cal.



A lama gerada na usina de Poços de Caldas contém geralmente uma mistura de hidróxidos, gesso e, eventualmente, outros sulfatos. Não há, até a presente data, qualquer sistema implementado para o tratamento desses rejeitos que foram classificados por Gonçalves (2009) como Classe II – não perigosos e não inerte de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004 ANEXO F. Segundo o mesmo autor, o principal parâmetro que confere essa classificação à lama é a alta concentração de íons fluoreto (F^-) e sulfato (SO_4^{2-}), sendo os valores médios de $5,60 \text{ mgL}^{-1}$ para o F^- e 5051 mgL^{-1} para o SO_4^{2-} , enquanto a norma ABNT NBR 10004:2004 ANEXO G estabelece limites máximos de $1,5 \text{ mgL}^{-1}$ para o F^- e de 250 mgL^{-1} para o SO_4^{2-} . Contudo, essas lamas representam potenciais matérias primas, por conterem elementos em concentrações que justificam economicamente a sua recuperação, como é o caso do urânio.

3.4 Lixiviação

Aplica-se o termo lixiviação ao processo de dissolução e extração de um metal contido num recurso primário ou secundário através do uso de uma solução aquosa do agente lixiviante, sendo, pois, empregado com o objetivo de separação. Em alguns casos, a lixiviação também é usada para a remoção de impurezas. Quando realizada com este propósito, o processo é chamado de lixiviação inversa, ou beneficiamento hidrometalúrgico (CIMINELLI, 2002).

A lixiviação do urânio de seus minérios é normalmente realizada através de extrações ácidas ou básicas. São empregados ácidos minerais nas extrações ácidas, principalmente o sulfúrico, nítrico ou clorídrico, estando sozinhos ou acompanhados com agentes oxidantes adequados. Essa mistura pode solubilizar a maioria dos metais presentes no minério, o que torna a rota menos seletiva. A lixiviação com agentes alcalinos tem também uma posição muito importante na extração do urânio. Os reagentes mais empregados nessa metodologia são os carbonatos de metais alcalinos e de amônio e hidróxidos de cálcio e sódio. Comparado com o sistema ácido, a lixiviação em meio básico é, especialmente, adequada aos corpos minerais contendo uma grande proporção de constituintes consumidores de ácido, como os calcínicos e os magnesianos (GAVRILESCU, PAVEL e CRETESCU, 2009; MERRIT, 1971).

Outro ponto favorável para a utilização da lixiviação alcalina é a separação eficiente do urânio do material a ser tratado, pois muitos metais são praticamente insolúveis em faixa de pH básica. Essa seletividade leva a produção de um lixiviado constituído praticamente por

urânio, fator que permite a precipitação do metal diretamente da solução lixiviada, eliminando-se qualquer etapa preliminar de purificação do licor (MERRIT, 1971). Entretanto, há poucas referências sobre empresas de mineração que empregam a lixiviação alcalina. Segundo Francis et. al. (1993) esse fato ocorre, principalmente, devido à baixa cinética da reação relacionada com a rota alcalina.

A lixiviação ácida dos minérios de urânio é a rota mais abordada pela literatura que reporta eficiência de extração da ordem de 98% de urânio em tempos excessivamente menores de processo quando comparados com a extração alcalina. Entretanto, quando usadas para o processo de descontaminação de solos, o baixo valor pH atingido pelo processo pode reagir com a maior parte dos minerais da matriz destes, inclusive a parte quimicamente ativa. A literatura mostra categoricamente que dissoluções utilizando-se soluções extratoras combinadas de carbonato/bicarbonato tem sido a técnica mais bem sucedida na descontaminação de solos por urânio, sem destruição da matriz sólida.

Phillips, Landa e Lovley (1995), por exemplo, comparam a eficiência na remoção de urânio em solos contaminados, num experimento em escala de laboratório, usando bicarbonato de sódio e ácido nítrico como soluções extratoras. Os resultados obtidos mostraram-se equivalentes, porém o processo foi mais rápido empregando-se solução de ácido nítrico. Com apenas 4 horas de lixiviação ácida, houve extrações com intervalo de 84 a 100% do metal. Em contrapartida o processo alcalino levou 72 horas para recuperar 94% de urânio. Porém, como a extração por meio de bicarbonato de sódio não promoveu alterações significativas na matriz do solo, os autores recomendam a rota alcalina como sendo a mais adequada para ser aplicada no material estudado.

Mason et. al. (1997) em seus trabalhos sobre a melhor maneira de separar e imobilizar o urânio solúvel de solos da região de Fernald (Ohio) contaminados com radionuclídeos, utilizaram a técnica *ex situ* para a descontaminação do material, empregando-se solução de bicarbonato de sódio a $0,50 \text{ molL}^{-1}$ para promover a separação química. A operação foi realizada por um período total de 60 dias obtendo-se após 18 dias de processo uma recuperação de 67%. A extração máxima alcançada pelos autores foi de 98% com os 60 dias de lixiviação. O fluído alcalino obtido após o processo foi encaminhado para colunas de troca iônica com a finalidade de concentrar o metal.

Francis, Timpson e Wilson (1999) avaliaram a performance de soluções de ácido cítrico, soluções de carbonato, bicarbonato e soluções constituídas pela mistura dos dois últimos reagentes buscando maiores eficiências na remoção de urânio dos solos de Fernald

(Ohio). Foram avaliadas, além da concentração dos agentes lixiviantes, outras variáveis como temperatura, tempo, pH e efeito do oxidante. Os autores preconizaram que para se extrair até 90% do metal, num solo com teor de urânio variando de 150 a 550 $\mu\text{g g}^{-1}$, deve-se utilizar solução extratora a 0,10 mol L^{-1} de carbonato e 0,50 mol L^{-1} de bicarbonato de sódio, pH 9,7, temperatura de 40°C, tempo de 23 horas empregando-se permanganato de potássio (KMnO_4) como agente oxidante.

Trabalhos como o de Choy, Korfiatis e Meng (2006) e o de Francis, Timpson e Wilson (1999) também avaliaram o desempenho do ácido cítrico comparado ao poder complexante dos íons carbonato para extração de urânio de solos contaminados. Ambos os trabalhos chegaram à conclusão de que os dois complexantes testados foram eficientes na remoção do metal. Porém, Francis e seus colaboradores (1999) aconselham o uso da solução de carbonato porque, além de poder ser reciclada, não gera resíduos orgânicos que podem vir a contaminar os cursos d'água - como é o caso do citrato. A importância do citrato na mobilidade do urânio no solo também é destacada por outros autores (KANTAR E HONEYMAN, 2006; SCHMIDT, 2003).

Além da seleção dos melhores agentes extratores há outras variáveis que devem ser consideradas num processo de lixiviação, dentre as quais estão: tempo de extração, agitação, temperatura, estado de oxidação e pH.

O tempo de extração é um parâmetro que depende das condições experimentais como, por exemplo, pressão e temperatura. Reportam-se na literatura tempos que podem variar de 1 hora, utilizando-se autoclave como suporte experimental até anos, como é o caso da lixiviação in situ de muitas pilhas de rejeito (MASON et. al., 2007; SHATALOV, 2006). Já a importância da agitação no processo de lixiviação é a garantia de que a solução extratora ficará em contato com todas as partículas do material a ser lixiviado. Entretanto, a velocidade de agitação pode influenciar de forma negativa no processo, pois uma alta velocidade pode acarretar em perdas por evaporação de certos solventes, uma vez que o trabalho mecânico exercido para executar a rotação gera calor.

Quanto à temperatura, muitas vezes uma elevação no seu valor representa um aumento na velocidade da reação. A influência da temperatura na velocidade da reação nos dá uma informação valiosa sobre como gerenciar outras variáveis. Entretanto, assim como na agitação, a temperatura é um parâmetro que pode levar a perda dos agentes lixiviantes seja por decomposição ou evaporação. Esse fato pode levar um resultado insatisfatório.

Todavia, pode haver casos em que um aumento na temperatura não afeta de forma significativa a taxa de extração do metal como mostrado por Francis et. al. (1993). Durante a extração de urânio de solos contaminados por meio de lixiviação alcalina esses autores mostram que, embora um aumento gradativo na taxa de recuperação fosse percebido elevando-se a temperatura de 22 para 40°C, nenhum acréscimo foi observado no intervalo de 40 a 60°C.

Cita-se também a importância da temperatura na proposição de mecanismos de reação para a etapa de oxidação do urânio. Pablo et. al. (1999) e Zhang et. al. (2001) preconizam que elevando-se a temperatura há uma melhoria na velocidade de extração do metal. Esse fato acontece devido a capacidade que o ligante, representado pelo íon bicarbonato (HCO_3^-), tem de reagir diretamente com o UO_2 .O formado como espécie intermediária na etapa de oxidação.

O estado de oxidação é outro fator de fundamental importância. O urânio ocorre na natureza principalmente em sua forma reduzida (tetraivalente) ou na forma oxidada (hexavalente) ou ainda pode estar presente numa mistura de ambos os estados de oxidação. O urânio tetraivalente é praticamente insolúvel. Para se obter uma boa extração do metal é necessário oxidá-lo ao estado hexavalente que é a sua forma mais estável. A etapa de oxidação é considerada lenta no processo de lixiviação (MERRIT, 1971).

A literatura contempla vários trabalhos que citam a importância da oxidação na recuperação do urânio. Como agentes oxidantes mais utilizados Venter e Boylett (2009), em suas revisões sobre avaliação dos oxidantes utilizados no processo de lixiviação ácida, citam o dióxido de manganês (MnO_2), clorato de sódio (NaClO_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), íon férrico (Fe^{3+}), oxigênio e o dióxido de enxofre misturado com oxigênio. Dentre estes os mais empregados na lixiviação alcalina são o oxigênio e o peróxido de hidrogênio. Microorganismos também têm sido amplamente utilizados e são considerados uma via promissora (DWIVEDY e MATHUR, 1995)

Roshani e Mirjalili (2009), em estudos sobre a recuperação de urânio e eliminação arsênio de minérios de carbonato/silicato contendo cerca de $64 \mu\text{g.g}^{-1}$ de urânio, empregaram íons Fe^{3+} como oxidante, por 6 horas de extração, a 80°C numa lixiviação empregando o cloreto férrico como oxidante e agente lixivante. Nessas condições os autores alcançaram 92% de extração do urânio. El-Nadi, Daoud e Aly (2005) utilizando amostras de monazitas em seus trabalhos sobre modificação na rota alcalina de separação do urânio de monazitas, obteve 97% de recuperação empregando-se peróxido de hidrogênio como oxidante. Morais,

Gomiero e Filho (2007) conseguiram recuperações maiores que 93% trabalhando com minério de urânio da região de Caetité (BA) utilizando-se clorato de sódio como agente oxidante a uma temperatura de 30°C na rota ácida.

Shlewit e Alibrahin (2008) reportam um aumento de 30 para 60% de extração de urânio em rochas fosfatadas, em ensaios na presença de peróxido de hidrogênio durante, a lixiviação alcalina aplicando-se o carbonato como agente complexante. O objetivo do estudo dos autores foi buscar uma forma de retirar todo o urânio presente em rochas fosfatadas para evitar contaminação dos solos pelo metal quando as rochas fossem empregadas como matéria prima para fabricação de fertilizantes.

Choy, Korfiatis e Meng (2006) também citam um aumento de 20% de extração no processo de descontaminação de solos com teores de 1560 a 5171 μgg^{-1} de urânio. De forma semelhante ao trabalho citado anteriormente, utilizou-se peróxido de hidrogênio como oxidante na rota alcalina.

Com relação ao pH, o maior problema dessa variável é devido a competição entre a complexação do metal e as reações de hidrólise com formação de várias espécies de uranatos, as quais dependem do reagente utilizado para a extração do urânio.

Nos complexos formados com o íon uranilo, o íon carbonato possui duas posições de coordenação formando um anel de quatro membros com o UO_2^{2+} , como pode ser observado na FIG. 5.



FIGURA 5 – Estrutura do complexo aniônico tricarbonatouranilato (VI), $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$

Segundo Chernyaev (1966) um abaixamento no valor do pH, normalmente na faixa de 6,5 a 9,2, é crítico para a estabilidade desse complexo, pois ele é rapidamente hidrolisado o que leva a formação de hidroxicarbonatos de urânio, sendo que algumas espécies são insolúveis. Cinnéide, Scanlan e Hynes (1975) afirmam que mesmo com a diminuição do pH até 9 é possível subsistir o tricarbonatouranilato (VI). Algumas das possíveis espécies

solúveis pode ser observada através da FIG. 6, que apresenta um diagrama de distribuição das espécies de urânio em função do pH.

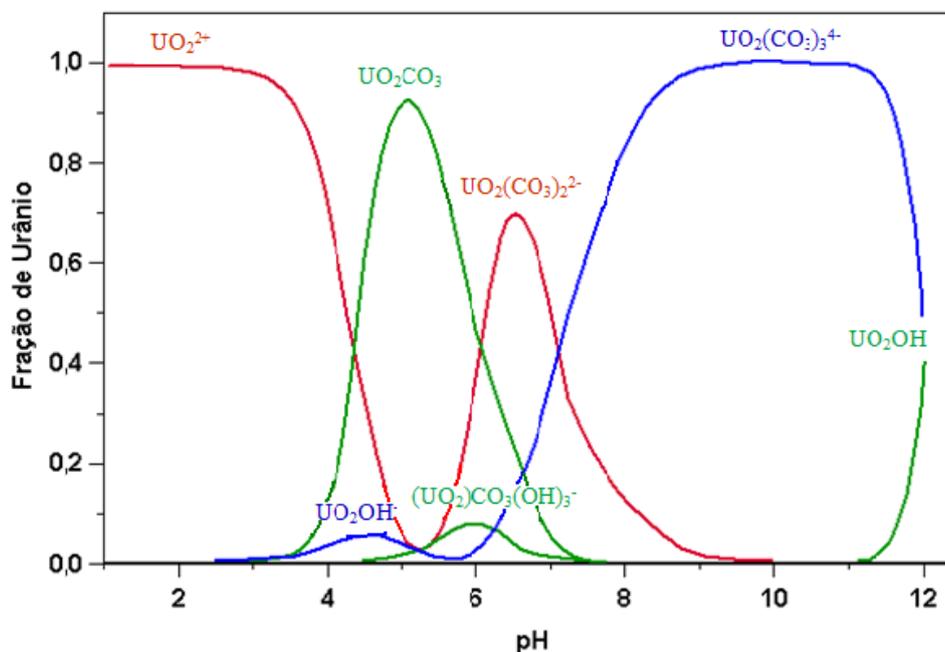


FIGURA 6 – Distribuição das espécies de urânio em função do pH
Fonte: GAVRILESCU, PAVEL e CRETESCU, 2009.

É mencionado pela literatura que a formação dos uranatos insolúveis acontecem em valores de pH acima de 10,5. Nessa faixa de pH verifica-se através da FIG.6 um decréscimo na fração do complexo aniônico tricarbonatouranilato (VI) em solução. (GALKIN et. al., 1964; GRENTHE, 2004; MERRIT, 1971).

As condições de processo obtidas na revisão bibliográfica referentes à lixiviação do urânio estão sumarizadas no QUADRO 1.

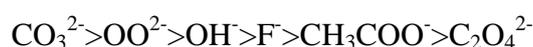
QUADRO 1 - Sumário das condições operacionais obtidas na literatura referentes à lixiviação alcalina do urânio

Autor	Material	$\Delta[\text{NaHCO}_3]$	$\Delta[\text{Na}_2\text{CO}_3]$	Outro reagente	Oxidante	ΔpH	T°C	Tempo (h)	% Sólidos	% Extração
Shlewit e Alibrahim, 2008.	Rochas fosfáticas	0,05- 0,25 M	0,25-1,0 M	-	H ₂ O ₂	< 10,5	60-70	0-8	17	NI
Mason et. al., 2007.	Solo contaminado	0,5 M	NI	-	-	8,4	20	0-130	17	20-94
Kantar e Honeyman, 2006.	Solo contaminado	-	0,1 M	Acido cítrico	Fe ³⁺	-	-	-	-	98
Choy et. al., 2006.	Solo contaminado	0,01 – 0,5 M	NI	Ácido cítrico 0,01 – 0,1 M	H ₂ O ₂	8,0 – 8,3 2,3 – 3,2	NI	0-150	5	50 - 78
Zhow e Gu, 2005.	Solo contaminado	0,03-1,0 M	0,03 M	-	-	8,2 – 10,4	25	0-170	8	54,7 - 96,5
El Nadi et. al., 2005	Areia Monazítica	NI	1,0 M	-	H ₂ O ₂	NI	NI	NI	17	17 – 82
Aly e Abdel-Rehim, 2002.	Areia Monazítica	-	-	(NH ₄) ₂ CO ₃ e (NH ₄)HCO ₃ 3-40%	-	5,8-6,0	70-225	0,5-10	25	18,4 - 94,7
Garvov et. al., 2003.	Lama sintetizada	NI	0,5 M	-	-	9,0	25	NI	NI	82 - 89
Pablo et. al., 1999.	UO ₂ sintetizado	10 ⁻⁴ - 0,05 M	NI	-	Ar	7,5- 8,5	10 - 60	NI	NI	NI
Francis et. al., 1998.	Solo contaminado	0,1 – 0,5 M	0,068 - 0,45 M	Citrato 0,10 - 0,25 M	KMnO ₄	8 – 10,0 5 - 9	22 - 60	2 - 23	10 - 33	38 - 90
Abdelouas et.al., 1998.	Água contaminada	2,5x 10 ⁻³ - 7,0 x 10 ⁻³ M	NI	NI	-	6,46 – 7,3	20 - 24	NI	-	5 - 100
Mason et. al., 1997.	Solo contaminado	0,1 - 0,5 M	0,1 - 0,5 M	NI	H ₂ O ₂	8,3 – 10,3	25 - 65	0 - 240	NI	75 - 90
Buck et. al., 1996.	Solo contaminado			NI	H ₂ O ₂ KMnO ₄	NI	NI	NI	NI	> 80
Phillips et. al., 1995.	Solo contaminado	0,1 M	NI	HNO ₃	NI	8,4	2	0 - 130	17	20 - 94
Francis et. al., 1993.	Solo contaminado	0,1 - 0,5 M	0,1 - 0,5 M	NI	H ₂ O ₂ KMnO ₄	8 - 10	22 - 60	2 - 23	10	70 - 90
Cipriani, 1977.	Solução de U e outros metais	NI	0,5- 1,0 M	NI	NI	8 - 12	25	NI	NI	NI
Scanlan, 1977.	U ₃ O ₈ sintetizado	6 x 10 ⁻³ - 0,15 M	0,03- 0,15 M	NI	-	6,2 - 9,0	25	NI	NI	NI
Cinnéide et. al., 1975.	U ₃ O ₈ sintetizado	0,01 – 0,1 M	NI	NI	NI	9,0	25	NI	NI	NI
Merrit, 1971	Minério de urânio	0,12 - 0,57 M	0,50 - 0,60 M	(NH ₄) ₂ CO ₃ (NH ₄)HCO ₃ 1,04 - 1,26 M	O ₂ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂ , etc.	9,0 - 10,5	120	4 - 20 (autoclave)	50 – 60	> 80

NI: valores não informados.

3.4.1 Princípios químicos do processo de lixiviação alcalina

A dissolução do urânio em soluções alcalinas, assim como em soluções ácidas, acontece devido a enorme facilidade que o metal apresenta em formar complexos com vários ânions, dentre os quais, carbonato, hidroxila, fluoreto, acetato e oxalato. Dos possíveis complexos formados com esses ânions os mais estáveis são os derivados do íon carbonato, os quais podem ser obtidos a partir de qualquer solução que contenha o íon uranila (UO_2^{2+}), pois o carbonato ocupa um dos primeiros lugares na série de substituição dos seguintes ligantes (CHERNYAEV, 1966):



Além da alta constante de estabilidade dos complexos de urânio com o íon carbonato, esse apresenta algumas vantagens em relação aos outros ânions como fácil aquisição, preço baixo e elevada pureza. Os possíveis complexos formados pelo urânio em presença de carbonato e suas respectivas constantes de formação, K_f , podem ser observadas através da TAB. 2 (GRENTHE et. al., 2004)

TABELA 2

Constante de formação de alguns complexos de urânio

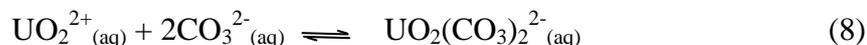
Espécie	Log K_f
UO_2CO_3	9,680
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16,94
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21,60
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	-12,71

Fonte: GRENTHE et. al., 2004.

A formação de cada uma dessas espécies depende, dentre outros fatores, da concentração de íons carbonato no sistema. Como pode ser observado, pelos valores de K_f , a formação do complexo aniônico tricarbonatouranilato (VI) é termodinamicamente favorável.

Cinnéide, Scanlan e Hynes (1975) confirmaram a grandeza da constante de formação desse complexo em seus trabalhos cujo objetivo foi estabelecer a constante de estabilidade do complexo aniônico $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ no equilíbrio de um sistema carbonato-uranilo. Para tal, os autores empregaram solução padrão de nitrato de urânio (VI) para obtenção de uma solução final com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de

UO_2^{2+} . A solução complexante constou de uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio em concentrações que variaram de 0,01 a 0,10 molL⁻¹. Os autores constataram que o equilíbrio entre as espécies di e tri-carbonatouranilato (VI), representada nas equações 8 e 9, só deixa de existir quando a relação $\text{CO}_3^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ for igual a 4.



A formação do ânion tricarbonatouranilato (VI), $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, envolve o equilíbrio representado na Equação 10.



o que permite, de forma usual, além da solução de carbonato de sódio, o emprego de soluções de carbonato de potássio ou amônio como agentes lixiviantes. Entretanto, o complexo tricarbonatouranilato de sódio, $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, é o mais solúvel, como pode ser observado através dos dados sobre a solubilidade em água dos complexos exibidos na TAB. 3. Esse é um fator que favorece a utilização desse reagente como agente complexante.

TABELA 3

Solubilidade dos complexos tricarbonato de urânio com os cátions Na^+ , K^+ e NH_4^+

Complexo	Solubilidade em água (gL ⁻¹)	Temperatura (°C)
$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	66	15
$\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	26	25
$(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	23	15

Fonte: CIPRIANI, 1977.

A lixiviação com carbonato de amônio é mais seletiva que a lixiviação com carbonato de sódio, uma vez que a primeira não ataca minerais silicatados nem alumina. Uma aparente desvantagem do carbonato de amônio é a baixa extração obtida de minerais contendo vanádio, particularmente as carnotitas. Vanádio presente em solução diminui a solubilidade do urânio, posto que vanadato de amônio e urânio pode ser formado na solução lixivante (MERRIT, 1971).

Trabalhos utilizando-se carbonato de amônio na separação de tório e urânio de outros lantanídeos têm sido citados e apresentam recuperação de urânio próxima de 95% com aproximadamente 2 horas de processo, a temperaturas próximas de 80°C empregando-se autoclave. A importância deste reagente também é destacada no processo de caracterização de solos durante o processo de extração sequencial (ALY e REHIM, 2002; LEE e MARSH, 1992; GONÇALVES, 2009).

A FIG. 7 mostra um fluxograma típico para a recuperação de urânio a partir de minérios e que pode ser estendida para outros materiais, empregando-se solução de carbonato e bicarbonato de sódio como agentes extratores.

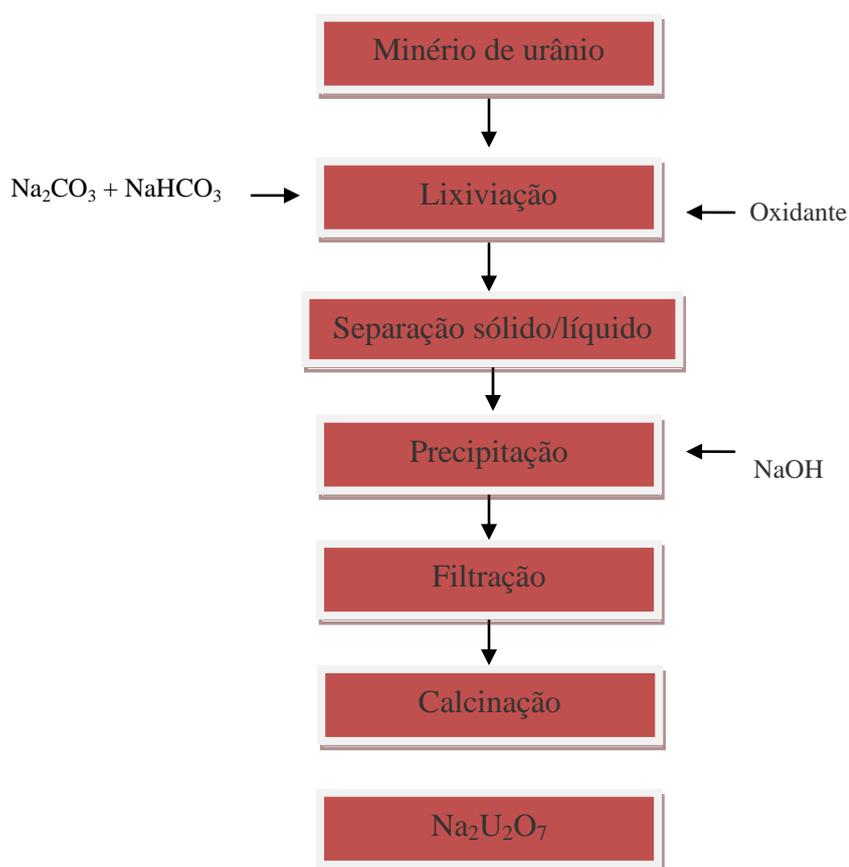
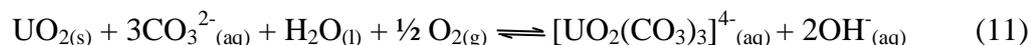


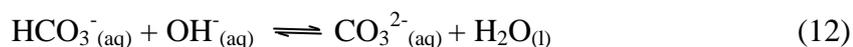
FIGURA 7 – Processo de recuperação de urânio pela técnica de lixiviação alcalina a partir de minérios

O minério após passar por um pré-tratamento onde sua granulometria é reduzida, é misturado a solução lixiviante, que nesse caso está representada por uma solução de carbonato/bicarbonato de sódio, juntamente com um agente oxidante quando está presente no minério o urânio tetravalente. Normalmente, esse processo se dá a altas temperaturas e pressões. Num primeiro estágio, tem-se a formação do ânion

tricarbonatouranilato (VI) de acordo com a reação geral representada pela equação 11 (MERRIT, 1971; HABASHI,1997):



A formação de íons hidroxila durante a lixiviação pode levar a produção de uranatos insolúveis, o que diminui a presença de íons UO_2^{2+} disponíveis em solução. Para reduzir a presença de íons OH^- em solução e evitar a formação indesejável de uranatos, adiciona-se bicarbonato de sódio a mistura lixiviante. A reação está representada pela Equação 12 (MERRIT, 1971; HABASHI,1997).



Como os íons hidroxilas apresentam características básicas mais pronunciadas que os íons hidrogenocarbonato, há uma desprotonação desses em prol das hidroxilas. A protonação dessas leva a formação de água e a desprotonação dos íons hidrogenocarbonato reabastece a solução com íons carbonato.

3.5 Precipitação

Estando o processo de lixiviação definido o próximo passo implica na concentração do urânio partindo-se do licor. Essa etapa pode ser realizada por uma variedade de métodos dentre os quais estão a precipitação química e a troca iônica.

A precipitação pode ser considerada um processo físico-químico no qual os metais e os compostos inorgânicos solúveis são convertidos em sais inorgânicos relativamente insolúveis através da adição de um agente precipitante.

A precipitação química de complexos envolvendo o urânio e diversos agentes precipitantes tem sido exaustivamente estudada, revista e aplicada nos últimos anos (ABRÃO, ARAÚJO e FRANÇA, 1972; HOBBS, 1999; KIMURA, 2003; MERRIT, 1971; MATA, 2002; RAMANAIAH, 1998; RIBEIRO e AFONSO, 2008).

Os principais agentes precipitantes aplicados são os hidróxidos, carbonatos e os peróxidos. A precipitação com carbonatos é uma técnica alternativa à precipitação com hidróxidos para a maioria dos elementos porque as solubilidades dos carbonatos dependem do pH da solução. Uma aparente vantagem do uso de carbonatos é a capacidade que o mesmo possui em promover a precipitação em valores inferiores de

pH aos necessários na precipitação com hidróxidos, além do custo do processo ser, em geral, menos elevado (SILVA, 2006).

O reagente mais citado pela literatura para a precipitação do urânio é o hidróxido de sódio. Além de agir como agente precipitante do metal, o hidróxido de sódio é responsável por neutralizar o excesso de bicarbonato presente no licor (MERRIT, 1971). As reações de precipitação do urânio e remoção do bicarbonato podem ser observadas nas equações 13 e 14, respectivamente.



Ribeiro e Afonso (2008) em estudo detalhado sobre a extração líquido-líquido do urânio após a digestão do colofanito de Itataia (CE) com ácido sulfúrico buscaram maximizar a reextração do metal utilizando-se solução de NH_4OH a 15 molL^{-1} e solução de NaOH a 5 molL^{-1} como agentes precipitantes. Os autores citam que o emprego da solução de hidróxido de sódio apresentou melhores resultados, devido, principalmente, ao pH dessa solução ser muito mais alcalino, fato este que favorece a decomposição do complexo $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Chegou-se a 99% de precipitação do urânio.

Abrão e Araújo (1972) propuseram uma técnica para a precipitação do diuranato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, a partir de soluções de sulfato de urânio utilizando-se NH_3 . As condições otimizadas de precipitação do diuranato constaram, dentre outros parâmetros, de pH 6 e temperatura de precipitação de 60°C .

Singh, Mishra e Vijayalakshmi (2004) em estudo sobre a recuperação de urânio presente em ácido fosfórico por meio de extração por solvente, empregaram solução de NaOH a pH 12 para promover a precipitação do urânio da fase aquosa obtida durante a reextração. Visser (2003) e Hobbs (1999) objetivando desenvolver um procedimento eficaz para precipitação de urânio também utilizaram NaOH como precipitante. O pH das soluções em ambos os estudos mantiveram-se acima de 14. Visser (2003) cita que os resultados obtidos chegaram a 99% de recuperação.

Kimura (2003) também conseguiu 99% de precipitação do ao trabalhar com NaOH e NH_4OH na etapa de precipitação de urânio de um licor com concentração de 1000 mgL^{-1} do metal. O trabalho desse autor consistiu em recuperar urânio de rejeitos inorgânicos através de digestão com ácido nítrico.

Resultados de recuperação maiores que 90% são citados por Merrit (1971). O autor afirma conseguir essa taxa aplicando-se solução de NaOH com concentração próxima a $0,45 \text{ molL}^{-1}$ trabalhando-se a 28°C durante 20 horas.

O resumo das condições de precipitação reportadas pela literatura está presente no QUADRO 2.

QUADRO 2 - Condições experimentais da literatura para a etapa de precipitação do urânio

Autor	Material/Meio lixivante	Agente precipitante	Concentração (molL ⁻¹)	pH da mistura	T (°C)	Tempo (h)	Precipitação (%)
Ribeiro e Afonso, 2008.	Colafanito de Itataia/Sulfúrico [U] = 1830 mgL ⁻¹	NaOH NH ₄ OH	5,0 15,0	> 12 13,8	25	NI	NI > 99,9
Singh, 2004.	Solução H ₃ PO ₄ /Fosfórico	NaOH	NI	> 12	25	4	NI
Kimura, 2003.	Resíduos inorgânicos/Alcalino (NaOH) [U] = 1000 mgL ⁻¹	NaOH NH ₄ OH	NI ≈ 3,6	NI	NI	NI	99,0
Visser, 2003.	Solução UO ₂ (NO ₃) ₂	NaOH	1,25 – 6,0	> 14	25	NI	99,0
Mata, 2002.	Drenagem ácida de mina/Sulfúrico	NaOH	0,1 – 0,5	≈ 13,4	25	NI	NI
Hobbs, 1999.	Solução alcalina de Pu e U	NaOH	1,25	> 14	25	1 - 840	NI
Ramanaiah, 1998.	Material geológico rico em U/Alcalino (NaOH) [U] > 1000 mgL ⁻¹	NaOH	1,0 – 12,5	> 13	25	1	NI
Abrão, Araújo e França, 1972.	Solução UO ₂ SO ₄	NH _{3(g)}	NI	5 - 8	60 - 80	0,25 – 1,5	NI
Merrit, 1971.	Solução UO ₂ SO ₄	NaOH	0, 125 – 0,45	NI	25 - 80	0,3 - 20	> 90,0

NI – dado não informado.

3.6 Processo de troca iônica

A aplicação da troca iônica em processos hidrometalúrgicos oferece muitas vantagens na etapa de concentração de metais. Essa técnica permite a recuperação de íons em soluções muito diluídas e a possibilidade de processar grandes volumes de soluções onde operações de precipitação, extração por solventes ou evaporação não são bem sucedidas (GONÇALVES, 2006).

Troca iônica refere-se ao sistema no qual há transferência de íons específicos, entre uma solução e um material insolúvel quando em contato (VOGEL, 2002).

A Equação 15 apresenta genericamente a reação de equilíbrio que acontece durante o processo de troca iônica.



No equilíbrio representado pela Equação acima R^+ é o íon fixo da matriz insolúvel e A^- e B^- são os íons trocáveis, também conhecidos como contra-íons. O fenômeno de troca iônica requer a manutenção da eletroneutralidade após a reação de troca. Desta forma, os contra-íons devem ser trocados de forma equivalente. Em geral o processo é reversível sendo seletivo na remoção de muitas espécies iônicas dissolvidas.

Existindo um complexo aniônico, dada as condições do meio, o urânio é extraído do licor pela resina aniônica de acordo com o seguinte equilíbrio (Equação 16):



onde R representa a rede polimérica da resina.

As resinas de troca iônica são constituídas, em sua maioria, de copolímeros de estireno com divinilbenzeno (DVB), na forma de partículas esféricas de diâmetro que variam de 300 a 1180 μm . As primeiras resinas totalmente sintéticas foram preparadas em 1935 por meio da condensação polimérica do fenol com formaldeído, empregando-se ácido clorídrico como catalisador. O processo de copolimerização do estireno com o divinilbenzeno, consideradas quimicamente mais resistentes que os polímeros de condensação, foram introduzidas em

1944. Essa resistência é devido ao divinilbenzeno que é empregado como agente de cruzamento de ligações o que confere estabilidade a rede polimérica (MARCUS e KERTZ, 1969).

Dentre as propriedades importantes que as resinas apresentam estão a sua capacidade de troca, intumescimento, seletividade, estabilidade mecânica e solubilidade. A capacidade de troca é, geralmente, expressa em miliequivalentes de íons trocáveis por grama ou mililitro de resina seca ou intumescida (MERRIT, 1971). O intumescimento é o resultado do contato da resina com a solução aquosa porque, tendo a solução interna uma concentração maior que a externa, as forças osmóticas dirigem a água no sentido interior da resina. A quantidade de água absorvida até o estágio de equilíbrio é dependente da concentração da solução externa e também do grau de cruzamento (porcentagem de divinilbenzeno), que quanto menor, maior a capacidade de expansão do grão da resina. Quanto à seletividade, esta pode ser aumentada pela introdução de grupos quelantes na matriz, de modo que os metais possam ser sorvidos de acordo com sua tendência a quelação (ESPINOLA, 1988).

A literatura é vasta no que diz respeito à separação de urânio por troca iônica, principalmente de lixívias minerais. Song et. al. (1999) desenvolveram um esquema de recuperação de soluções a $7,1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de urânio empregando resinas aniônicas. O processo foi focado para soluções contendo íons carbonato em concentração superior a de urânio. A equipe utilizou resina fortemente básica ativada com solução de NaOH e NaCl, sendo esse último empregado como eluente juntamente com soluções de NaNO_3 e HCl. Para uma recuperação satisfatória os autores recomendam que o processo de troca iônica utilizando a solução de estudo ou semelhante seja realizado eliminando-se o excesso de carbonato de forma que o pH esteja numa faixa de 6,5 a 7,5.

Ladeira e Morais (2005) relatam estudos de laboratório com a resina aniônica IRA 910 U e mostram ser possível valores superiores a 98% de recuperação de urânio de efluentes industriais com pH em torno de 10. O efluente tinha em sua constituição 40 mgL^{-1} de urânio, 80 gL^{-1} de íon amônio e 170 gL^{-1} de carbonato. Nesse estudo os autores citam a necessidade da eliminação do excesso de íons carbonato devido à competição desses com o complexo de urânio pelos sítios da resina.

Nascimento (2008) estudou a aplicação de resinas de troca iônica na remoção de urânio presente em efluentes ácidos de mina gerados na UTM. O pH do efluente encontrava-se em torno de 2,6 e concentração de urânio entre 6 e 14 mgL^{-1} . O autor conseguiu até 94% de remoção do metal trabalhando-se com o efluente a pH 3,5 ajustado com cal.

4 METODOLOGIA

A metodologia adotada no presente trabalho constituiu-se basicamente das seguintes etapas:

- a) coleta, preparação física, caracterização química e determinação das fases cristalinas da amostra;
- b) lixiviação do urânio presente na lama;
- c) recuperação do urânio presente no licor da lixiviação.

Todas as análises químicas foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte e foram executadas principalmente nos laboratórios do Setor de Tecnologia Mineral (SETEM).

4.1 Coleta e preparo da amostra

A amostra constituiu do precipitado oriundo da neutralização da drenagem ácida de mina gerada em Poços de Caldas e foi coletado na cava da mina – local autorizado pela CNEN para receber as lamas produzidas no tratamento de efluentes. A amostragem foi realizada por técnicos da UTM, colocadas em sacos plásticos e enviadas para o CDTN.

Inicialmente o material foi submetido à secagem a uma temperatura de 50°C, por um período de 24 horas, em estufa da marca QUIMIS com circulação forçada de ar. Posteriormente, o material foi moído a seco em moinho de bolas durante 30 minutos, passado em peneira com abertura de 0,21 mm e homogeneizado. Durante a homogeneização efetuou-se sucessivas pilhas e subdivisões de todo lote até ser possível, de forma representativa, separar trinta amostras com cerca de 100 g cada, que foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados.

4.2 Caracterização das fases cristalinas e química da amostra

4.2.1 Identificação das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas da amostra foi efetuada por meio de difratometria de raios-X (DRX), método do pó. Nessa técnica um feixe de raios-X monocromático é

direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados (VOGEL, 2002). Os difratogramas foram obtidos a partir da amostra seca empregando-se um difratômetro de raios-X de fabricação RIGAKU, modelo Geigerflex, semi-automático, com radiação $\text{CuK}\alpha$ operando a 40 KV, 30 mA, velocidade do goniômetro de $8^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, fator de escala 8×10^3 , constante de tempo 0,5 s e velocidade do registrador de 40 mm.mim^{-1} . Os resultados foram obtidos através da comparação dos difratogramas de raios-X das amostras com o banco de dados da ICDD – International Center for Diffraction Data / Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS (Sets 01 – 50, 2000).

4.2.2 Análises químicas

4.2.2.1 pH

O pH da polpa foi determinado na relação 1:1 (m/v), em água, após 1 minuto de agitação e uma hora de repouso em agitador magnético fabricado por IKA, modelo C-MAG HS 7, com potenciômetro da marca DIGIMED, modelo DM-22 equipado com eletrodo combinado de vidro (EMBRAPA, 1997).

4.2.2.2 Análise qualitativa das espécies químicas

Utilizou-se um espectrômetro de dispersão em energia, EDX, modelo EDX-720 cujo fabricante é a SHIMADZU para a determinação de todos os elementos químicos presentes na amostra. A técnica consiste no emprego de um tubo de raios-X revestido com ródio como fonte de excitação. Os raios X característicos emitidos pela amostra são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector semicondutor de Si(Li).

4.2.2.3 Análise quantitativa do urânio

Para a determinação de urânio em concentrações maiores que 10 mgL^{-1} utilizou-se o sistema KEVEX de produção e análise de raios-X cujo fabricante é KEVEX-RAY, modelo

SIGMAX-9050. Nessa determinação o analito é exposto a um feixe primário de raios-X cujo objetivo é a emissão de radiação X (fluorescência) de comprimento de onda idêntico àquele resultante da excitação produzida pelo bombardeamento com os elétrons do feixe primário incidente (SKOOG, 2002). Os raios-X utilizados no sistema em questão são gerados por um radioisótopo (^{241}Am) e o detector de estado sólido utilizado é o [Si (Li)], onde a deposição de energia incidente resulta num pulso elétrico.

Já para as determinações de urânio cujas concentrações do metal encontravam-se abaixo de 10 mgL^{-1} empregou-se o reator nuclear Triga IPR – R1 com potência de 100 Kw. Utilizou-se a técnica de nêutrons retardados que é considerada uma variação da técnica de ativação neutrônica onde, após a irradiação, os nêutrons retardados são medidos. A quantidade de nêutrons emitida é proporcional à quantidade de ^{235}U que é proporcional a concentração de urânio na amostra (TUPINAMBÁ, 1969).

4.3 Ensaios de lixiviação

Nesse tópico foram estudadas as variáveis que afetam a solubilização do urânio contido na lama. Para isso foram testadas várias misturas com diferentes concentrações dos agentes lixiviantes, sendo eles o carbonato e o bicarbonato de sódio, citrato de sódio e carbonato de amônio. Além do tipo de agente lixiviante, foram também testadas a porcentagem de sólidos, a necessidade de se empregar oxidantes e a temperatura. Todas as condições experimentadas no planejamento inicial desse trabalho foram definidas em função dos melhores resultados descritos na literatura, com o objetivo de direcionar as extrações à maior eficiência.

Todos os ensaios foram realizados em reatores de vidro com capacidade de 400 mL devidamente fechados com tampa de acrílico e sob agitação mecânica cuja velocidade foi de aproximadamente 160 rotações por minuto (rpm), o suficiente para manter a polpa em suspensão e eliminar a formação de vórtice. O agitador empregado durante todo o processo foi o RW 20 digital da IKA, utilizando-se hélices de vidro para agitação. O aparato experimental está apresentado na FIG. 8.



FIGURA 8 – Montagem experimental para os ensaios de lixiviação da lama

4.3.1 Porcentagem de sólidos

O efeito da porcentagem de sólidos na recuperação do urânio foi investigada no intervalo de 10 a 50%, usando como soluções extratoras o carbonato de sódio com concentração fixa de $0,50 \text{ molL}^{-1}$ e concentrações variadas de bicarbonato de sódio, isto é, 0,55; 0,70; 0,85; 1,00 e $1,15 \text{ molL}^{-1}$ e todos os ensaios foram realizados sob temperatura ambiente. Foram pesadas 16,67; 37,50; 64,35; 100,50 e 150,00 g de amostra seca em balança analítica e misturadas com 150 mL das soluções extratoras citadas acima. As polpas obtidas foram agitadas durante um período de 48 horas e alíquotas de 15 mL foram retiradas sob agitação durante os tempos de 16, 20, 22, 24, 40, 44 e 48 horas, e transferidas para tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL para que fosse efetuada a separação sólido/liquido. A centrifugação foi realizada a uma velocidade de 3500 rpm, durante 15 minutos em centrífuga EXCELSA II, modelo 206 BL. Após essa operação, os sobrenadantes de cada ensaio foram separados e transferidos para tubos de polietileno devidamente identificados. As partes sólidas foram exaustivamente lavadas com água destilada, objetivando-se retirar o excesso de carbonato presente e, posteriormente secas em estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 50°C por 24 horas. Após a secagem, as amostras foram pesadas, desagregadas em gral de ágata e então enviadas, juntamente com o sobrenadante, à análise por espectrometria de fluorescência de raios-X (sistema KEVEX) para dosar o teor de urânio.

4.3.2 Agentes lixiviantes

Para o estudo da melhor concentração de carbonato de sódio a ser utilizada na lixiviação do urânio, as condições experimentais estão apresentadas na TAB. 4. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, e polpa a 10% de sólidos determinada a partir do estudo descrito no item 4.3.1.

4.3.2.1 Carbonato de sódio variável e bicarbonato de sódio fixo

TABELA 4

Condições experimentais para avaliação do efeito da concentração de carbonato de sódio na lixiviação do urânio tendo a concentração do bicarbonato de sódio fixo

Condições experimentais		
Solução	[Na₂CO₃] molL⁻¹	[NaHCO₃] molL⁻¹
1	0,25	0,25
2	0,50	0,25
3	0,75	0,25
4	1,00	0,25
5	1,25	0,25
6	1,50	0,25
7	1,75	0,25
8	2,50	0,25

Em cada ensaio o volume da solução lixivante foi fixado em 150 mL para uma massa de 16,67g de lama pesados em balança analítica QUIMIS, modelo BG 440. Após a adição da solução extratora cada amostra foi agitada por 24 horas, e alíquotas de 15 mL foram recolhidas em cada tempo estabelecido (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 24 horas). O procedimento de centrifugação e etapas posteriores foi semelhante ao citado no item 4.3.1.

4.3.2.2 Bicarbonato de sódio variável e carbonato de sódio fixo

Os ensaios para o estudo do bicarbonato decorreram durante um período de 48 horas, com polpa a 10% de sólidos, à temperatura ambiente. Durante os ensaios alíquotas de 15 mL

foram retiradas em intervalos de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 16, 20, 22, 24, 40, 44 e 48 horas através de uma pipeta graduada de 20 mL de capacidade. As soluções extratantes foram preparadas variando-se a concentração do bicarbonato de sódio e mantendo-se fixa a concentração da solução de carbonato de sódio em $0,50 \text{ molL}^{-1}$, sendo essa concentração escolhida baseada nos ensaios realizados no item 4.3.2. As concentrações das soluções de bicarbonato de sódio estudadas podem ser verificadas na TAB. 5.

TABELA 5

Condições experimentais para avaliação do efeito da concentração de bicarbonato de sódio na lixiviação do urânio tendo a concentração do carbonato de sódio fixa

Condições experimentais		
Solução	[Na₂CO₃] molL⁻¹	[NaHCO₃] molL⁻¹
1	0,50	0,05
2	0,50	0,10
3	0,50	0,20
4	0,50	0,25
5	0,50	0,40
6	0,50	0,55
7	0,50	0,70
8	0,50	0,85
9	0,50	1,00
10	0,50	1,15

Semelhante ao procedimento adotado para os ensaios do carbonato, as alíquotas foram centrifugadas para separação das fases sólida/líquida e, posteriormente, submetidas à análise química via espectrometria de fluorescência de raios-X (sistema KeveX) para determinação do teor de urânio lixiviado.

Tanto para o estudo do carbonato quanto para a avaliação do bicarbonato de sódio, registrou-se o pH da polpa em intervalos regulares utilizando-se potenciômetro equipado com eletrodo de vidro combinado.

4.3.2.3 Carbonato de sódio puro

Estudou-se o efeito da solução constituída apenas de carbonato de sódio para o processo de lixiviação do metal. Os ensaios para o estudo do carbonato decorreram durante um período de 48 horas, com polpa a 10% de sólidos, à temperatura ambiente. O procedimento experimental adotado foi o mesmo descrito no item 4.3.2, com exceção dos tempos de coleta das alíquotas que foram de 1, 5, 10, 24, 34 e 48 horas de extração. As condições experimentais estão apresentadas na TAB. 6.

TABELA 6

Soluções de carbonato de sódio puro avaliadas na lixiviação do urânio da lama

Condições experimentais	
Solução	[Na₂CO₃] molL⁻¹
1	0,25
2	0,50
3	1,00

4.3.2.4 Bicarbonato de sódio puro

Para o estudo da influência deste reagente na extração do urânio do material estudado manteve-se o mesmo procedimento dos ensaios de lixiviação do item 4.3.2. As alíquotas foram coletadas nos mesmos tempos descritos no item 4.3.4.

A TAB. 7 apresenta as concentrações da solução de bicarbonato de sódio avaliadas.

TABELA 7

Soluções de bicarbonato de sódio puro avaliadas na lixiviação do urânio da lama

Condições experimentais	
Solução lixivante	[NaHCO₃] molL⁻¹
1	0,25
2	0,55
3	1,00
4	1,25

4.3.2.5 Carbonato de amônio e citrato de sódio puros

Com o intuito de avaliar a eficiência de extração de outros agentes lixiviantes utilizou-se soluções de carbonato de amônio e citrato de sódio separadamente. As concentrações das soluções estudadas estão apresentadas na TAB. 8.

TABELA 8

Soluções de carbonato de amônio e citrato de sódio puros avaliadas na lixiviação do urânio da lama

Condições experimentais		
Solução lixivante	$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ molL ⁻¹	$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ molL ⁻¹
1	0,25	0,10
2	0,50	0,20
3	1,00	0,40
4	1,25	0,60
5	-	1,00

O aparato experimental e os procedimentos para o estudo desses reagentes foram os mesmos já citados nos itens 4.3 e 4.3.2. Os tempos de coleta das alíquotas foram semelhantes aos adotados no item 4.3.4.

4.3.3 Agente oxidante

Para assegurar que todo o urânio estivesse em sua forma hexavalente foram realizados ensaios utilizando-se peróxido de hidrogênio a 45% v/v, da marca VETEC, como agente oxidante. Adicionou-se a polpa quantidade estequiométrica e excesso do reagente de aproximadamente 10 vezes relativo ao valor estequiométrico. O processo constituiu em colocar sob agitação mecânica, por 48 horas, 16,67 g da amostra com 150 mL das misturas extratoras A e B, sendo a mistura A constituída por 0,25 molL⁻¹ de carbonato de sódio e 0,25 molL⁻¹ de bicarbonato de sódio e a mistura B, 0,50 molL⁻¹ de carbonato de sódio e 1,00 molL⁻¹ de bicarbonato de sódio. Ao ensaio utilizando-se a mistura extratora A adicionou-se um volume de 0,2 mL do agente oxidante em um dos béqueres e ao outro béquer foi adicionado o excesso do reagente que resultou em 2,0 mL. Procedimento semelhante foi efetuado com o teste utilizando-se a mistura extratora B. Para cada condição estipulada

realizou-se o respectivo teste em branco constituído apenas pela amostra e a solução extratante. Durante o período de extração, alíquotas de 15 mL foram retiradas nos tempos de 2, 4, 6, 8, 24, 28, 32 e 48 horas utilizando-se para tal pipeta graduada de 20 mL. Ao final de cada coleta as alíquotas foram centrifugadas e o sobrenadante e a fase sólida, depois de lavada exaustivamente com água destilada, enviados à espectrometria de fluorescência de raios-X (sistema kevox) para a determinação dos teores de urânio.

4.3.4 Temperatura

Para o estudo da influência da temperatura os ensaios foram realizados a 25, 35, 45 e 65°C. Para a realização desses testes utilizou-se banho-maria fabricado pela MARCONI, modelo MA 156. O aparato experimental pode ser observado na FIG. 9.



FIGURA 9 – Montagem experimental para o estudo da influência da temperatura nos ensaios de lixiviação alcalina do urânio

O estudo foi efetuado misturando-se 16,67 g da amostra a 150 mL de solução extratora (Na_2CO_3 a $0,50 \text{ molL}^{-1}$ + NaHCO_3 a $1,00 \text{ molL}^{-1}$). Para os ensaios realizados a 65°C efetuou-se testes utilizando, além da mistura extratora citada, solução a $0,25 \text{ molL}^{-1}$ de carbonato de sódio e $0,25 \text{ molL}^{-1}$ de bicarbonato de sódio. A escolha das concentrações das misturas extradoras utilizadas nessa etapa dos testes foi baseada em ensaios anteriores. Durante o processo, alíquotas de 15 mL foram retiradas ao fim de cada intervalo de tempo estabelecido, sendo eles de 1, 15, 24, 39 e 48 horas e o valor do pH da polpa foi medido a cada

amostragem. O procedimento experimental adotado a partir da etapa de separação da fase sólido/líquido das alíquotas foi igual ao descrito anteriormente no item 4.3.7.

Durante os testes para avaliação da influência da temperatura tomou-se o cuidado de repor a água da solução perdida dos béqueres por evaporação. Para isso, pesou-se os béqueres com a polpa antes de serem submetidos às temperaturas estabelecidas. Ao final de cada tempo determinado retirou-se o béquer do banho maria e pesou-o novamente. A diferença encontrada ao subtrair o peso do béquer antes e depois da extração é relativa à quantidade de água evaporada. Desta forma, antes de se retirar as alíquotas para posterior análise, adicionava-se ao béquer a quantidade de água perdida e homogeneizava-se a solução. Após a retirada da alíquota, o béquer era novamente pesado, colocado em banho maria para dar seqüência ao processo de lixiviação e antes de cada pipetagem repetia-se o procedimento.

4.4 Recuperação do urânio do licor da lixiviação

Nessa fase do trabalho foi estudada a melhor maneira de se concentrar o urânio presente no licor gerado na etapa de lixiviação através de precipitação e troca iônica. O licor foi gerado dentro das seguintes condições: solução de carbonato de sódio a $0,50 \text{ molL}^{-1}$ e bicarbonato de sódio a $1,00 \text{ molL}^{-1}$, tempo de processo de 20 horas, 10% de sólidos na polpa e temperatura ambiente. Essas condições basearam-se nos melhores resultados obtidos durante os ensaios de lixiviação da lama.

4.4.1 Precipitação do urânio com hidróxido de sódio

Para realização desse estudo foram gerados 500 mL de licor. Este foi transferido para béquer de vidro com capacidade de 2000 mL e teve o pH medido. Após a medição adicionou-se, gradativamente, a solução de hidróxido de sódio $10,0 \text{ molL}^{-1}$ com auxílio de uma bureta de vidro até que o pH da mistura chegasse a 12,0. A adição da solução de hidróxido foi feita sob agitação magnética. Após alcançado o referido valor de pH o sistema continuou sob agitação muito lenta e alíquotas de 100 mL foram retiradas nos tempos de 1, 15, 24 e 48 horas de reação.

Cada alíquota foi filtrada em sistema de filtração Millipore, número 4 da marca Deltex. Em seguida reservou-se o filtrado e o precipitado foi seco em estufa de circulação de ar

forçado a 100°C por 4 horas. Após esse procedimento o precipitado seco foi colocado em dessecador por meia hora e, posteriormente, pesado em balança analítica.

O material seco foi encaminhado para fluorescência de raios-X para análise quantitativa de todos os metais possivelmente presentes no precipitado. Procedimento semelhante foi adotado para o filtrado obtido.

4.4.2 Concentração do urânio por meio de resinas de troca iônica

4.4.2.1 Resinas utilizadas

O critério de escolha dos trocadores baseou-se na disponibilidade das mesmas nos laboratórios do SETEM/CDTN e em estudos prévios feitos por Ladeira e Moraes (2005). A TAB. 9 mostra as resinas aniônicas utilizadas e suas principais propriedades. Todas as resinas são de estrutura poliestireno divinilbenzeno e são trocadores aniônicos de base forte. Os trocadores foram usados na forma de cloreto.

TABELA 9

Resinas aniônicas usadas e principais propriedades

Nome comercial	Tipo	Grupo funcional	pH de trabalho	Forma iônica
DOWEX RPU	Gel	Amina quaternária	0-14	Cloreto
Amberlite IRA 910 U	Macroreticular	Amina quaternária	0-14	Cloreto

O condicionamento envolveu a agitação de 1 grama de cada resina com 100 mL de solução de cloreto de sódio, NaCl, 1,0 molL⁻¹, durante 24 horas em mesa agitadora tipo shaker da marca JK IKA LABORTECHNIK, modelo HS 250 basic. Logo depois foi feita a lavagem com água destilada. Após esse procedimento as resinas foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40°C por 24 horas, quando então efetuou-se as pesagens até que a massa permanecesse constante e guardadas em dessecador.

4.4.2.2 Retirada do excesso de íons carbonato para realização dos ensaios em resina

Tendo em vista que os íons carbonato competem com o tricarbonatouranilato (VI) ($[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$) foram realizados ensaios para a eliminação do excesso de carbonato. Os testes constituíram de aquecimento do licor, adição de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e mistura do licor com a drenagem ácida de mina. Cada ensaio foi realizado de forma independente.

- O aquecimento do licor se deu em chapa elétrica até a ebulição por um período de 8 horas. Para o monitoramento da concentração de íons carbonato, alíquotas de 10 mL da solução foram retiradas a cada 2 horas de aquecimento. A determinação dos íons carbonato foi feita através de análise volumétrica de neutralização empregando-se solução de ácido clorídrico $0,5 \text{ molL}^{-1}$ padronizada como titulante.
- Uma segunda tentativa foi feita adicionado-se solução de hidróxido de cálcio (leite de cal) a 70% p/v ao lixiviado. Determinou-se o teor de carbonato para valores de pH que variaram de 9,6 (pH do licor sem adição de cal) até 12,5 por meio de análise volumétrica de neutralização, utilizando-se solução de ácido clorídrico padronizado.
- Tendo-se em vista a presença de urânio na drenagem ácida de mina e a necessidade de se diminuir a concentração de íons carbonato do licor gerado na etapa de lixiviação da lama, tentou-se recuperar de forma conjunta o urânio presente no efluente ácido e no licor. Para isso adicionou-se cuidadosamente o licor a água ácida de forma que o pH final da solução estivesse entre 3,3 e 4,2. Foram geradas soluções com valores de pH 3,3; 3,7 e 4,2. Para se obter soluções com esses valores de pH, misturou-se no máximo 0,7 mL do licor a pH 9,44 a um volume de 500 mL do efluente ácido a pH 3,20. As soluções produzidas foram então submetidas a testes de adsorção em resina para a recuperação do urânio.

4.4.2.3 Ensaios com resinas de troca iônica

Os ensaios com resinas foram realizados com duas diferentes soluções de alimentação: o licor gerado do processo de lixiviação da lama e o mesmo licor misturado a drenagem ácida de mina. O objetivo foi estabelecer a melhor condição para recuperação do urânio em resina.

- Licor gerado do processo de lixiviação da lama

Com o intuito de avaliar a recuperação do urânio diretamente do licor gerado após lixiviação através de resinas, efetuou-se ensaios utilizando massas de 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 g de cada adsorvente e volume de licor de 100 mL conforme trabalho feito por Gonçalves (2006). Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers vedados, agitados em mesa agitadora tipo shaker a 140 rpm, pH da solução a 9,61 e temperatura ambiente (25°C) por 24 horas. Ao final de cada experimento as amostras foram filtradas e o filtrado obtido foi enviado para análise do teor de urânio restante em solução.

- Solução gerada a partir da mistura do efluente ácido com o licor

Como citado no item 4.4.2.2, os pH's das soluções obtidas da mistura do efluente ácido com o licor variaram de 3,3 a 4,2. Esses valores foram baseados no trabalho realizado por Nascimento (1998) que mostrou que o urânio presente no efluente ácido começa a se precipitar em valores de pH superiores a 3,9. Após a diluição, analisou-se o teor de urânio em cada mistura e também no efluente ácido. Os resultados mostraram que praticamente não há diferença na concentração de urânio nos intervalos de pH estudados. Desta forma optou-se por fazer a curva de adsorção com solução de alimentação com pH 3,9 utilizando-se para tal 0,05, 0,075, 0,1, 0,2 e 0,3 g das resinas e 500 mL da solução licor/drenagem ácida.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização química e determinação das fases cristalinas

Neste tópico estão apresentados os resultados da caracterização das fases cristalinas e as análises químicas do material estudado.

5.1.1. Análise química

Os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (EDX) são mostrados na TAB. 10. Conforme se pode observar, as amostras apresentam altos teores de cálcio, enxofre e alumínio seguido de manganês, flúor e terras raras. A concentração de U_3O_8 na lama, ou seja, 0,25% é semelhante ao teor encontrado em alguns minérios brasileiros explorados atualmente cujos valores estão próximos a 0,30% (MORAIS & GOMIERO, 2007).

TABELA 10
Caracterização química da lama

Espécie	Teor (%)
U_3O_8	0,25
CaO	30,3
SO_4^{2-}	18,4
Al_2O_3	10,9
MnO	3,74
SiO_2	1,88
P_2O_5	1,46
Fe_2O_3	0,92
MgO	0,68
ZnO	0,39
V_2O_5	0,26
F ⁻	2,00
Terras raras	2,96
Umidade	25,8

A alta concentração de cálcio deve-se, principalmente, a utilização da cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como reagente durante a etapa de neutralização do efluente ácido. Já o enxofre, na forma de sulfato, é decorrente da oxidação dos sulfetos e está presente na drenagem ácida em concentração de até $2,1 \text{ gL}^{-1}$ (GONÇALVES, 2006).

Verificou-se também a presença de outros contaminantes na lama sendo alguns bastante tóxicos como, por exemplo, o zinco, manganês e o flúor e outros que possuem isótopos radioativos como o urânio e tório. A presença desses elementos é decorrente do ataque a matriz rochosa pela drenagem ácida de mina.

5.1.2. Determinação das fases cristalinas

A difratometria de raios-X evidenciou a predominância de etringita na amostra como pode ser observado na TAB. 11.

TABELA 11
Identificação das fases cristalinas da lama por Difração de raios-X

Amostra	Fase cristalina identificada			
	Predominante (>60%)	Maior (<30%)	Menor (<10%)	Minoritária (<5%)
Lama	Etringita	Gipso	Calcita	Bassanita

As condições críticas para a formação da etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) assim como para qualquer outra fase cristalina, são, entre outras, o pH do meio, os íons presentes no sistema, a estequiometria e a cinética da reação. Segundo Alvarez-Ayuso e Nugteren (2005), a etringita é estável em faixa de pH que varia entre 10,7 a 12,5. Isto posto, a ocorrência dessa fase cristalina na lama é precisamente justificada pela alta concentração de seus principais íons constituintes, ou seja, Al^{3+} , Ca^{2+} , OH^- e SO_4^{2-} em solução, além da faixa de pH do meio utilizada para o tratamento da água ácida que oscila entre 10 e 11, resultado semelhante ao citado por Nóbrega, Lima e Leite (2008). Com relação à estequiometria e a cinética da precipitação, íons como Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , dentre outros, interagem na formação da fase cristalina de formas diferentes podendo inclusive ocorrer uma substituição de cátions e ânions

na estrutura cristalina (CADORIN, 2008; BAUR, 2004). A etringita apresenta características como rápido endurecimento, alta resistência e facilidade de expansão (LEE et. al., 2005).

O gipso, ou seja, sulfato de cálcio diidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), detectado como fase maior, também precipita com a etringita durante o processo de tratamento do efluente. O fator que faz com que uma fase cristalina predomine sobre a outra são as condições do meio, dentre elas o pH. A faixa de pH em que o gipso é estável encontra-se entre 10 e 10,4. Em valores superiores a esses, tal fase entra na composição da etringita e o que se observa é a conseqüente diminuição desse composto e o aumento da ocorrência de etringita (ALVAREZ-AYUSO e NUGTEREN, 2005). O gipso apresenta algumas características peculiares como elevada plasticidade e endurecimento rápido. Tais características podem interferir no processo de lixiviação do urânio presente na lama, uma vez que a polpa produzida endurece muito rápido quando se trabalha com porcentagens de sólidos muito altas. A bassanita, isto é, sulfato de cálcio hemiidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), uma forma desidratada do gipso, presente na fase minoritária, se reidrata em presença de água, adquirindo a consistência mecânica da forma estável reidratada, o que colabora para a rigidez da polpa.

Em relação ao urânio, apesar de não identificada a sua fase cristalina, acredita-se que ele se encontra sob a forma de diuranato de cálcio, CaU_2O_7 , devido ao processo de neutralização da drenagem ácida de mina com hidróxido de cálcio.

5.2. Ensaios de lixiviação

A escolha pela utilização da lixiviação alcalina baseou-se no fato do pH final da polpa de precipitado na estação de tratamento de Caldas estar na faixa básica. Essa condição é favorável a esse tipo de lixiviação, pois dispensa o uso de reagentes ácidos para o abaixamento do pH em valores próximos a 2 necessário para a execução da técnica. Estudos anteriores mostraram que para a realização da lixiviação ácida neste material necessitava-se de aproximadamente 2,4 toneladas de ácido/tonelada de precipitado para a redução do pH até 1. O consumo de ácido estimado para a lixiviação do minério de urânio encontra-se na faixa de 18 a 54 kg/tonelada de minério sendo que para minérios carbonatados este consumo pode ser maior que 181 kg de ácido/tonelada de minério. Desta forma o consumo de ácido apresentado pela lama é excessivo quando comparado aos valores necessários para o tratamento de minérios (INB, 1997; MERRIT, 1971).

5.2.1. pH da polpa

O valor de pH encontrado para a polpa na proporção de 1:1 (m/v) em água destilada para a lama produzida no UTM foi de 9,7.

5.2.2. Efeito da porcentagem de sólidos

Os resultados obtidos durante os estudos feitos para avaliar a influência da porcentagem de sólidos num intervalo de 10 a 50% de lama utilizando-se solução lixiviante com concentração fixa de carbonato de sódio em $0,50 \text{ molL}^{-1}$ e variando-se a concentração da solução de bicarbonato de sódio de $0,55$ a $1,15 \text{ molL}^{-1}$ estão apresentados na FIG. 10. A escolha dessas concentrações foi baseada em estudos exploratórios. O tempo empregado foi de 48 horas.

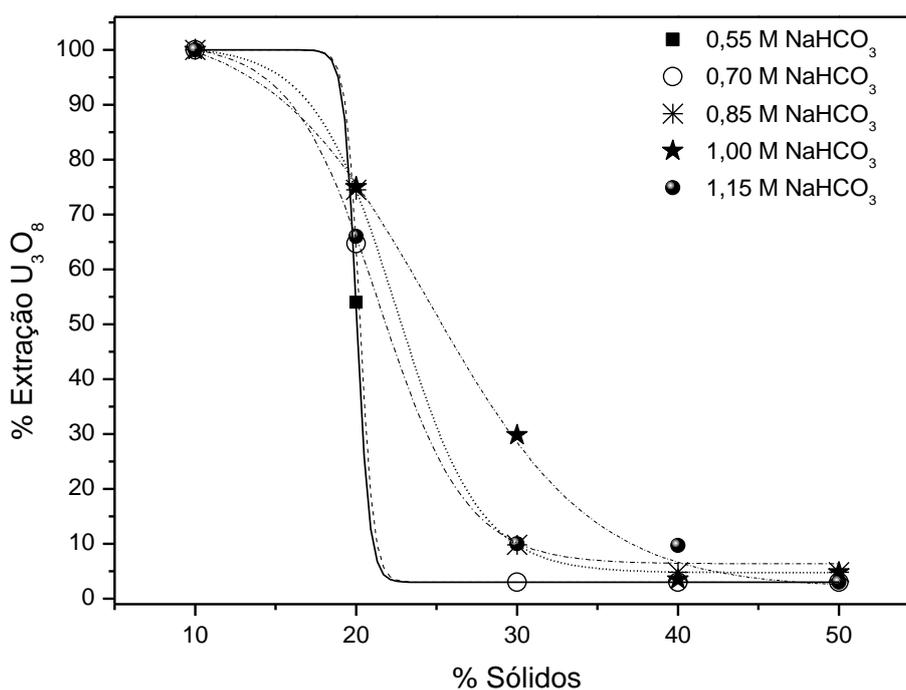


FIGURA 10 - Efeito da porcentagem de sólidos e da $[\text{NaHCO}_3]$ na extração de urânio. $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,50 \text{ molL}^{-1}$ e $t = 48$ horas.

Observa-se na FIG. 10, de forma geral, uma diminuição da porcentagem de extração do urânio à medida que se aumenta a concentração de sólidos na polpa. Isso pode ser explicado devido à presença de minerais como o gipso, bassanita e a etringita que conferem plasticidade e viscosidade ao sistema. Tanto o excesso de plasticidade quanto o de viscosidade atuam

negativamente no processo de lixiviação, pois dificultam o contato entre a solução extratora e a superfície do sólido (MERRIT, 1971). Notou-se, devido a esta característica da polpa, uma grande dificuldade de separação das fases sólido/líquido, mesmo por centrifugação.

Os resultados apresentados na FIG. 10 mostram a possibilidade de se obter 100% de extração do urânio utilizando-se porcentagem de sólidos de 10% em qualquer uma das concentrações de bicarbonato de sódio avaliadas. Com 20% de sólidos as melhores extrações ficaram próximas a 80%. Resultados obtidos com polpa cuja concentração foi superior a 20% de sólidos mostram uma extração máxima próxima de 25% sendo, portanto, considerada não satisfatória para o presente trabalho.

Desta forma fixou-se o teor de sólidos a 10% para todos os ensaios subseqüentes uma vez que foi com essa porcentagem que se obteve uma recuperação de 100% do urânio da lama gerando um licor com 250 mgL^{-1} de U_3O_8 .

5.2.3. Seleção dos agentes lixiviantes

Para a escolha dos melhores agentes lixiviantes foram realizados ensaios com carbonato de sódio (Na_2CO_3), bicarbonato de sódio (NaHCO_3), carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$).

5.2.3.1. Efeito da concentração de carbonato de sódio mantendo fixa a concentração de bicarbonato de sódio

A solubilização do diuranato de cálcio (CaU_2O_7) em presença de carbonato e bicarbonato acontece de acordo com a Equação 17



Para avaliar a influência da concentração de carbonato de sódio, a concentração da solução de bicarbonato de sódio foi fixada em $0,25 \text{ molL}^{-1}$. Essa concentração foi escolhida baseando-se em um valor intermediário das concentrações encontradas na literatura e que estão expostas no QUADRO 1 (item 3.4). As curvas de solubilização do urânio expressos em porcentagem de extração em função do tempo usando solução de bicarbonato de sódio a

0,25 molL⁻¹ e soluções de concentrações variadas de carbonato de sódio são apresentadas na FIG. 11.

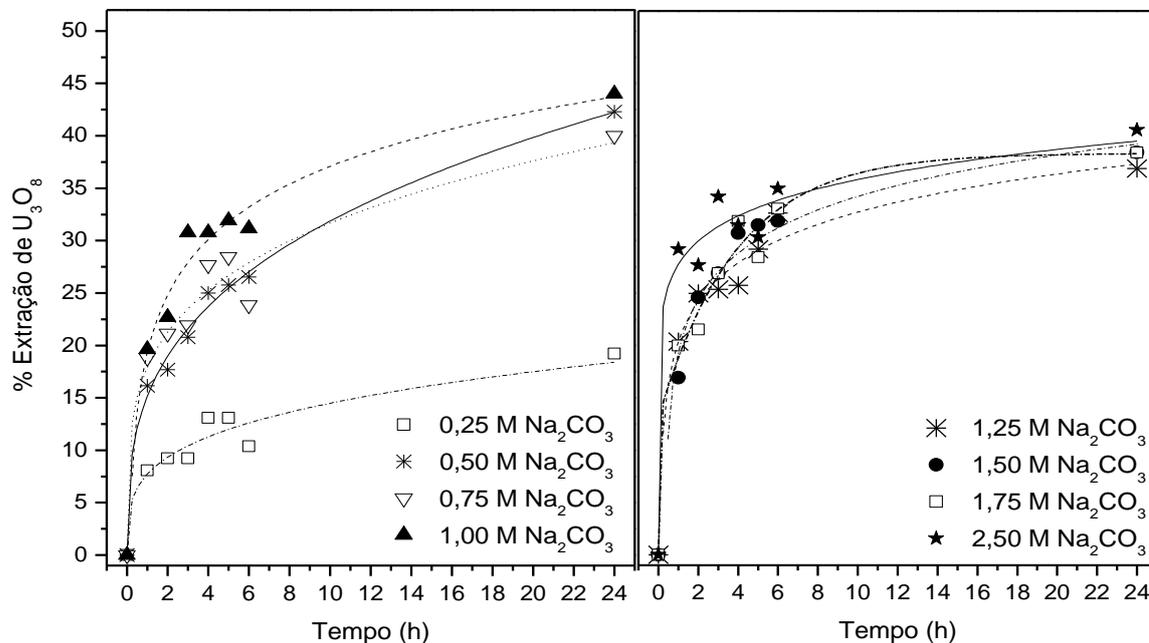


FIGURA 11 - Extração de urânio em função do tempo verificada nos ensaios de lixiviação alcalina variando-se a $[CO_3^{2-}]$; $T = 25^\circ C$; $[NaHCO_3] = 0,25 \text{ molL}^{-1}$ e % Sólidos = 10.

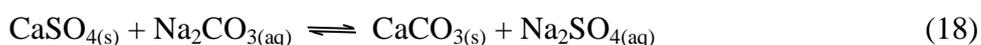
A partir da FIG. 11. algumas tendências podem ser observadas:

- (i) a porcentagem de extração de urânio é baixa em todo intervalo de tempo investigado comparada com os resultados obtidos anteriormente;
- (ii) a porcentagem de extração do metal diminui utilizando-se concentrações de íons carbonato maiores que $1,00 \text{ molL}^{-1}$.

De forma geral, obteve-se melhores resultados de extração do urânio aplicando-se soluções cujas concentrações de carbonato de sódio foram superiores as reportadas na literatura, e mesmo assim as porcentagens de extração encontram-se abaixo dos valores apontados pelos autores. Os trabalhos consultados citam concentrações de carbonato de sódio que variam de $0,03$ a $1,00 \text{ molL}^{-1}$ e para bicarbonato de sódio $0,01$ a $0,50 \text{ molL}^{-1}$, obtendo-se até $96,5\%$ de extração do metal em solos contaminados (CHOY, KORFIATIS e MENG, 2005; MASON et. al., 1997; SHLEWIT e ALIBRAHIM, 2008, ZHOU E GU, 2005).

A necessidade de se utilizar altas concentrações de carbonato de sódio deve-se a presença de fases cristalinas como a etringita, o gesso e a bassanita, na constituição

mineralógica da lama, que reagem com os íons carbonato presentes na solução extratante. A etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) é capaz de substituir seus ânions sulfato por ânions carbonato parcial ou totalmente, sendo que essa troca depende da concentração de íons carbonato no sistema, ou seja, quanto maior a disponibilidade desses, maior o nível de troca aniônica (BAUR, 2005). Outra fonte consumidora de carbonato é o sulfato de cálcio, CaSO_4 , encontrado na estrutura do gipso e da bassanita. Esse sal é atacado por soluções carbonáticas através de reações de dupla troca, onde o produto obtido, carbonato de cálcio, CaCO_3 , é menos solúvel que o sulfato de cálcio, CaSO_4 . A reação envolvida está representada na Equação 18.



As constantes do produto de solubilidade, K_{ps} , a 25°C e 1 atm, para o CaSO_4 e para o CaCO_3 são de $2,4 \times 10^{-5}$ e $4,5 \times 10^{-9}$, respectivamente (HANDBOOK, 1983).

Comparando-se o valor da energia livre de Gibbs para a formação do carbonato de cálcio com o valor da mesma constante para formação do ânion complexo tricarbonatouranilato (VI), cujos valores são $-1127,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-123,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, observa-se através das grandezas das constantes que há uma preferência termodinâmica para a formação do carbonato de cálcio. Dessa forma, especula-se que os íons carbonato estão sendo consumidos preferencialmente pelo sulfato de cálcio para a formação do carbonato de cálcio juntamente com os íons necessários para a formação do complexo de urânio (HANDBOOK, 1983; GRENTHE, 2004).

A calcita, CaCO_3 , por ser uma fase cristalina que apresenta íons carbonato em sua constituição praticamente não consome íons carbonato da solução extratora, uma vez que na presença de íons comuns, há uma diminuição na solubilidade do precipitado.

Com relação ao tempo de lixiviação, observou-se que as maiores extrações alcançadas nesta etapa aconteceram em 24 horas de reação. Observa-se ainda que a cinética da reação foi lenta após 6 horas de lixiviação, pois não houve grandes acréscimos nas porcentagens de recuperação no intervalo de 6 a 24 horas.

A menor recuperação obtida nesses ensaios foi de 19,2% utilizando-se solução de carbonato de sódio a $0,25 \text{ molL}^{-1}$. Esse resultado mostra que a baixa concentração íons

carbonato não foi favorável a cinética da reação. A recuperação máxima do metal ocorreu trabalhando-se com concentração de carbonato de sódio a $1,00 \text{ molL}^{-1}$, obtendo-se como resposta 44,0% de extração. Resultados ligeiramente inferiores a esse valor foram obtidos utilizando-se soluções entre $0,50$ e $2,50 \text{ molL}^{-1}$ cujas porcentagens de extração variaram entre 35 e 43%. Sendo assim, comparando-se as porcentagens de extração do urânio obtidas empregando-se soluções cujas concentrações variaram de $0,50$ a $1,00 \text{ molL}^{-1}$ verifica-se que os resultados são, em termos gerais, melhores que os observados no intervalo de $1,25$ a $2,50 \text{ molL}^{-1}$ de carbonato de sódio.

Esse fato está diretamente relacionado ao pH da polpa durante a extração, pois segundo Galkin et. al. (1964), o urânio precipita sob a forma de diuranato ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) em valores de pH maiores que 11. Desta forma, observando-se a TAB. 12, que apresenta os valores do pH da polpa registrados com 24 horas de lixiviação, percebe-se que os valores de pH aumentaram gradativamente à medida que se elevou a concentração de íons carbonato no sistema, sendo que a partir da solução cuja concentração de carbonato de sódio foi de $1,25 \text{ molL}^{-1}$ os valores de pH encontraram-se mais próximos ao citado pela literatura. Conclui-se desta forma que o decréscimo de urânio em solução é devido à precipitação do metal.

TABELA 12

pH da polpa após 24 horas de lixiviação para soluções de diferentes concentrações de Na_2CO_3

Mistura	[NaHCO ₃]	[Na ₂ CO ₃]	pH 24 horas
1	0,25	0,25	10,35
2	0,25	0,50	10,37
3	0,25	0,75	10,62
4	0,25	1,00	10,79
5	0,25	1,25	10,92
6	0,25	1,50	10,96
7	0,25	1,75	11,01
8	0,25	2,00	11,12
9	0,25	2,50	11,36

Tendo-se em vista que a otimização desse trabalho experimental tem como objetivo obter uma maior recuperação de urânio do material estudado com o menor consumo de

reagentes e, levando-se em consideração que resultados como 42 e 44% (referentes às extrações cujas soluções foram de 0,50 e 1,00 molL⁻¹, respectivamente) são considerados semelhantes tecnicamente, optou-se por fixar a concentração da solução de carbonato de sódio em 0,50 molL⁻¹ para todos os ensaios subseqüentes.

5.2.3.2. Efeito da concentração do bicarbonato de sódio mantendo-se a concentração da solução de carbonato de sódio fixa

A concentração da solução de bicarbonato de sódio foi investigada no intervalo de 0,05 a 1,15 molL⁻¹, sendo esse intervalo baseado nos trabalhos consultados presentes no QUADRO 1 (item 3.4). As curvas de dissolução do urânio expressas em porcentagem de extração versus tempo, utilizando solução fixa de carbonato de sódio a 0,50 molL⁻¹, estão apresentadas na FIG. 12. Verifica-se, de um modo geral, que a extração do urânio eleva-se com o aumento da concentração de bicarbonato de sódio. Esse fato está relacionado ao pH do sistema, visto que aumentando-se a concentração de bicarbonato em solução, há um decréscimo no valor do pH (TAB. 13). Esse fato favorece a formação do complexo aniônico tricarbonatouranilato (VI) que de acordo com a FIG. 6 começa a ser formado em pH ligeiramente maior que 6, e em valores de pH maiores que 10,5 o tricarbonatouranilato (VI) começa a se decompor dando lugar a precipitação de uranatos.

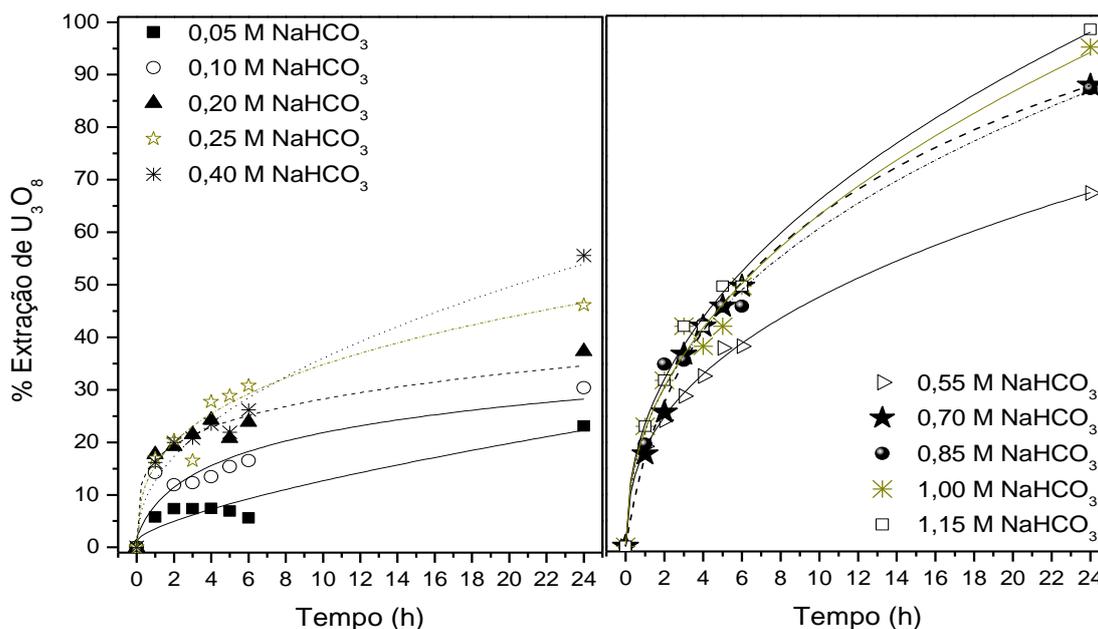


FIGURA 12 – Extração de urânio em função do tempo verificada nos ensaios de lixiviação alcalina variando-se a [HCO₃⁻]; T= 25°C; [Na₂CO₃]= 0,50 M e % Sólidos = 10.

Observa-se através da FIG. 12 que, da mesma forma que para o estudo do carbonato, o tempo de residência mostrou ser um fator relevante, pois as maiores extrações foram obtidas com 24 horas de extração para todas as condições testadas. Esse fato está de acordo com os estudos de Zhou e Gu (2005) para lixiviação de solos contaminados que mostra que é possível 82% de recuperação do urânio com 20 horas de processo.

Face ao exposto, a discussão dos resultados referentes a essa etapa do trabalho será feita tendo-se como base as recuperações obtidas com 24 horas de extração, uma vez que a maior extração alcançada em tempos inferiores a esse foi de 50%, durante 6 horas de processo, trabalhando-se com soluções de bicarbonato de sódio a 0,70; 1,00 e 1,15 molL⁻¹.

Comparando as FIG. 11 e 12 observa-se que os testes com soluções cujas $[\text{CO}_3^{2-}] > [\text{HCO}_3^-]$ apresentaram resultados inferiores aos ensaios realizados com soluções $[\text{CO}_3^{2-}] < [\text{HCO}_3^-]$. Esse fato, como já mencionado, está ligado aos menores valores de pH alcançados pelas maiores concentrações de íons bicarbonato em solução. Os valores de pH da polpa registrados durante o tempo de 24 horas de extração pode ser verificado na TAB. 13.

TABELA 13

pH da polpa após 24 horas de lixiviação para soluções de diferentes concentrações de NaHCO₃

Mistura	[NaHCO ₃]	[Na ₂ CO ₃]	pH 24 horas
1	0,05	0,50	11,56
2	0,10	0,50	11,38
3	0,20	0,50	11,15
4	0,25	0,50	11,24
5	0,40	0,50	10,63
6	0,55	0,50	10,08
7	0,70	0,50	9,98
8	0,85	0,50	9,78
9	1,00	0,50	9,74
10	1,15	0,50	9,74

Nota-se que para soluções de 0,05 a 0,25 molL⁻¹, o que corresponde a um pH entre 11,56 e 11,24 obteve-se no máximo 46,2% de extração do metal, o que indica precipitação do

urânio pois, de acordo com a literatura, o intervalo de pH encontrado nesses ensaios estão dentro do pH de precipitação do metal.

Já para o intervalo de 0,40 a 1,15 molL⁻¹ os resultados variaram de 57,7 a praticamente 100% de recuperação. Verifica-se que para esses ensaios a faixa de pH da polpa após 24 horas de processo variou de 9,74 a 10,08, sendo, portanto, inferiores ao pH de precipitação do metal.

Buscando-se otimizar as condições necessárias para a definição da concentração do bicarbonato de sódio e o tempo de reação, o próximo passo do trabalho consistiu em levantar novas curvas com tempos de residência maiores para as concentrações cujas recuperações estivessem próximas ou superiores a 70%. Desta forma, novos testes foram realizados utilizando-se soluções de [HCO₃⁻] entre 0,55 a 1,15 molL⁻¹ que apresentaram anteriormente valores de recuperação entre 65,4 e 99,4% de extração. Manteve-se a concentração de 0,50 molL⁻¹ de carbonato de sódio fixa, e os tempos estudados foram de 16, 20, 22, 24, 40, 44 e 48 horas. Os resultados obtidos estão apresentados na FIG. 13 onde, para facilitar a visualização da tendência da extração com o tempo, foram inseridos os dados obtidos anteriormente com períodos de lixiviação inferiores a 16 horas referentes ao estudo anterior.

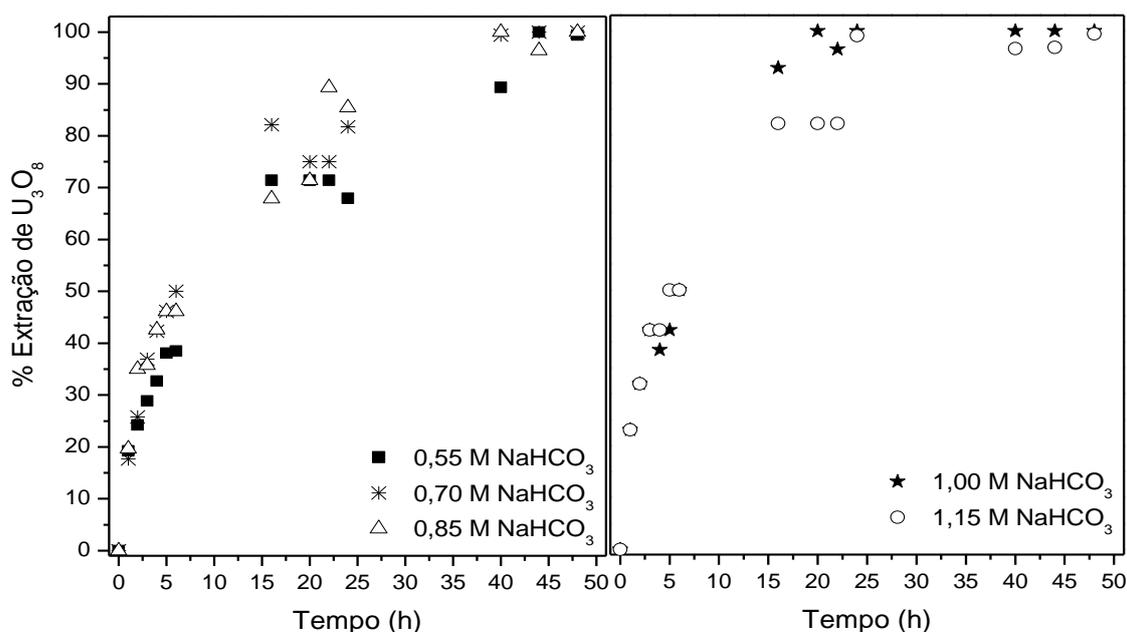


FIGURA 13 – Curva de extração de urânio em função do tempo verificada para mais tempos de lixiviação variando-se a [HCO₃⁻]; T= 25°C; [Na₂CO₃]= 0,50 M e % Sólidos = 10.

Os resultados observados na FIG. 13 mostram que para concentrações de bicarbonato de sódio a partir de $0,55 \text{ molL}^{-1}$ tem-se uma recuperação de 100% do metal com 48 horas de lixiviação. A cinética de dissolução do urânio foi grandemente favorecida em concentração de bicarbonato de sódio igual a $1,00 \text{ molL}^{-1}$, onde observa-se que com 16 horas de lixiviação foi possível obter extrações acima de 95%. Para as demais concentrações, observa-se que com 40 horas de processo, praticamente todos os ensaios atingiram a extração total, com exceção das soluções a $0,55$ e $1,15 \text{ molL}^{-1}$ de bicarbonato que recuperou 89,3 e 96,6% de extração, respectivamente.

Pode-se perceber que a recuperação total aconteceu dentro da razão mássica de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ requerida pela estequiometria da reação de complexação do urânio (Equação 9) que é de 1:2, o que corresponde, nesses ensaios a concentração de $0,50 \text{ molL}^{-1}$ de carbonato para $1,00 \text{ molL}^{-1}$ de bicarbonato de sódio.

É possível sugerir, através da análise da FIG. 13, duas vias de trabalho que levam, tecnicamente, ao mesmo resultado: lixiviação utilizando-se $[\text{NaHCO}_3]= 0,55 \text{ molL}^{-1}$ durante um período de 44 horas ou a utilização de solução $[\text{NaHCO}_3]= 1,00 \text{ molL}^{-1}$ durante 16 horas, ambas a 25°C , 10% de sólidos e $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,50 \text{ molL}^{-1}$. Na primeira opção tem-se uma economia referente ao gasto com reagentes. Já na segunda alternativa, o retorno econômico é justificado pelo menor tempo o que implica em menor custo operacional, isto é, energia elétrica e equipamentos. Uma avaliação econômica mais detalhada deve ser realizada já que ambos os insumos são considerados de custo elevado.

A TAB. 14 apresenta os valores de pH da polpa registrados no intervalo de 16 a 48 horas de lixiviação.

TABELA 14
pH da polpa no intervalo de 16 a 48 horas de lixiviação, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,50 \text{ molL}^{-1}$

$[\text{NaHCO}_3] \text{ molL}^{-1}$	Tempo (h)						
	16	20	22	24	40	44	48
0,55	10,07	10,08	10,10	10,18	10,29	10,21	10,16
0,70	9,66	9,69	9,66	9,95	10,0	10,16	10,13
0,85	10,04	9,99	10,0	10,0	9,99	10,43	9,62
1,00	9,85	9,86	9,88	9,90	10,02	10,09	10,0
1,15	9,95	9,96	9,97	9,95	10,07	10,09	10,17

O fato dos melhores resultados de extração obtidos acontecerem em valores de pH próximos de 10 está de acordo com a distribuição das espécies $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ em função do pH.

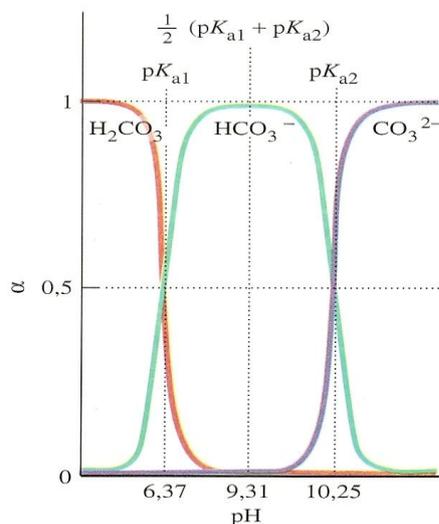
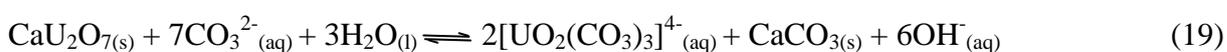


FIGURA 14 – Composição fracionária das espécies de ácido carbônico em função do pH
Fonte: ATKINS, 2001.

Ou seja, na faixa de pH próxima ao pk_2 , isto é, 10,25, existe uma forte ação tamponante e as frações dos íons carbonato e bicarbonato são quase equivalentes. Em soluções cujos valores de pH ultrapassam o pK_2 do ácido carbônico, começa a haver a predominância dos íons carbonato, fato esse que levará a precipitação do urânio como já mencionado anteriormente.

5.2.3.3. Efeito da concentração de carbonato de sódio

Alguns estudos tratam da lixiviação de urânio utilizando como extratante apenas o carbonato de sódio (CIPRIANI,1977; EL NADI, DAOUD e ALY, 2005; GARVOV et. al., 2003, KANTAR e HONEYMAN, 2006). Com a finalidade de avaliar a influência de soluções contendo apenas o carbonato de sódio na extração do urânio da lama, foram realizados ensaios utilizando-se concentrações de 0,25, 0,50 e 1,00 molL⁻¹. A Equação 19 apresenta a reação de solubilização do urânio, presente na lama sob a forma de diuranato de cálcio (CaU₂O₇), tendo-se o carbonato como agente lixiviante.



Os resultados obtidos estão apresentados na FIG. 15.

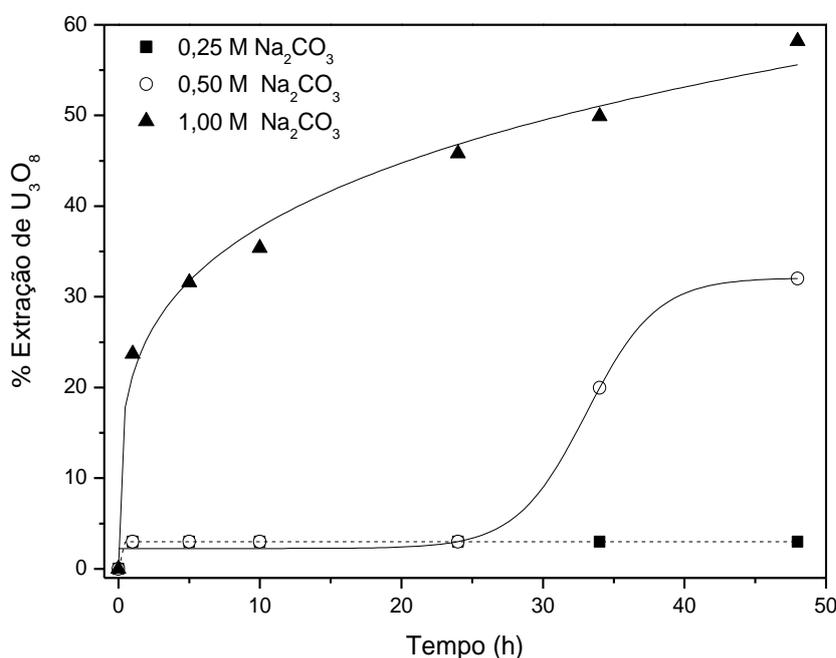


FIGURA 15 - Extração de urânio em função do tempo variando-se a [Na₂CO₃]; T= 25°C e % Sólidos = 10.

Como pode ser visto na FIG. 15, há um aumento na extração do urânio à medida que se eleva a concentração de íons carbonato. Porém, comparando as FIG. 11 e 15 o que se percebe é que, de forma geral, a quantidade do metal extraída é inferior a obtida quando as mesmas

concentrações de carbonato de sódio foram misturadas a $0,25 \text{ molL}^{-1}$ de bicarbonato de sódio. As 48 horas de lixiviação empregadas não foram suficientes para se conseguir resultados semelhantes aos alcançados com 24 horas de processo utilizando-se a mistura $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ para as soluções cujas $[\text{CO}_3^{2-}]$ foram de $0,25$ e $0,50 \text{ molL}^{-1}$ os quais retornaram 19 e 42% de recuperação. Quanto a curva referente à solução de $1,00 \text{ molL}^{-1}$, apesar dos resultados com 24 horas serem similares, ou seja, 44%, o valor do pH, 12,45, foi superior ao medido na mesma condição no estudo da mistura $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, cujo valor foi de 10,79. O alto valor de pH pode significar um problema, pois qualquer variação brusca no sistema, como, por exemplo, um aumento repentino de temperatura, pode acelerar a precipitação do urânio, já que esse valor de pH está dentro da faixa de precipitação do metal. Esse fato corrobora a importância da utilização da mistura tampão, pois assegura que o pH do sistema se mantenha em valores tais que sejam possíveis manter urânio complexado. Os valores de pH da polpa medidos nos tempos de lixiviação estabelecidos estão apresentados na TAB. 15. Os altos valores encontrados reforçam a dificuldade em se manter o urânio em solução.

TABELA 15

pH da polpa nos tempos de lixiviação estabelecidos para os testes utilizando carbonato de sódio como solução lixivante

[Na ₂ CO ₃] molL ⁻¹	Tempo (h)					
	1	5	10	24	34	48
0,25	12,3	12,28	12,23	12,21	12,16	12,07
0,50	12,57	12,53	12,48	12,38	12,31	12,19
1,00	12,63	12,56	12,55	12,45	12,38	12,19

5.2.3.4 - Efeito da concentração de bicarbonato de sódio

De forma semelhante ao estudo anterior, decidiu-se avaliar a lixiviação do urânio utilizando apenas o bicarbonato de sódio como agente extrator. A influência da concentração de bicarbonato de sódio na extração de urânio está apresentada na FIG. 16.

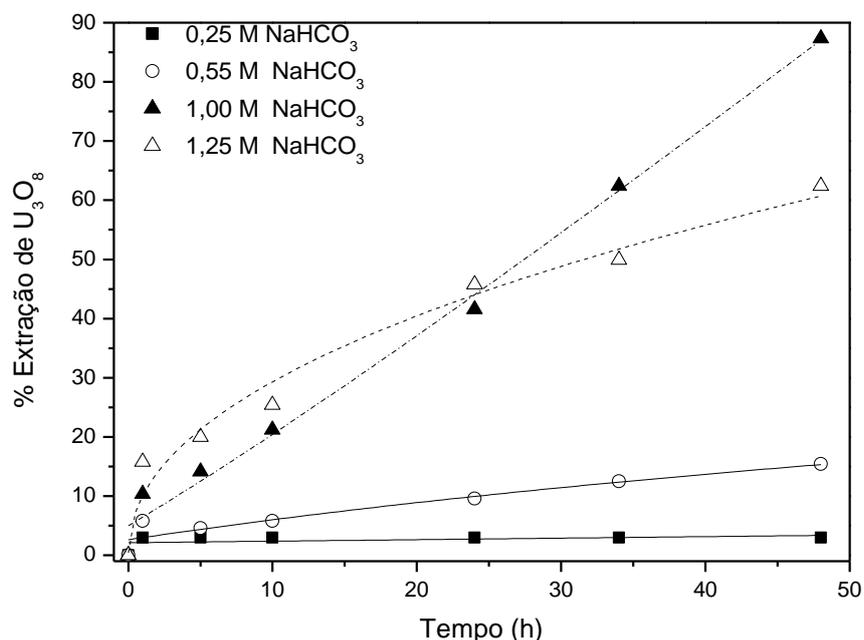


FIGURA 16 - Extração de urânio em função do tempo variando-se a $[\text{NaHCO}_3]$; $T = 25^\circ\text{C}$ e % Sólidos = 10.

Ao comparar os resultados obtidos nas FIG. 15 e 16 pode-se concluir que a presença do bicarbonato de sódio apresenta uma influência maior do que a exercida pelo carbonato na dissolução do urânio. Isso se deve principalmente ao valor de pH alcançado pelas soluções de bicarbonato testadas, pois os valores obtidos encontraram-se abaixo de 10 para todas as concentrações ensaiadas (TAB. 16).

TABELA 16

pH da polpa nos tempos de lixiviação estabelecidos para os testes utilizando bicarbonato de sódio como solução lixivante

$[\text{NaHCO}_3]$ molL ⁻¹	Tempo (h)					
	1	5	10	24	34	48
0,25	8,27	8,39	8,67	8,84	8,72	9,07
0,55	7,83	8,37	8,66	9,02	9,09	9,26
1,00	8,17	8,44	8,70	9,10	9,19	9,37
1,25	7,96	8,37	8,62	8,95	9,05	9,27

O valor máximo de extração foi de aproximadamente 90% empregando-se solução $[\text{NaHCO}_3] = 1,00 \text{ molL}^{-1}$ cujo pH final foi de 9,37 ao final de 48 horas de lixiviação. Essa recuperação foi superior aos 60% encontrados quando se testou o carbonato de sódio também a $1,00 \text{ molL}^{-1}$ (FIG. 15), pH final 12,19 com o mesmo tempo de reação. Agora, ao compararmos os resultados da FIG. 16 com as porcentagens de extração obtidas na FIG. 13 que se refere ao estudo da mistura $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ mantendo-se fixa a concentração de carbonato de sódio em $0,50 \text{ molL}^{-1}$, perceberemos que os resultados empregando o bicarbonato de sódio são menores. Sendo o pH nos estudos com o CO_3^{2-} puro e na mistura $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ semelhantes e menores que 11, como pode ser verificado comparando-se as TAB. 14 e 16, pode-se dizer que há uma diminuição da cinética da reação em ambos os casos. Tomando-se, como exemplo, a curva referente a $1,00 \text{ molL}^{-1}$ da FIG. 16 veremos, ao compará-la com a mesma curva da FIG. 13 que as 48 horas de lixiviação não foram suficientes para se alcançar a extração total do urânio que nos ensaios em presença de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ foi obtido com 20 horas de reação.

Essas diferenças nas recuperações, como citado anteriormente, estão relacionadas aos valores de pH das soluções. Quanto menor o pH, maior a concentração de urânio em solução e essa tendência tende a melhorar em presença de solução tampão, como pôde ser observado.

A Equação 20 representa a complexação do urânio pelo íon bicarbonato.



5.2.3.5 - Efeito da concentração de carbonato de amônio

A formação do ânion tricarbonatouranilato (VI) permite, além do uso de carbonatos de metais alcalinos, carbonato de amônio. Apesar do carbonato/bicarbonato de sódio serem os extratores mais comumente utilizados, o emprego do carbonato de amônio é industrialmente descrito por Merrit (1971) e citado na literatura em trabalhos de laboratório (ALY e REHIM, 2002; HURST e CROUSE, 1960; KHORFAN et. al., 2000). A Equação 21 representa a formação do complexo em presença de carbonato de amônio.



Os resultados obtidos utilizando-se solução extratora de carbonato de amônio com concentrações variadas estão apresentados na FIG. 17.

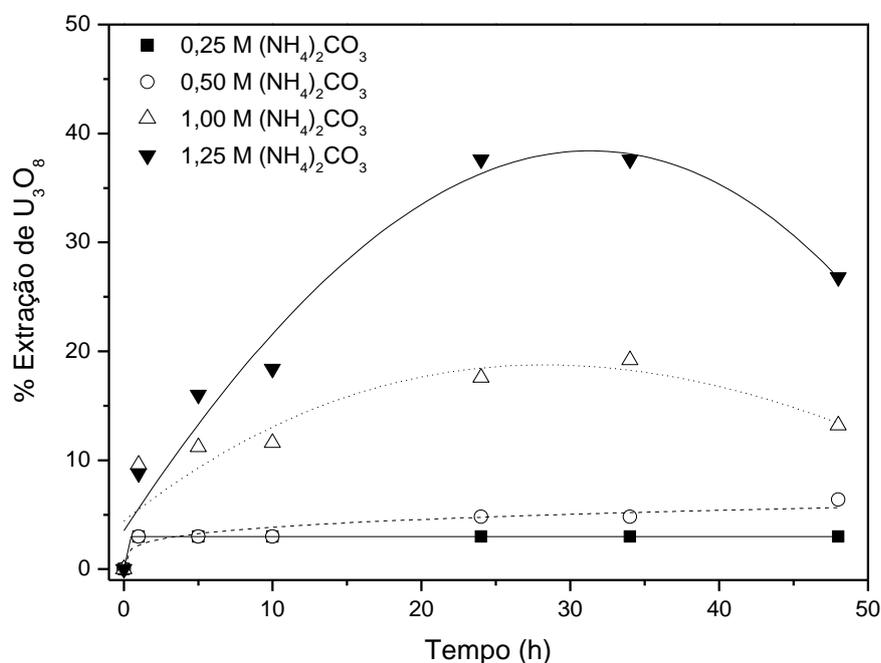


FIGURA 17 - Extração de urânio em função do tempo variando-se a concentração de carbonato de amônio; T= 25°C e % Sólidos = 10

Obteve-se melhores resultados com soluções cujas concentrações foram superiores a $0,50 \text{ molL}^{-1}$ durante 24 horas de lixiviação. Todavia a maior porcentagem de recuperação, ou seja, 37,6% é considerado um valor insatisfatório de extração.

As porcentagens de recuperação do urânio para as curvas de $1,00$ e $1,25 \text{ molL}^{-1}$ mostram, de forma geral, um declínio após 24 horas de processo. Especula-se que esse fato pode ter ocorrido devido à precipitação do diuranato de amônio com o passar do tempo. Hurst e Crouse (1960) afirmam que a solubilidade do urânio decresce em concentrações de carbonato de amônio que variam entre $0,75$ a $1,95 \text{ molL}^{-1}$.

Apesar do carbonato de amônio e o carbonato de sódio formar o mesmo ânion complexo, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, o comportamento de ambos os reagentes são bem diferentes. Comparando-se os dados da TAB.17 obtidos através das curvas cuja $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ e $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ foram de $1,00 \text{ molL}^{-1}$, percebe-se que nos mesmos tempos de lixiviação as porcentagens de extração empregando-se o carbonato de sódio foram maiores apesar dos indícios de precipitação do metal devido a faixa de pH das soluções. Khorfan et. al. (2000) mencionam

que a recuperação de urânio em soluções alcalinas segue a seguinte ordem: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{HCO}_3$ devido, provavelmente a solubilidade dos complexos formados com os respectivos reagentes.

TABELA 17

Porcentagem de recuperação de urânio empregando-se soluções de Na_2CO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a $1,00 \text{ molL}^{-1}$, 10% sólidos e $T = 25^\circ\text{C}$

Tempo (h)	pH		% Recuperação U_3O_8	
	Na_2CO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Na_2CO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
1	12,63	7,95	22,8	9,60
5	12,56	8,21	30,4	11,2
10	12,55	8,42	34,0	11,6
24	12,45	8,47	44,0	17,6
34	12,38	8,29	48,0	19,2
48	12,19	8,04	58,2	13,2

Diante dos resultados, optou-se por não continuar os ensaios com o carbonato de amônio.

5.2.3.6 - Efeito da concentração de citrato de sódio

Muitos ácidos orgânicos ou seus sais podem ser empregados como agentes complexantes. O ácido cítrico ou o sal correspondente, por exemplo, é um ligante multidentado e pode formar várias espécies de complexos estáveis com o urânio, dentre as quais se encontram as formas bidentadas, tridentadas, binuclear ou polinuclear (FIG. 18) (FRANCIS, 1998).

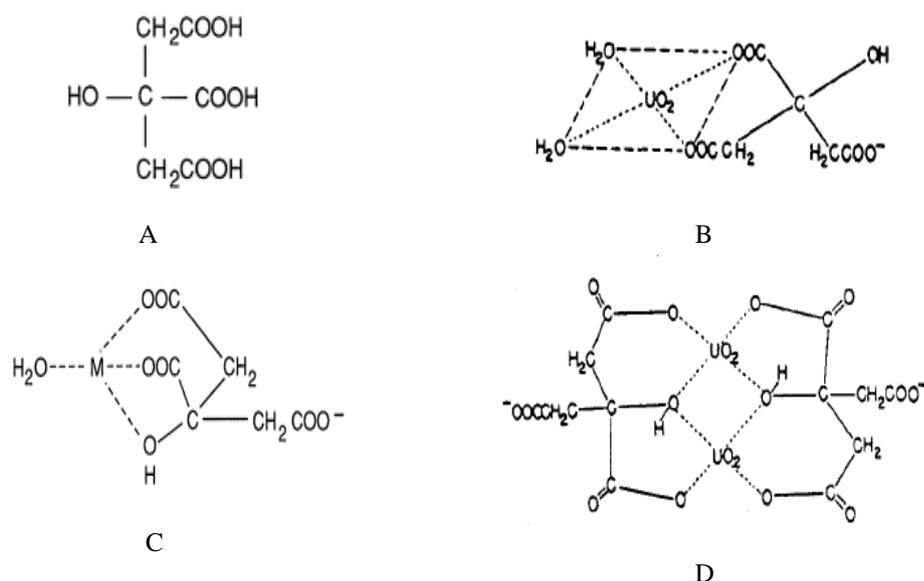
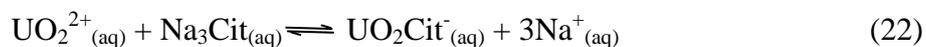


FIGURA 18 - Estrutura das espécies do complexo urânio-citrato. A, B, C e D representam ácido cítrico, complexos bidentados, tridentados e binuclear, respectivamente. Fonte: RAJAN e MARTELL, 1964.

A Equação 22 representa de forma genérica a formação do complexo urânio-citrato em presença de citrato de sódio.



Onde Na_3Cit e UO_2Cit^- representam o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e o complexo urânio-citrato, respectivamente. A literatura mostra que recuperações de urânio de até 99% podem ser alcançadas empregando-se ácido cítrico com pH abaixo de 5 como extratante (CHOY, KORFIATIS e MENG, 2006; GAVRILESCU, PAVEL e CRETESCU, 2009; KANTAR E HONEYMAN, 2006)

Os resultados da extração do urânio empregando-se o citrato de sódio como agente lixiviante estão representados na FIG. 19.

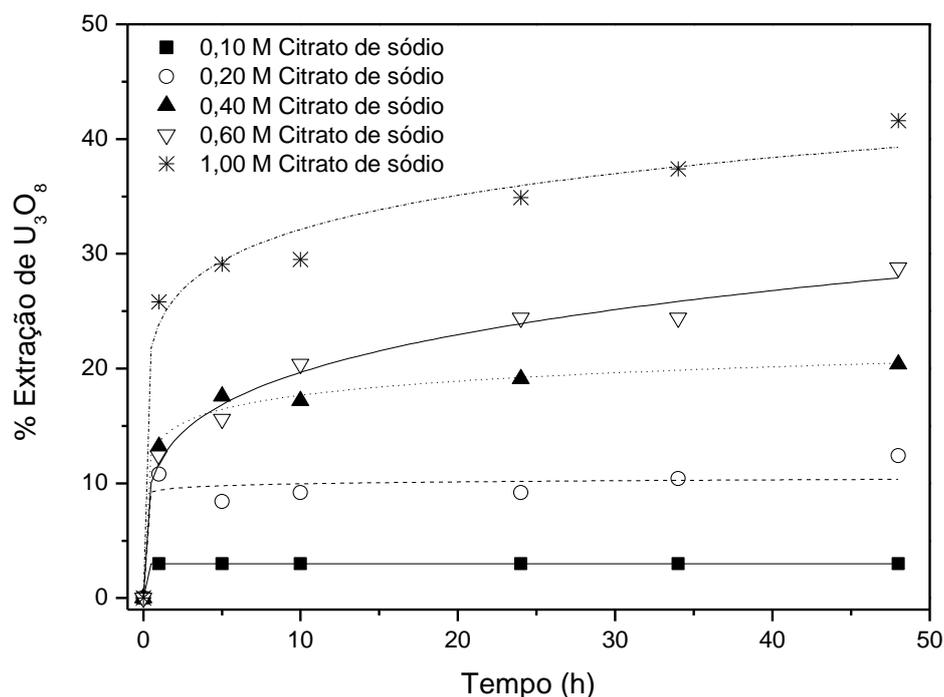


FIGURA 19 - Extração de urânio em função do tempo variando-se a concentração de citrato de sódio; T= 25°C e % Sólidos = 10

Percebe-se através da FIG. 19 que a porcentagem de urânio extraído aumenta quanto maior a concentração da solução de citrato. A maior recuperação foi de 41,6% ao final de 48 horas empregando-se solução a $1,00 \text{ molL}^{-1}$ de citrato de sódio. Essa porcentagem é baixa quando comparada aos valores de extração obtidos por Choy, Korfiatis e Meng (2006) e Francis et. al. (1993). Esses autores conseguiram recuperações próximas a 70% trabalhando com solução de ácido cítrico a $0,10 \text{ molL}^{-1}$ em pH 10 na recuperação de urânio de solos contaminados.

Gavrilescu, Paveu e Cretescu (2009) em uma publicação sobre as técnicas utilizadas para descontaminar solos com urânio mostram que a eficiência da extração do metal aumenta com a concentração do citrato, especialmente sob condições ácidas ou moderadamente básicas. Os autores, em seus levantamentos bibliográficos, citam valores de remoção que podem variar de 85 a 99% em soluções de citrato cujo pH é inferior a 5. Francis, Timpson e Wilson (1999) citam remoção de até 100% do metal de solos contaminados empregando-se solução a $0,25$ e $0,50 \text{ molL}^{-1}$ de ácido cítrico a pH 3. Os autores fizeram testes com as mesmas concentrações de citrato em outros valores superiores de pH e verificaram que a pH 10 as extrações reduziam a valores próximos de 80%.

Huang et. al. (1998) afirmam que numa faixa de pH de 2 a 9 é possível o equilíbrio entre todas as espécies de urânio complexadas pelo citrato apresentadas na FIG. 18.

Francis et. al. (1993) afirmam que em valores de pH superiores a 4 o quelato binuclear (FIG. 18) tende a reagir com os íons hidroxila formando polímeros. Essas moléculas possuem maiores dimensões e geralmente são menos solúveis em água. Diante desse fato há grande possibilidade dos polímeros gerados permanecerem insolúveis no licor, o que diminui a concentração de urânio em solução.

No presente trabalho os valores de pH variaram de 9,8 a 12,3 em 48 de lixiviação, conforme apresentado na TAB. 18

TABELA 18

Valores de pH da polpa utilizando-se concentrações variadas de citrato de sódio como solução lixiviante

$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] \text{ molL}^{-1}$	pH	% Extração U_3O_8
Tempo: 48 horas		
0,10	9,83	3,00
0,20	10,83	12,4
0,40	11,54	20,4
0,60	11,68	28,8
1,00	12,30	41,6

5.2.4. Efeito do oxidante

A presença de um agente oxidante é primordial na lixiviação de minérios de urânio, pois é necessário a oxidação do U^{4+} a U^{6+} para promover a dissolução do metal. Para assegurar que todo o urânio presente na lama estivesse em seu maior estado de oxidação, ou seja, na forma hexavalente, ensaios utilizando-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante foram realizados. Para tal empregou-se quantidades estequiométricas e um excesso de aproximadamente 10 vezes do reagente em relação ao valor estequiométrico. A influência dessa variável pode ser observada através das FIG. 20 e 21 para ambas as condições experimentais.

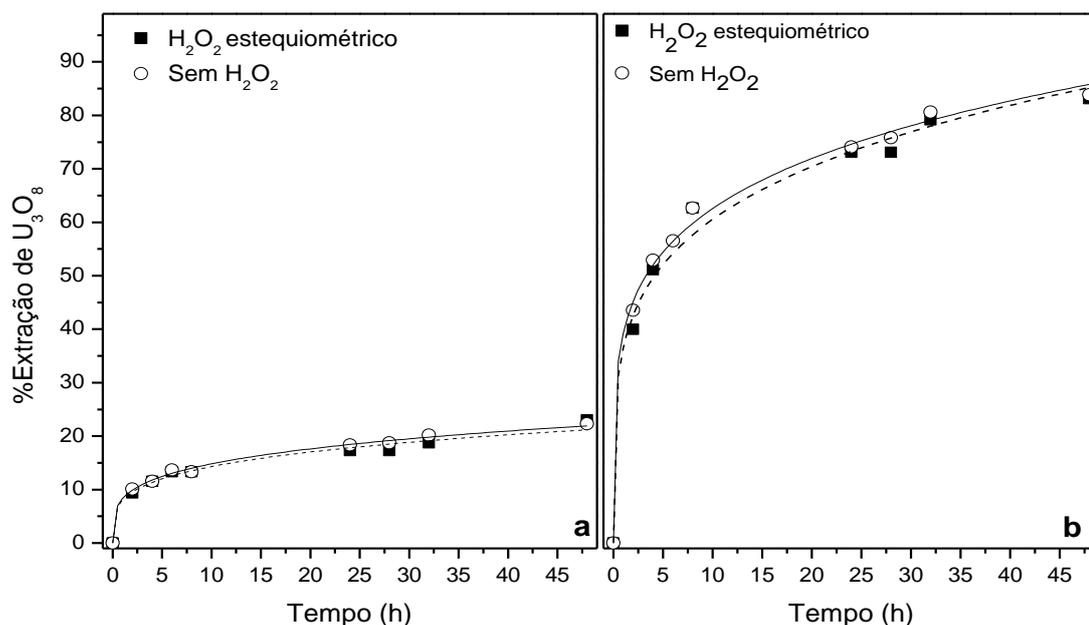


FIGURA 20 – Efeito do peróxido de hidrogênio na extração do urânio utilizando-se quantidade estequiométrica do agente oxidante. T= 25°C; 10% de sólidos. Em a) [Na₂CO₃] = [NaHCO₃] = 0.25 molL⁻¹ e em b) [Na₂CO₃] = 0.50 molL⁻¹, [NaHCO₃] = 1.00 molL⁻¹

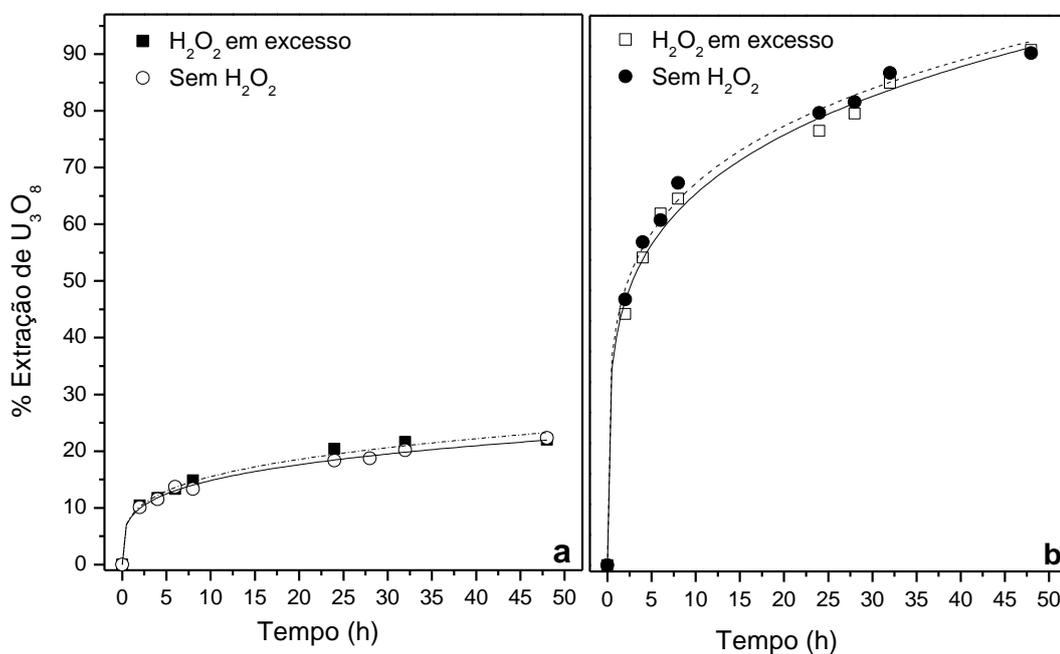
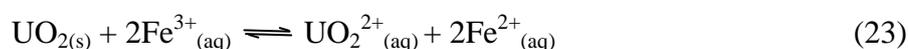
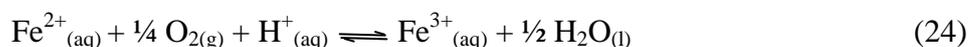


FIGURA 21 – Efeito do peróxido de hidrogênio na extração do urânio utilizando-se excesso do agente oxidante. T= 25°C; 10% de sólidos. Em a) [Na₂CO₃] = [NaHCO₃] = 0.25 molL⁻¹ e em b) [Na₂CO₃] = 0.50 molL⁻¹, [NaHCO₃] = 1.00 molL⁻¹.

Comparando as curvas obtidas nas FIG. 20 e 21 verifica-se que nenhuma variação significativa quanto à dissolução do urânio foi observada ao se adicionar quantidade estequiométrica ou excesso do agente oxidante. Isso indica que todo o urânio tetravalente tinha sido oxidado naturalmente durante o fenômeno de drenagem ácida de mina. Esta oxidação ocorreu provavelmente quando os minerais sulfetados como, por exemplo, a pirita (FeS_2) foram expostos a ambientes úmidos e oxigenados tendo-se como um dos produtos finais dessa exposição a produção de íons Fe^{3+} . Estes por sua vez agiram como um poderoso agente oxidante de vários metais presentes, dentre eles o urânio (Equação 23). Desta forma o urânio tetravalente, U^{4+} , foi oxidado a urânio hexavalente, U^{6+} .



Para manter essa reação, uma quantidade apreciável de íons Fe^{2+} produzidos após a oxidação do urânio são continuamente convertidos a íons Fe^{3+} através da oxidação por oxigênio. A Equação 24 mostra essa reação.



Diante do exposto, considera-se desnecessário a utilização de agentes oxidantes no processo de lixiviação do metal do material estudado, pois todo o urânio presente já se encontra em sua forma mais solúvel, ou seja, no estado hexavalente.

5.2.5. Influência do tempo e da temperatura

A temperatura é uma variável que está diretamente relacionada à velocidade da reação. Trabalhos como o de Aly e Rehim (2002) citam a possibilidade de se recuperar até 94,7% de urânio de monazitas em temperaturas que oscilam de 70-80°C com, no máximo, 2 horas de lixiviação. Zhang et. al. (2001) estudaram o efeito da temperatura na cinética de dissolução do urânio de materiais cerâmicos em temperaturas que variaram de 20 a 75°C. Concluíram que quanto maior a temperatura, menor a energia de ativação do sistema e, conseqüentemente, menor o tempo de reação.

O efeito da temperatura na cinética da extração do urânio foi investigado no intervalo de 25 a 65°C, utilizando-se 10% de sólidos, solução a 0,50 molL⁻¹ de carbonato de sódio e 1,00 molL⁻¹ de bicarbonato de sódio. Ensaio semelhantes foram feitos utilizando-se [NaHCO₃] e [Na₂CO₃] a 0,25 molL⁻¹, sendo esta a mais diluída das concentrações ensaiadas previamente, e, cujos valores de extração não foram satisfatórios a temperatura ambiente. Os resultados estão apresentados nas FIG. 22 e 23.

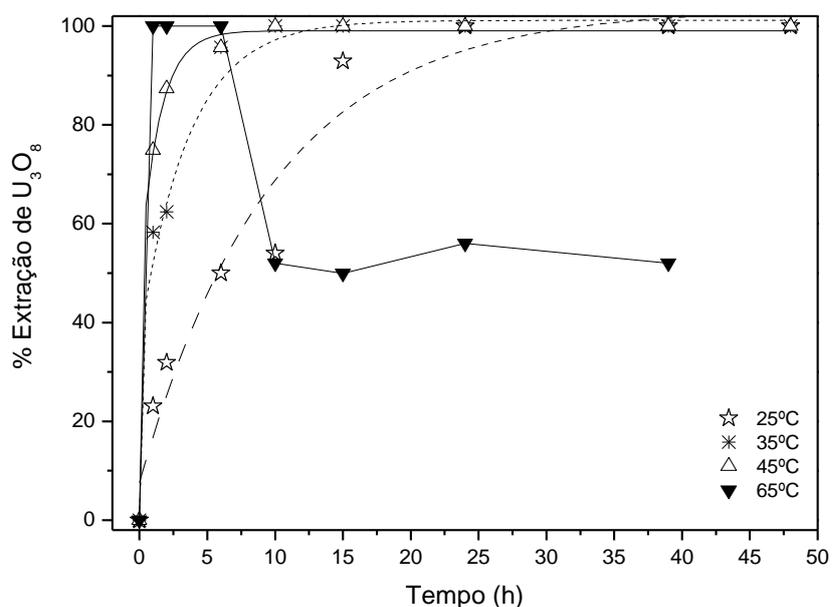


FIGURA 22 – Influência da temperatura na cinética da extração do urânio utilizando-se [NaHCO₃] = 1,00 molL⁻¹, [Na₂CO₃] = 0,50 molL⁻¹ e 10% de sólidos.

Conforme observado na FIG. 22, a cinética da reação foi fortemente acelerada com o aumento da temperatura. Comparando os ensaios feitos a 25, 35, 45 e 65°C na primeira hora de lixiviação, tem-se valores crescentes de porcentagem de extração, isto é, 23, 58, 75 e 100%, respectivamente.

Recuperações de 100% para os ensaios entre 25 e 45°C foram alcançados a partir de 10 horas de lixiviação.

Para temperatura a 65°C, embora o rendimento tenha sido de 100% com até 6 horas de processo, observou-se um decréscimo nos valores de recuperação para tempos superiores a este. Essa diminuição aconteceu provavelmente devido à decomposição térmica do bicarbonato de sódio. Como pode ser observado na TAB. 19, ocorre uma diminuição expressiva da concentração de bicarbonato de sódio e, um conseqüente aumento na

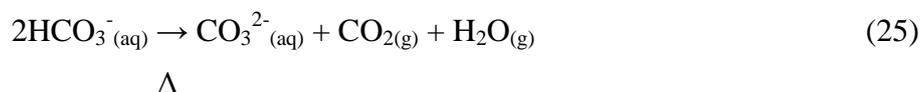
concentração de carbonato de sódio, em temperaturas superiores a 45°C. O acompanhamento das concentrações de carbonato e bicarbonato de sódio feito em amostra em branco (controle), durante este estudo, foi realizado através de volumetria de neutralização utilizando-se solução de ácido clorídrico padronizado como titulante.

TABELA 19

Controle da concentração de carbonato e bicarbonato de sódio durante os ensaios de temperatura

Temperatura (°C)	Tempo (h)	[NaHCO ₃] (molL ⁻¹)	[Na ₂ CO ₃] (molL ⁻¹)	pH solução extratora	pH da polpa
25	0	1,00	0,50	9,95	9,20
	1	1,00	0,50	9,95	9,21
	15	0,98	0,47	9,93	9,20
	24	0,98	0,46	9,91	9,23
	39	0,96	0,46	9,92	9,25
	48	0,95	0,45	9,92	9,25
35	0	1,00	0,46	9,93	9,13
	1	0,98	0,48	9,96	9,14
	15	0,87	0,52	10,12	9,29
	24	0,85	0,55	10,18	9,52
	39	0,77	0,57	10,24	9,72
	48	0,73	0,60	10,21	9,89
45	0	0,99	0,47	9,97	9,38
	1	0,97	0,49	10,0	9,33
	15	0,85	0,55	10,20	9,67
	24	0,77	0,57	10,26	9,78
	39	0,75	0,61	10,23	10,05
	48	0,72	0,63	10,24	10,13
65	0	0,99	0,45	9,96	9,30
	1	0,76	0,58	10,26	9,34
	15	0,70	0,65	10,26	9,90
	24	0,63	0,67	10,35	10,01
	39	0,57	0,72	10,42	10,20
	48	0,48	0,76	10,61	10,26

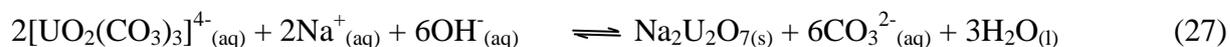
A reação de decomposição pode ser verificada na Equação 25.



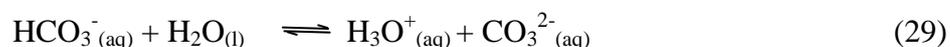
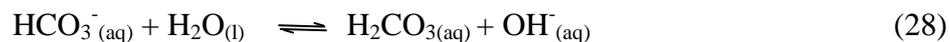
O aumento da concentração de íons carbonato em solução, apesar de ter sido significativa, não foi o suficiente para desestabilizar o pH da polpa, ou seja, a faixa de pH manteve-se dentro dos valores citados pela literatura para a formação do $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Entretanto, o que se percebeu a 65°C foi uma diminuição do urânio em solução mesmo em faixa de pH propícia à formação do complexo. Esse fato pode ser explicado pelo consumo irreversível dos íons bicarbonato durante a decomposição térmica produzindo íons carbonato, como apresentado na Equação 25. Os íons carbonato ficam em excesso no meio e, se tratando de uma base conjugada forte, haverá a sua conseqüente protonação através do hidrogênio da água, originando, dessa forma, íons hidroxila livres em solução (Equação 26).



Como a quantidade de íons bicarbonato não é suficiente para reagir com as hidroxilas produzidas na fase de protonação do carbonato (Equação 26), haverá um excesso de íons hidroxila no meio. Estas reagiram com o complexo precipitando o urânio sob a forma de diuranato de sódio ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) conforme apresentado na Equação 27.



Dessa forma a quantidade de íons hidroxila vai desaparecendo do sistema, e como a reação de protonação do carbonato (Equação 26) é reversível, mais íons carbonato sofrerão hidrólise para manter o equilíbrio do sistema. Os íons carbonato oriundos dessa hidrólise, devido ao seu caráter anfótero, podem tanto reagir como bases hidrolisando e, conseqüentemente, fornecendo mais hidroxilas para o sistema (Equação 28) quanto como ácidos, fornecendo prótons à água produzindo íons carbonato, conforme esquematizado na Equação 29.



Esse conjunto de reações paralelas mantêm o pH da polpa estável, porém a relação carbonato/bicarbonato é alterada. Face ao exposto a variação do carbonato parece ser mais influente do que o fato do pH estar dentro da faixa de complexação do urânio.

O efeito da temperatura também foi avaliado considerando soluções mais diluídas como mostrado na FIG. 23.

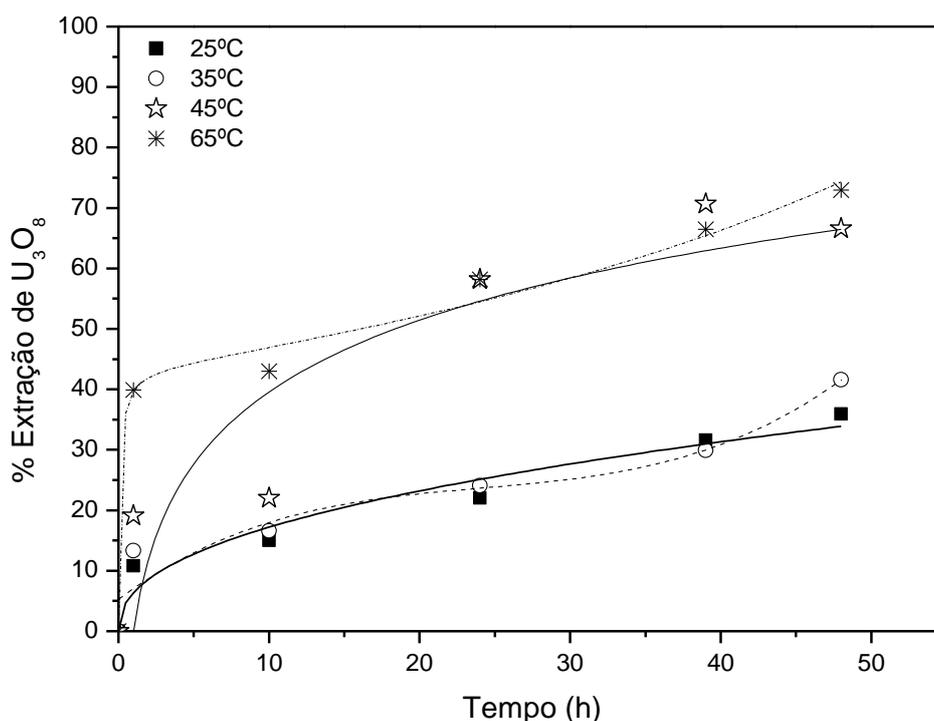


FIGURA 23 – Influência do tempo e da temperatura na cinética da extração do urânio utilizando-se $[\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,25 \text{ molL}^{-1}$ e 10% de sólidos

Praticamente não se observa diferença nos resultados obtidos a 25 e 35°C. Os melhores resultados foram obtidos nas temperaturas de 45 e 65°C. Apesar das recuperações máximas ficarem próximas a 70%, ainda são bastante superiores aos valores encontrados para temperaturas abaixo de 45°C, onde se conseguiu o máximo de 35% de extração.

Durante esses ensaios não foi verificada uma diminuição da extração com tempo. Provavelmente a decomposição do bicarbonato não gerou íons carbonato o suficiente para que ocorresse a precipitação do urânio.

Diante dos resultados obtidos conclui-se que, industrialmente, não há vantagem em se trabalhar com solução tão diluída dos agentes extratores já que extrações em torno de 70% não são atrativas economicamente para sistemas agitados e com temperatura elevada.

Testes utilizando até 30% de sólidos também foram realizados no estudo da temperatura. Porém, esta variável não teve efeito positivo trabalhando-se com teores de sólidos maiores que 10%, uma vez que as características físicas da polpa como a plasticidade foram intensificadas, o que impossibilitou continuarmos com o emprego de porcentagens mais altas de sólidos na polpa.

5.3. Estudo da recuperação do urânio do licor da lixiviação

5.3.1 Precipitação do urânio como diuranato de sódio

Critérios importantes para a escolha de um agente precipitante incluem seu baixo custo e sua seletividade. Para o urânio os precipitantes mais utilizados são o hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e amônia. Neste trabalho foi utilizado apenas o hidróxido de sódio.

A precipitação do urânio, na forma de diuranato, foi realizada, numa primeira etapa, diretamente da solução obtida após a lixiviação do metal (licor). A geração do licor foi realizada nas seguintes condições: temperatura de 25°C, tempo de extração de 20 horas, 10% de sólidos na polpa empregando-se solução a 0,50 molL⁻¹ de carbonato de sódio e 1,00 molL⁻¹ de bicarbonato de sódio. Estas foram consideradas as condições otimizadas do processo de lixiviação, sendo que todas as outras condições experimentais avaliadas estão apresentadas no ANEXO A. O licor produzido foi analisado e as principais espécies detectadas com suas respectivas concentrações estão apresentadas na TAB. 20.

TABELA 20

Constituição química das principais espécies detectáveis presentes no licor

Espécie	U ₃ O ₈	Y ₂ O ₃	CeO ₂
Concentração gL ⁻¹	0,25	0,048	0,65

O teor $0,25 \text{ gL}^{-1}$ de urânio significa 100% de extração do metal da lama. Partindo-se desse licor foi efetuada a reação de precipitação utilizando-se solução de hidróxido de sódio a 10 molL^{-1} de forma a obter um pH final do licor em torno de 12, conforme sugerido por Singh, Mishra e Vijayalakshmi (2004) que, nessas condições, conseguiram valores próximos a 100% de precipitação do metal. Os tempos de reação avaliados foram de 1, 15, 24 e 48 horas.

A análise do precipitado revelou um teor de 6,5% de urânio, na forma de diuranato de sódio ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$), o que equivale a aproximadamente 62% de precipitação do metal presente no licor. A baixa recuperação do urânio é explicada pela influencia da alta concentração de íons carbonato no licor. Segundo Merrit (1971) esses íons interferem no processo dificultando a desestabilização dos complexos do metal formados com o carbonato, dentre os quais se encontra o tricarbonatouranilato (VI), $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, pelos íons hidroxila.

A baixa concentração de urânio no precipitado (6,5%) se deve a precipitação concomitante de elementos tais como La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Th, Sr, Y, Zr e Nb em concentrações que superaram o teor de urânio, fato que inviabiliza a produção do yellow cake. Devido a esse fato fez-se necessário uma etapa de concentração do licor anterior à precipitação. Nesse sentido optou-se por trabalhar com resinas de troca iônica.

5.3.2 Resina de troca iônica

O primeiro passo para o estudo da recuperação do urânio com as resinas constituiu em um experimento preliminar, sem nenhum tipo de tratamento do licor para remoção dos íons carbonato, utilizando-se para tal diferentes massas de resina. A concentração de U_3O_8 no referido licor foi de $0,25 \text{ gL}^{-1}$ e íons carbonato de $25,1 \text{ gL}^{-1}$. Os resultados apresentados na FIG. 24 mostram uma recuperação máxima de 60% do metal o que equivale a um carregamento de 19,0 e 15,0 mg U/g empregando resina IRA 910 U e DOWEX RPU, respectivamente. Gonçalves e Ladeira (2005) conseguiram recuperações de urânio que chegaram a 99%, que corresponde a um carregamento máximo de 108 mg U/g calculado a partir dos ajustes de Langmuir, usando a resina IRA 910 U e utilizando-se o efluente ácido gerado em Caldas como solução de alimentação.

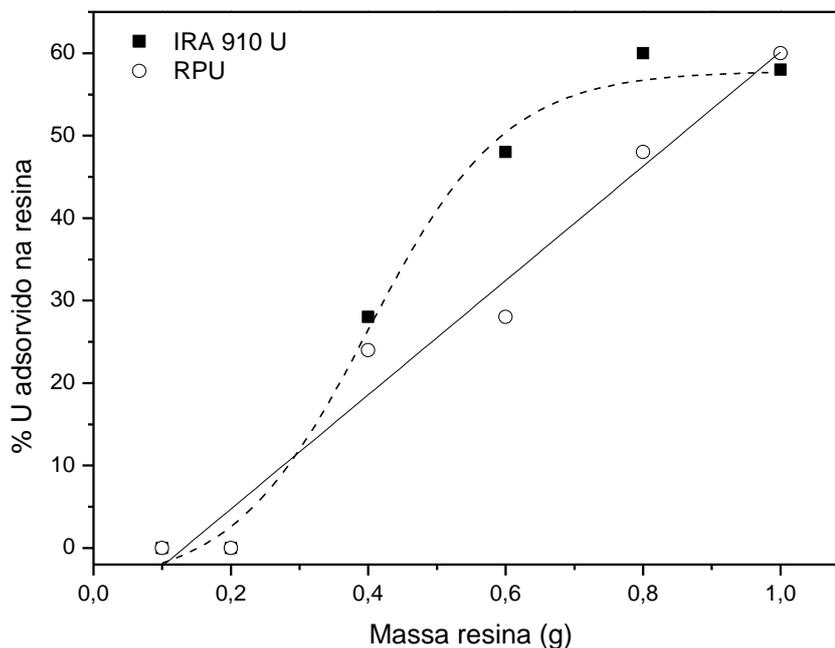


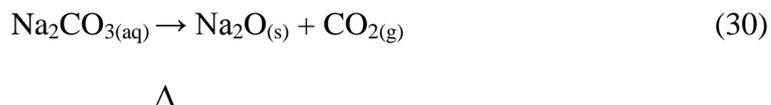
FIGURA 24 - % U_3O_8 adsorvido nas resinas utilizando-se diferentes massas do adsorvente. $[U_3O_8]$ na solução de alimentação: $0,25 \text{ gL}^{-1}$; $[CO_3^{2-}] = 25,1 \text{ gL}^{-1}$; pH licor = 9,61, volume de licor de 100 mL e 24 horas de adsorção.

Uma explicação para as baixas recuperações é a presença do íon carbonato. A alta concentração desses íons em solução constitui um agravante: a competição com o complexo aniônico tricarbonatouranilato (VI) pelos sítios de troca aniônica da resina. Quanto maior a concentração de íons carbonato em solução, menor a adsorção do urânio pela resina. Merrit (1971) afirma que para se conseguir adsorver quantidades maiores que 90% de urânio do licor é necessário que a concentração de íons carbonato esteja entre $6,0$ e $17,0 \text{ gL}^{-1}$. Ladeira e Moraes (2005) citam concentrações menores que 5 gL^{-1} de íons carbonato como sendo ideal para alcançar quantidades superiores a 96% de adsorção do urânio em resinas do tipo IRA 910 U.

Com o objetivo de diminuir a concentração de íons carbonato presentes no licor para se obter bons resultados de adsorção nas resinas, algumas técnicas foram utilizadas, dentre as quais estão: aquecimento do licor para a decomposição térmica do carbonato, utilização de hidróxido de cálcio, isto é, cal hidratada ($Ca(OH)_2$), para reagir com os íons carbonato e mistura do licor com a água da drenagem ácida de mina de Caldas.

5.3.2.1 Aquecimento do licor

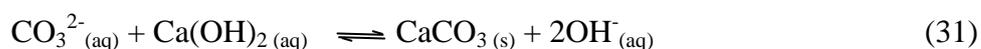
Aqueceu-se o licor até ebulição num período total de 8 horas com o objetivo de se decompor termicamente o carbonato de acordo com a Equação 30 (MAIA e OSÓRIO, 2003).



Porém, o que se pode observar durante o aquecimento foi o aumento gradativo da concentração dos íons carbonato que variou de $25,5\text{gL}^{-1}$ na condição inicial de trabalho, ou seja, 25°C para aproximadamente $72,0\text{gL}^{-1}$ durante 2 horas de ebulição. Essa variação da concentração de carbonato com o aumento da temperatura ocorre devido à decomposição térmica dos íons bicarbonato a carbonato.

5.3.2.2 Adição de hidróxido de cálcio

Objetivou-se com a adição de leite de cal a 70% p/v ao lixiviado fazer com que o hidróxido de cálcio reagisse com os íons carbonato obtendo-se como produto o precipitado de carbonato de cálcio (Equação 31).



Conseguiu-se fazer com que a concentração de íons carbonato presentes no licor caísse de $25,1\text{gL}^{-1}$ para $7,8\text{gL}^{-1}$, porém quanto menor a concentração de íons carbonato no sistema, maior o pH do licor tratado com cal, devido à geração de íons hidroxilas, e, conseqüentemente, menor a concentração de urânio devido à precipitação. A TAB. 21 mostra a concentração de íons carbonato e urânio remanescentes no licor após tratamento com hidróxido de cálcio.

TABELA 21

Concentração de íons carbonato e urânio remanescentes no licor após tratamento com hidróxido de cálcio

pH	9,64	9,76	10,01	11,04	12,54
[CO₃²⁻] gL⁻¹	25,2	24,0	20,4	19,8	7,80
[U₃O₈] gL⁻¹	0,25 ± 10	0,19 ± 10	0,23 ± 10	0,16 ± 10	0,10 ± 2

Como se pode observar a concentração de 7,80 gL⁻¹ de íons carbonato alcançada, apesar de estar dentro da faixa considerada ideal para se trabalhar com resina, não pode ser aplicada, pois a concentração de urânio no licor diminuiu em praticamente 60% (0,25 gL⁻¹ para 0,10 gL⁻¹) devido à precipitação do metal. Em decorrência da diminuição da concentração do urânio no licor, esse procedimento não foi adotado como pré-tratamento.

5.3.3 Isotermas de troca iônica

Frente ao problema associado às altas concentrações de íons carbonato no licor decidiu-se diluí-lo com a drenagem ácida de mina com o objetivo de baixar o pH da solução e, conseqüentemente, reduzir os teores de carbonato. Esse procedimento tem como conseqüência a desestabilização do complexo [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻, predominante no licor a pH 9,4, favorecendo a predominância dos íons uranila, UO₂²⁺, em valores de pH menores que 4 conforme observado na FIG. 6. Além disso, segundo Nascimento (1998) e Gonçalves (2006) o urânio presente na solução ácida começa a se precipitar em valores de pH maiores que 4,0. Para que a mistura licor/drenagem ácida chegasse a valores de pH próximos a esse, adicionou-se cuidadosamente quantidades de licor ao efluente ácido de forma que o pH final da solução obtida não fosse muito superior a 3,9. Durante esses ensaios foram geradas soluções com três valores de pH: 3,3; 3,7, 3,9 e 4,2. As concentrações de urânio presente nessas soluções, no efluente ácido e no licor estão apresentadas na TAB. 22.

TABELA 22

Concentrações de urânio presente na drenagem ácida de mina, no licor e nas soluções geradas após diluição do licor no efluente ácido

Solução	pH	[U ₃ O ₈] gL ⁻¹
Licor	9,4	0,25 ± 10
Drenagem ácida	3,1	0,014 ± 2
	3,3	0,015 ± 2
Licor + drenagem ácida	3,7	0,013 ± 2
	3,9	0,014 ± 2
	4,2	0,013 ± 2

Percebe-se que praticamente não houve alterações na concentração de U₃O₈ para a mistura licor + drenagem ácida para os três valores de pH ensaiados, pois o volume adicionado do licor para elevação do pH é pouco significativo. Sendo assim, as isotermas de adsorção foram obtidas a partir do licor diluído com o efluente ácido até pH 3,9. A quantidade de urânio adsorvido foi determinada através do balanço de massa apresentado na Equação 32.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (32)$$

Onde,

Q_e representa a concentração no equilíbrio de íons metálicos adsorvidos na fase sólida, C_o a concentração inicial na fase líquida, C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mgL⁻¹), V o volume da solução e W a massa de resina em cada recipiente. A quantidade máxima de urânio removido pelos adsorventes (Q_{máx} = mgg⁻¹de adsorvente) foi calculada a partir do ajuste da equação de Langmuir conforme equação 33. A equação de Langmuir é amplamente empregada para o modelamento dos dados de equilíbrio de adsorção.

$$Q = \frac{Q_{máx} \cdot K \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \quad (33)$$

Onde,

Q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, Q_{máx} quantidade máxima de íon adsorvido pelo sólido, C_f a concentração em equilíbrio no fluido e K é uma constante de equilíbrio relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

Os resultados de adsorção do urânio pelas resinas estão apresentados na FIG. 25 que apresenta o carregamento de urânio (mg g^{-1}) em função da concentração no equilíbrio (mg L^{-1}).

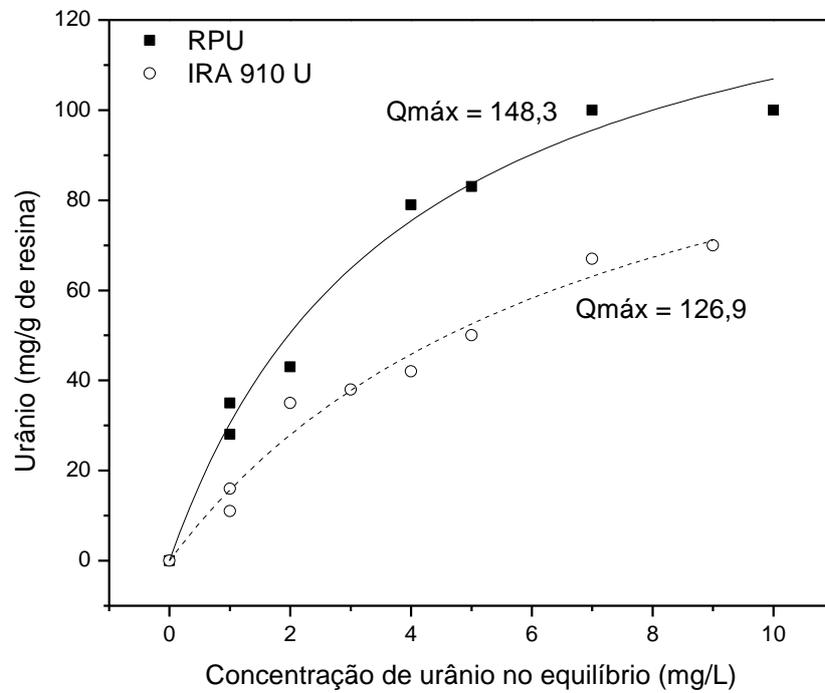


FIGURA 25 – Isoterma de adsorção para o urânio utilizando-se resinas IRA 910 U e DOWEX RPU. Solução de alimentação: drenagem ácida + licor, pH: 3,9, T : 25°C

Os carregamentos máximos de urânio, calculados a partir do ajuste a equação de Langmuir (Gonçalves, 2009) aos dados da FIG. 25, apontam para uma menor capacidade de remoção de urânio empregando-se a resina IRA 910 U. Entretanto, ambas as resinas apresentaram carregamentos máximo muito satisfatórios para urânio sendo esses valores de 148,3 e 126,9 mg U/g para as resinas DOWEX RPU e IRA 910 U, respectivamente. Gonçalves (2006) obteve um carregamento máximo de 108 mg U/g trabalhando com a resina IRA 910 U e com o efluente ácido gerado em Caldas com teor de 12 mg L^{-1} do metal a pH 3,9.

Tendo-se em vista esses valores de carregamentos e levando-se em conta que as adsorções aconteceram sob uma mesma condição, pode-se dizer que o grupo benziletildimetilamina responsável pela capacidade de troca iônica da resina IRA 910 U apresenta menor seletividade pelos íons uranila do que o grupo benziltrimetilamina da resina DOWEX RPU. Para melhor definição do processo deve-se realizar ensaios em colunas de leito fixo.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho tem como conclusões os itens a seguir:

a) O processo de lixiviação alcalina foi eficiente para a extração do urânio e a condição experimental sugerida a ser aplicada para se obter 100% de recuperação do metal é: concentração da solução de carbonato de sódio a $0,50 \text{ molL}^{-1}$, de bicarbonato de sódio $1,00 \text{ molL}^{-1}$, 10% de sólidos na polpa, tempo de reação de 20 horas e temperatura ambiente. Verificou-se também que não há necessidade de se empregar agentes oxidantes durante a lixiviação, pois todo o urânio presente na lama se encontra em sua forma mais estável, ou seja, no estado hexavalente. A temperatura mostrou-se uma variável influente na cinética da extração do urânio. A elevação da temperatura de 25 para 65°C aumentou significativamente a velocidade da reação, fato que indica que a dissolução do urânio é um processo endotérmico. Conseguiu-se recuperação de 100% em apenas 1 hora de lixiviação a 65°C , ao passo que à temperatura ambiente, isto é, aproximadamente 25°C , a extração total foi obtida com 20 horas empregando-se solução a $1,00 \text{ molL}^{-1}$ de NaHCO_3 , $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de Na_2CO_3 e 10% de sólidos. No caso soluções mais diluídas, isto é, $0,25 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, apesar da velocidade da reação também ter sido aumentada, as condições de recuperações não são interessantes, pois para se alcançar valores próximos a 70% de recuperação é necessário 48 horas de lixiviação a 65° . A 25° a extração não chega a 20% com 48 horas de lixiviação.

b) O uso de carbonato de sódio sem a presença de bicarbonato de sódio não se mostrou interessante devido, principalmente, aos altos valores de pH da polpa alcançados durante a lixiviação, o que levou a precipitação do urânio. As extrações com bicarbonato de sódio puro mostraram-se melhores que as obtidas com carbonato de sódio, porém, se comparadas às recuperações com a mistura carbonato/bicarbonato, onde a $[\text{CO}_3^{2-}]$ manteve-se fixa em $0,5 \text{ molL}^{-1}$, nota-se que a cinética da reação foi mais lenta. Soluções constituídas de carbonato de amônio e citrato de sódio não se mostraram eficientes na recuperação do urânio, pois a maior porcentagem de extração para ambas as soluções foi de, aproximadamente, 40% com 48 horas de lixiviação. Essa porcentagem é considerada insatisfatória para o presente trabalho.

c) Quanto à precipitação, a alta concentração de íons carbonato presentes em solução dificultaram o processo, fato que levou a uma recuperação de 62% de urânio do licor. Esse valor é considerado baixo quando comparado à literatura que cita até 100% de precipitação nas mesmas condições analisadas, ou seja, utilizando-se solução $\text{NaOH } 10,0 \text{ molL}^{-1}$. A baixa concentração de urânio no precipitado, 6,5%, é devido a precipitação de outros elementos presentes no licor como o La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Th, Sr, Y Zr e Nb.

d) Dentre as técnicas empregadas para diminuição da $[\text{CO}_3^{2-}]$ a que se mostrou mais adequada foi a mistura do licor com a água ácida de mina. Esse procedimento permitiu a construção de isotermas de troca iônica. A solução final deve apresentar pH menor que 3,8; que é o limite máximo de pH para o início da precipitação do urânio. Esse fato mostra a possibilidade de se recuperar conjuntamente o urânio presente na drenagem ácida de mina e no licor produzido no processo de lixiviação.

e) Os resultados obtidos do estudo das resinas de troca iônica para a recuperação do urânio do licor da lixiviação foram promissores. As isotermas de troca iônica produzidas com a mistura licor/drenagem ácida apresentaram bons resultados de carregamento de urânio pelas resinas estudadas. Porém, em termos gerais, a RPU mostrou-se um pouco melhor que a IRA 910 U, sendo esses valores de 148,3 e 126,9 mg U/g de resina, respectivamente.

7 **ALGUMAS SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Caracterização química completa do licor da lixiviação alcalina.
- Estudo da recuperação de terras raras que foram dissolvidas no processo de lixiviação alcalina.
- Otimização da técnica de troca iônica para concentração do urânio presente no licor gerado na lixiviação alcalina. Avaliar técnicas para a redução do teor de carbonato do licor. Deve-se avaliar também a troca iônica através de ensaios contínuos em colunas de leito fixo. Estudar a eluição do urânio contido nas resinas.
- Avaliação da precipitação do urânio a partir do licor gerado na eluição das resinas.
- Estudo da viabilidade de se utilizar o resíduo alcalino da lixiviação como corretivo de pH de material estéril ou rejeitos.
- Avaliar a lixiviação do urânio com ácidos para efeito comparativo na tentativa de se trabalhar com porcentagens de sólidos mais altas.

8 REFERÊNCIAS

ABDELOUAS, A.; LUTZE, W.; NUTTALL, E. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site. **Journal of Contaminant Hydrolog**, v. 34, p. 343-361, 1998.

ABRÃO, A.; ARAÚJO, J. A. FRANÇA, J. M. **Precipitação reversa de diuranato de amônio a partir de soluções de sulfato de urânio: descontaminação do íon sulfato**. São Paulo. Instituto de energia atômica, 1972. (IEA-278).

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. **Water research**. n. 39, p. 65-72, 2004.

ALY, M.; REHIM, A. An innovative method for processing Egyptian monazite. **Hydrometallurgy**, n. 67, p. 9-17, 2002.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química – questionando a vida e o meio ambiente**. Bookman, 2001.

BAUR, I.; KELLER, P.; MAVROCORDATOS, D.; WEHRLI, B.; JOHNSON, C. A. Dissolution- precipitation behaviour of ettringite, monosulfate and calcium silicate hydrate. **Cement and concrete research**. n. 34, p. 341-348, 2004.

BIFANO, M. A.; SOUZA, V.P. **Predição do potencial de Drenagem Ácida de Minas utilizando o método estatístico**. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INTERNA – CETEM. Disponível em <http://www.cetem.gov.br/publicação/extração_de_ouro_10.pdf> Acesso em 21 out. 2008.

BUCK, E.C.; BROWN, N.R.; DIETZ, N.L. Contaminant uranium phases and leaching at Fernald site in Ohio. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, p. 81-88, 1996.

CADORIN, L.M. **Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido**. 2008. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

CHERNYAEV, I. I. **Complex compounds of uranium**. Program for Scientific Translations, 1966.

CHOY, C.C.; KORFIATIS, G.P.; MENG, X. Removal of depleted uranium from contaminated soils. **Journal Hazardous Materials**, v. 136, p. 53-60, 2006.

CIMINELLI, V.S.T. **Notas de aula de Introdução ao Processamento Aquoso**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2002.

CINNÉIDE, S. Ó.; SCANLAN, J.P.; HYNES, M.J. Equilibria in uranyl carbonate systems I – the overall stability constant of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 37, p. 1013-1018, 1975.

CIPRIANI, M. **Comportamento da extração de íons metálicos em meio carboante, por N-benzoilfenilhidroxilamina-benzeno. Aplicação à determinação de elementos traço em urânio**, 1978. Disponível em <<http://www.ipen.br/biblioteca/teses/00426.pdf>>. Acesso em 28 out. 2008.

DWIVEDY, K. K.; MATHUR, A. K. Bioleaching – our experience. **Hydrometallurgy**, n. 38, p. 99-109, 1995.

EL-NADI, Y.A.; DAOUD, J.A.; ALY, H.F. Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite. **International Journal of Mineral Processing**, n.76, p. 101-110, 2005.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise do solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997.

ESPINOLA, A. **Separações analíticas e pré-concentração**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 179-223, 1988.

FENG, D.; DEVENTER, J.S.J; ALDRICH, C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags. **Separation Purification Technology**, v.40, p. 61-67, 2004.

FERNANDES, H.M.; FRANKLIN, M.R.; VEIGA, L.H. Acid rock drainage and radiological environmental impacts. A study of the Uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas. **Waste Management**, v.18, p 169-181, 1998.

FILHO, C. A.C.; BRANCO, O. E. A.; COTA, E. D. S.; BOMTEMPO, V. L. **Relatório de viagem à Unidade de Tratamento de Minérios de Caldas (INB/UTM - Caldas)**. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2009. (CDTN – RD SEGRE-01/2009).

FLORES, J. C. C. **Fechamento de mina: aspectos técnicos, jurídicos e socioambientais**. 2006. 337 p. Tese (Doutorado em ciências na área de Administração e Recursos minerais). Instituto de geociências – Universidade Estadual de Campinas, 2006.

FRANCIS, A. J. Biotransformation of uranium and other actinides in radioactive wastes. **Journal of alloys and compounds**. n. 271-273, p. 78-84, 1998.

FRANCIS, A.J., DODGE, C.J. Remediation of soils and wastes contaminated with uranium and toxic metals. **Environ. Sci. Technol.**, v.32, p.3993-3998,1998.

FRANCIS, C.W.; MATTUS, A.J.; FARR, L.L; ELLES, M.P.; LEE, S.Y. Selective leaching of uranium from uranium-contaminated soils: progress report 1. **Environmental Sciences Division Oak Ridge National Laboratory**, n. 3980, 1993.

FRANCIS, C.W.; TIMPSON, M.E.; WILSON, J.H. Bench and pilot-scale studies relating to the removal of uranium from uranium-contaminated soils using carbonate and citrate lixiviants. **Journal Hazardous Materials**, v.66, p. 67-87, 1999.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p.735-740, 2006.

GALKIN, N. P.; SUDARIKOV, B.N.; VERYARTIN, U. D.; SHISHKOV, Y. D.; MAIROV, A. A. **Technology of uranium**. Atomizdat, 1964.

GARNOV, A. Y.; RAO, L.; NASH, K.L.; BOND, A.H. Leaching of U(VI), Am(III) and Sr(II) from simulated tank waste sludges. **Separation Science and Technology**, v. 38, n. 2, p. 359-374, 2003.

GAVRILESCU, M.; PAVEL, L. V.; CRETESCU, I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. **Journal of Hazardous Materials**. n. 163, p. 475-510, 2009.

GONÇALVES, A. F. S. **Avaliação do potencial poluidor de lamas radioativas como subsídio para ações futuras de mitigação**. 2009. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). Setor de Tecnologia Mineral e Meio Ambiente, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2009.

GONÇALVES, C. R. **Remoção de manganês e recuperação de urânio presentes em água ácida de mina**. 2006. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). Setor de Tecnologia Mineral e Meio Ambiente, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2006.

GONÇALVES, C. R.; LADEIRA, A. C. Q. **Remoção de manganês e recuperação de urânio de águas ácidas de mina**. In: XXI ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA MINERAL E METALURGIA EXTRATIVA, Natal, 2005.

GRENTHE, I.; FUGER, J.; KONINGS, R. J. M.; LEMIRE, R. J.; MULLER, A. B.; CREGU, C. N.; WANNER, H. **Chemical thermodynamics of uranium**. OECD Nuclear Energy Agency. France, 2004.

HABASHI, F. **A textbook of hydrometallurgy. Metallurgie extractive**. Quebec, 1993.

HABASHI, F. **Handbook of Extractive Metallurgy**. Heidelberg, Germany: WILEY-VCH, 1997.

HOBBS, D. T. Precipitation of uranium and plutonium from alkaline salt solutions. **Radioactive waste management and disposal**. v. 128, p. 103-110, 1999.

HUANG, F. Y. C.; BRADY, P. V.; LINDGREN, E. R.; GUERRA, P. Biodegradation of uranium- citrate complexes: implications for extraction of uranium from soils. **Environ. Sci. Technol.** n. 32, p. 379-382, 1998.

HURST, F. J.; CROUSE, D. J. **Recovery of uranium from DI(2-ETHYLHEYL)PHOSPHORIC ACID (DAPEX) extractant with ammonium carbonate.** Central research library document collection. ORNL-2952 UC 10 Chemistry – Separation processes for plutonium and uranium, 1960.

INDUSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. **Reservas de urânio no Brasil.** Disponível em <<http://www.inb.gov.br/reservasbrasil.asp>> Acesso em 26 set. 2008

KANTAR, C.; HONEYMAN, B. D. Citric acid enhanced remediation of soils contaminated with uranium by soil flushing and soil washing. **J. Envir. Eng.**, v. 132, n. 2, p. 247-255, 2006.

KHORFAN, S.; SHINO, O.; WAHOUD, A.; DAHDOUH, A. Stripping of uranium from D2EHPA/TOPO solvent by ammonium carbonate solutions. **Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.** v. 44, n. 2, p. 123-132, 2000.

KIMURA, R. T. **Selective recovery of enriched uranium from inorganic wastes.** In: WM'03 CONFERENCE, Tucson, 2003.

KUHLMAN, M.I.; GREENFIELD, T.M. Simplified soil washing process for a variety of soils. **J. Haz. Mater.** v. 66, p. 31-45, 1999.

LADEIRA, A. C. Q.; MORAIS, C. A. Uranium recovery from industrialeffluent by íon exchange column experiments. **Minerals Engineering.** v. 18, p. 1337-1340, 2005.

LEE, H.; CODY, R. D.; CODY, A. M.; SPRY, P. G. The formation and role of ettringite in Iowa highway concrete deterioration. **Cement and concrete research.** n. 35, p. 332-343, 2005.

LEE, S.Y.; MARSH, J.D.J. Characterization of uranium contaminated soils from DOE Fernald Environmental Management Project Site: results of phase I characterization. **Environmental Sciences Division Oak Ridge National Laboratory**, n. 3786, Jan. 1992.

LOTTERING, M.J.; LORENZEN, L.; PHALA, N.S.; SMIT, J.T.; SCHALKWYK, G.A.C. Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores. **Minerals Engineering**, n. 21, p. 16-22, 2008.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M. B. M.; ALMEIDA, S. L. M. A. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: **Tratamento de minérios.** CETEM/MCT, 2002.

MAIA, A. S.; OSÓRIO, V. K. L. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo Solvay ao diagrama tipo Ellingham. **Química Nova.** v. 26, n. 4, p. 595-601, 2003.

MARCUS, Y.; KERTZ, A.S. **Ion exchange and solvent extraction of metal complexes**. Wiley Interscience, New York, p.241, 1969.

MASON, C. F. V.; LU, N.; TURNEY, W. R. J. R.; WILLIAMS, M. A complete remediation system for uranium-contaminated soils: application to a uranium – contaminated site at Los Alamos National Laboratory. **Remediation Journal**. v. 8, n. 3, p. 113-126, 2007.

MASON, C.F.V.; TURNEY, W.R.J.R.; THOMSON, B.M.; LU, N.; LONGMIRE, P.A.; BRAUSE, C.J.C. Carbonate leaching of uranium from contaminated soils. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 10, p. 2707-2711, 1997.

MATA, Y. N.; GONZÁLES, F.; BALLESTER, A.; BLÁSQUEZ, M. L.; MUÑOZ, J. A. Inhibition of acid rock drainage from uranium ore waste using a conventional neutralization and precipitation treatment. **Minerals Engineering**. n. 15, p. 1141-1150, 2002.

MERRIT, R.C. **The Extractive Metallurgy of Uranium**. Colorado School of Mines Research Institute, United States Atomic Energy Commission, 1971.

MORAIS, C.A., GOMIERO, L.A., SCASSIOTTI, W.F. **New route for uranium concentrate production from Caetité ore, BA; dynamic leaching – direct precipitation**. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, São Paulo, 2007.

NASCIMENTO, M. R. L. **Remoção e recuperação de urânio de águas ácidas por resina de troca iônica**. 1998. 93 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Faculdade de Química, Universidade Federal de São Carlos, 1998.

NASCIMENTO, M.R.L., FILHO, O. F.; TEIXEIRA, L.A. Recovery of uranium from acid mine drainage waters by ion exchange. **Mineral Processing & Extractive Metall.** n. 25, p. 129-142, 2004.

NETO, R. O.; PETTER, C. O. A abordagem da economia no contexto da mineração. **Rev. Esc. Minas**. v. 58, n. 1, p. 71-75, 2005.

NÓBREGA, F.A.; LIMA, H.M.; LEITE, A.L. Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina – Estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais. **Mineração**, v.61, p. 197-202, 2008.

OHLWEILER, O.A. **Química Inorgânica**. Edgard Blucher LTDA, 1973

PABLO, J. D.; CASAS, I.; GIMÉNEZ, J.; MOLERA, M.; ROVIRA, M.; DURO, L.; BRUNO, J. The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I – The effect of temperature in hydrogen carbonate medium. **Geochimica et Cosmochimica**, v. 63, n. 19/20, p. 3097-3103, 1999.

PHILLIPS, E.J.P.; LANDA, E.R.; LOVLEY, D.R. Remediation of uranium contaminated soils with bicarbonate extraction and microbial U(VI) reduction. **Journal of Industrial Microbiology**, n. 14, p. 203-207, 1995.

POSSA, M. V.; SANTOS, M. D. C. **Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada**. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, 2003. (CETEM-1).

RAJAN, K. S.; MARTELL, A. E. Equilibrium studies of uranyl complexes. III Interaction of uranyl ion with citric acid. **Inorganic Chemistry**. v. 4, n. 4, p. 462-469, 1965.

RAMANAIAH, G. V. Determination of yttrium, scandium and other rare earth elements in uranium-rich geological materials by ICP-AES. **Talanta**, v. 46, p. 533-540, 1998.

RIBEIRO, V. A. L.; AFONSO, J. C. Extração líquido-líquido de urânio (VI) do colofanito de Itaitaia (Santa Quitéria, Ceará) por extratantes orgânicos em presença de ácido fosfórico. **Quím. Nova**. v. 31, n. 8, p. 2159-2164, 2008.

RITCHIE, A.I.M. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. **MAC Short Course Handbook**, v. 22, p. 201-246, 1994.

ROSHANI, M.; MIRJALILI, K. Studies on the leaching of an arsenic-uranium ore. **Hydrometallurgy**, n. 98, p. 304-307, 2009.

SANCHES, L.E. **Tendências Tecnológicas Brasil 2015 - Geociências e Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, 2007. (CETEM/MCT).

SCANLAN, J.P. Equilibria in uranyl carbonate systems II – the overall stability constant of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ and the third formation constant of $^-\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 39, p. 635-639, 1977.

SCHMIDT, U. Enhancing Phytoextraction: The effect of Chemical Soil Manipulation on Mobility, Plant Accumulation, and Leaching of Heavy Metals. **J. Environ. Qual.**, v. 32, p. 1939-1954, 2003.

SHATALOV, V.V.; PIRKOVSKII, S.A.; SMIRNOV, K.M. Oxidation of pyrite by oxygen and concurrent leaching of uranium from ore under the conditions of an autogenous autoclave process. **Atomic Energy**, v. 102, n. 2, p. 120-124, 2006.

SHLEWIT, H.; ALIBRAHIM, M. Recovery of uranium from phosphate by carbonate solutions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 275, n.1, p. 97-100, 2008.

SILVA, J.P.S.. **Impactos causados por mineração**. Espaço da Sophia, v.1, n.8, nov. 2007. Disponível em <http://www.espacodasophia.com.br/edicoes_anteriores/11-07/colunistas/artigos/joao_paulo/joao.pdf>. Acesso em 15 set. 2008.

SINGH, H.; MISHRA, R.; VIJAYALAKSHMI, R. Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-ninyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate. **Hydrometallurgy**. n. 73, p. 63-70, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; TIMOTHY, A. N. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2002.

SONG, Y.; WANG, Y.; WANG, L.; SONG, C.; YANG, Z.; ZHAO, A. Recovery of uranium from carbonate solutions using strongly basic anion exchanger – 4. column operation and quantitative analysis. **Reactive e Functional Polymers**. n. 39, p. 245-252, 1999.

SOUZA, P.V. **Drenagens ácidas do estéril piritoso da mina de urânio de Poços de Caldas: interpretação e implicações ambientais**. 1995. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Faculdade de Engenharia de Minas. Universidade de São Paulo, 1995.

TUPINAMBÁ, G. A. Análise de rotina de urânio e tório pelo método dos nêutrons retardados. 1969. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VENTER, R.; BOYLETE, M. The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium. In: HYDROMETALLURGY CONFERENCE, 2009. The southern african institute of mining and metallurgy, 2009.

VISSER, A. E.; RUDISILLI, T. S.; BRONIKOWSKI, M. G. **Investigation of plutonium and uranium precipitation behavior with gadolinium as a neutron poison**. Savannah River Technology Center, 2003.(WSRC-TR-2003-00602).

VOGEL, A.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise química quantitativa**. LTC, 2002.

WALTON, H.F; ROCKLIN, R.D. Ion exchange in Analytical Chemistry. **CRC Press**, Boston, 1990, p. 1-49.

ZHANG, Y.; HART, K.P.; BOURCIER, W.L.; DAY, R.A.; COLELLA, M.; THOMAS, B. Kinetics of uranium release from Synroc phases. **Journal of Nuclear Materials**, n. 289, p. 254-262, 2001.

ZHOU, P.; GU, B. Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: effects of carbonate concentration and pH. **Environmental Science & Technology**, v.39, n. 12, p. 4435-4440, 2005.

ANEXOS

ANEXO A – Melhores condições selecionadas na obtenção do licor

T (°C)	Tempo (h)	[Na ₂ CO ₃]	[NaHCO ₃]	% Rec.	pH
25	15	0,5	1,0	> 91 < 95	9,85
25	16	0,5	1,0	> 95	9,85
25	20	0,5	1,0	100	9,81
25	22	0,5	1,0	95	9,88
25	22	0,5	0,85	90	10,0
25	24	0,5	1,0	100	9,90
25	24	0,5	1,0	100	9,90
25	24	0,5	1,15	~100	9,95
25	39	0,5	1,0	100	10,02
25	40	0,5	0,85	100	9,99
25	40	0,5	1,0	100	10,02
25	40	0,5	0,70	100	10,16
25	40	0,5	1,15	95	10,07
25	44	0,5	0,85	> 95	10,43
25	44	0,5	1,0	100	10,09
25	44	0,5	0,55	100	10,21
25	44	0,5	0,70	100	10,13
25	44	0,5	1,15	95	10,09
25	48	0,5	0,85	100	9,63
25	48	0,5	1,0	100	10,0
25	48	0,5	0,55	100	10,16
25	48	0,5	0,70	100	10,11
25	48	0,5	1,15	100	10,17
25	48	-	1,0	~ 90	9,37
25	48	0,5	1,0	100	10,0
35	6	0,5	1,0	> 95	9,89
35	10	0,5	1,0	100	9,89
35	15	0,5	1,0	100	9,29
35	24	0,5	1,0	100	9,52
35	39	0,5	1,0	100	9,72
35	48	0,5	1,0	100	9,89
45	2	0,5	1,0	~ 90	9,93
45	6	0,5	1,0	> 95	9,95
45	10	0,5	1,0	100	9,97
65	1	0,5	1,0	100	9,34
65	2	0,5	1,0	100	9,34
65	6	0,5	1,0	100	9,90
65	15	0,25	0,25	100	10,23

ANEXO B – Trabalhos apresentados

RECUPERAÇÃO DE URÂNIO EM REJEITOS DE MINA.

E.A. Santos, A.C.Q. Ladeira
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Av. Antônio Carlos 6627, Campus UFMG- Pampulha- CEP 31270-901
Tel: 31-30693414; Fax: 31-30693399
elizangelaaugusta@gmail.com; ana.ladeira@cdtn.br

RESUMO

A mineração é um dos setores básicos da economia do país e como qualquer outra atividade antrópica gera resíduos que impactam diretamente o meio ambiente. A Mina Osamu Utsumi das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) operou de 1982 a 1995 as atividades de lavra, beneficiamento e tratamento químico do minério de urânio. Desde então, a INB tem como principal problema para fins de fechamento da mina a drenagem ácida gerada nas pilhas de estéreis cujo pH encontra-se em torno de 3. O tratamento químico desta água, além de envolver um custo extremamente elevado, gera um precipitado rico em vários metais, dentre eles o urânio. A estocagem desse precipitado vem sendo feita na cava da mina, o que tem causado sobrecarga de poluentes químicos e radioativos em um local que não foi projetado para receber esse volume de resíduo e que não possui os requisitos necessários para a construção de um repositório. O teor de urânio encontrado no precipitado é de 0,25%, portanto semelhante ao teor do metal encontrado no minério de Caetité (BA) que está em torno de 0,30%. Neste estudo foi realizado uma avaliação do processo de lixiviação alcalina do urânio, utilizando amostra de precipitado disposto há mais de 20 anos. Os agentes lixiviantes utilizados foram carbonato e bicarbonato de sódio. Os ensaios foram feitos variando-se as concentrações dos agentes lixiviantes, o tempo de extração e a porcentagem de sólidos. As outras variáveis tais como temperatura, granulometria e agitação foram mantidas constantes. Os resultados encontrados mostraram que é possível atingir 100% de recuperação de U_3O_8 em 24 horas. A concentração de urânio na solução lixiviada é de $0,25g.L^{-1}$. Tal rendimento comprova que a recuperação do urânio deste precipitado facilita a transformação de um passivo ambiental em produto comercializável.

PALAVRAS-CHAVE: urânio, água ácida, lixiviação alcalina.

ABSTRACT

Mining industry is one of the basic sectors of the Brazilian Economy and as any other human activity it generates residues that affect the environment directly. The Mine Osamu Utsumi of the Nuclear Industries of Brazil (INB) operated from 1982 to 1995 including mining and metallurgical treatment of the uranium ore. Since then, the generation of acid mine drainage with pH around 3 is the main problem faced by INB for the mine closing. The chemical treatment of this water involves an extremely high cost and generates a residue that is rich in some metals, including uranium. There is a considerable environmental liability resulting from the residue produced during more than 20 years of water treatment. The residue is placed on the mine opening causing overload of chemical and radioactive pollution agents in a place which was not designed for that and does not have the building requirements of a repository. The content of uranium in the precipitated is 0.25% and similar to the content of the metal found in the ore of Caetité (BA) that it is around 0,30%. In the present study an alkaline leaching process was carried out to recover the uranium from the residue. Sodium carbonate and bicarbonate were used as leaching agents. The experiments were carried out by varying the concentrations of the leaching agents, the extraction time and the solid percentage. Other parameters such as temperature, particle diameter and agitation were kept constant. The results showed that it is possible to recover 100% of the uranium in 24 hours. Uranium concentration in the leaching solutions is around $0,25g.L^{-1}$. The conversion of an environmental liability into a valuable product is one of the most important aspects of this work and will generate funds for decommissioning of the uranium mine in Poços de Caldas, which is already being implemented.

Key-words: uranium, acid water, alkaline leaching.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os principais impactos ambientais causados pela mineração está a drenagem ácida de mina (DAM) que, dada sua dinâmica e persistência é considerada um dos problemas mais sérios da atividade mineradora (SILVA, 2007). A DAM originada no Complexo Minerador Industrial de Poços de Caldas pertencente as Indústrias Nucleares do Brasil, INB, é proveniente da oxidação dos sulfetos metálicos presentes nos rejeitos de baixo teor de urânio depositados nos arredores da cava da mina, em presença de oxigênio e água (NASCIMENTO *et al*, 2004). Neste processo de oxidação ocorre a formação de ácido sulfúrico com o conseqüente abaixamento do pH das águas de drenagem. De acordo com Ciminelli (2002), tal solução ácida age como agente lixiviante dos minerais presentes nos rejeitos e solos, gerando um percolado rico em íons metálicos. O tratamento químico da DAM gerada na INB Caldas é realizado através da elevação do pH do efluente ácido, inicialmente em torno de 3, para valores próximos a 10 com a adição de cal hidratada, Ca(OH)_2 . O objetivo desse processo é a precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos, assim como o ajuste do efluente aos níveis de concentração de contaminantes exigidos pelos órgãos ambientais (FERNANDES *et al*, 1995; NÓBREGA *et al*, 2008; SOUZA, 1995). O precipitado oriundo do tratamento da drenagem ácida vem sendo depositado dentro da cava da mina há mais de 20 anos.

Este precipitado consiste em um resíduo que pode apresentar riscos não desprezíveis para o meio ambiente. Sabe-se que a remediação de áreas degradadas ou contaminadas pela disposição inadequada de rejeitos/resíduos pode representar um dos maiores itens de passivo ambiental de uma empresa de mineração, que tem responsabilidades legais de zelar pela estabilidade e segurança destes a longo prazo. Algumas soluções de disposição e/ou tratamento de rejeitos/resíduos têm potencial de reduzir significativamente os riscos e o passivo, embora freqüentemente representem custos elevados. As técnicas de lixiviação ácida e alcalina são apresentadas aqui como uma opção para a diminuição de riscos ambientais desses rejeitos/resíduos uma vez que estas possibilitam a recuperação e o reaproveitamento de vários elementos que são nocivos ao meio ambiente, dentre eles o urânio.

O teor de urânio presente no precipitado oriundo do tratamento da DAM em Caldas está em torno de 0,25%, sendo, pois, semelhante ao teor do metal encontrado no minério de Caetité (BA) que encontra-se na faixa de 0,30% (GOMIERO *et al*, 2007). Este precipitado, também denominado lama alcalina, pode consistir em uma interessante fonte de urânio, mas para seu completo reaproveitamento, uma avaliação técnica e econômica deve ser conduzida. Estima-se que a recuperação do urânio deste material geraria um total de 150 toneladas de U_3O_8 . A extração do urânio desta lama pode ser realizado através de técnicas de lixiviação, dentre as quais encontra-se a lixiviação alcalina tendo como agentes lixiviantes reagentes como o carbonato e o bicarbonato de sódio (MERRIT, 1971).

Apesar da lixiviação ácida em meio sulfúrico ser citada como um dos processos mais comuns utilizados para a recuperação do urânio de minérios, a lixiviação alcalina é considerada uma técnica mais seletiva para o metal. A dissolução do urânio através da lixiviação alcalina acontece devido a formação do ânion complexo tricarbonato de uranilato (VI), $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, o que permite o uso de soluções de carbonato de sódio ou amônio como agentes lixiviantes. Se urânio tetravalente está presente, é necessário o uso de agentes oxidantes para converter o urânio tetravalente em urânio hexavalente, que é a forma mais solúvel do metal. A formação de íons hidroxila durante o processo de lixiviação pode levar a formação de uranatos insolúveis (formados em pH acima de 10,5), o que diminui a presença de íons U^{6+} disponíveis em solução. Para evitar a formação indesejável destes uranatos, adiciona-se bicarbonato de sódio a solução lixiviante, pois estes neutralizarão as hidroxilas (MERRIT, 1971; HABASHI, 1997).

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um processo de lixiviação alcalina específico para o urânio presente no precipitado gerado na INB Caldas disposto há mais de 20 anos na cava da mina de forma a recuperá-lo através da utilização de técnicas hidrometalúrgicas tendo como objetivo final a produção do yellow cake. O estudo é parte de um projeto maior que servirá também como suporte para o descomissionamento da mina que está em fase de implementação.

2. METODOLOGIA

2.1 Coleta e preparação da amostra

A amostra de lama empregada neste estudo foi coletada na cava da mina, local onde o material é depositado atualmente.

Os seguintes procedimentos foram adotados na preparação do material: (1) secagem em estufa a 50°C por cerca de 24 horas; (2) moagem a seco em moinho de barras por 30 minutos; (3) homogeneização; (4) pulverização e peneiramento em peneira de 65 mesh.

2.2 Caracterização química e mineralógica da amostra

A técnica de difração de raios-X realizada pelo difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Geigerflex, semi-automático e tubo de raios-X de cobre permitiu a identificação das fases cristalinas da lama. A análise foi efetuada em amostra tal qual e a identificação das fases cristalinas foram feitas por comparação dos difratogramas de raios X com o banco de dados da ICDD – International Center for Diffraction Data / JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standart. A caracterização química da amostra foi obtida através das técnicas de fluorescência de raios-X (sistema KEVEX de produção e análise de raios X constituído de fonte de Am-241 e detector Si(Li) cujo fabricante é KEVEX-RAY, modelo SIGMAX-9050) e espectrometria de raios-X por dispersão em energia (modelo EDX-720, marca SHIMADZU).

2.3 Ensaios de lixiviação

Os ensaios foram realizados em béqueres de vidro devidamente fechados com tampa de acrílico sob agitação mecânica de aproximadamente 200 rpm, o suficiente para manter a polpa em suspensão e eliminar a formação de vórtice. Alíquotas de 15 mL foram retiradas após os tempos estabelecidos (16, 24, 40, 44 e 48 horas) e a separação sólido/líquido foi realizada através de centrifugação a 4000 rpm durante um período de 15 minutos. Os resíduos da lixiviação foram submetidos à secagem em estufa a 50°C, durante 24 horas. Amostras da lixívia e do resíduo foram encaminhadas para análise de U_3O_8 . Utilizou-se soluções a 0,55; 0,85; 1,00 e 1,15 mol.L⁻¹ de bicarbonato de sódio. As concentrações das soluções de carbonato de sódio estudadas foram: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50 e 2,00 mol.L⁻¹. As porcentagens de sólidos estudadas foram 10, 20, e 40%. Outras variáveis como temperatura e granulometria foram mantidas constantes em 25°C e 0,21 mm, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da amostra

O resultado da identificação das fases cristalinas da lama por difração de raios-X está apresentado na tabela 1.

Tabela I – Identificação das fases cristalinas por Difração de Raios-X

Amostra	Fase cristalina identificada			
	Predominante (>60%)	Maior (<30%)	Menor (<10%)	Minoritária (<5%)
Lama	Ettringita	Gipso	Calcita	Bassanita

A Ettringita, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$, é a fase predominante da amostra seguida pelo Gipso, $CaSO_4.2H_2O$, como fase maior. O Gipso apresenta algumas características peculiares como elevada plasticidade e endurecimento rápido que podem interferir no processo de lixiviação do urânio presente na lama, uma vez que a polpa produzida endurece muito rápido quando se trabalha com porcentagem de sólidos muito altas. A Bassanita, $(CaSO_4.0,5H_2O)$, uma forma desidratada do Gipso, presente na fase minoritária, se reidrata em presença de água, adquirindo a consistência mecânica da forma estável reidratada o que colabora para a rigidez da polpa (CUNHA e SILVA.). Além disso, existe o provável consumo de íons carbonato presentes na solução lixiviante que reagem com o cálcio solubilizado dos minerais Ettringita, Gipso e Bassanita. Esse consumo é justificado pela reação de formação de carbonatos insolúveis tal como o carbonato de cálcio ou calcita $CaCO_3$.

Os resultados da caracterização química da lama apresentados na tabela II mostraram uma predominância de cálcio e enxofre na amostra, em concordância com as fases constituintes expostas na tabela I.

Tabela II – Caracterização química da lama

Elemento	Teor (%)
U ₃ O ₈	0,25
CaO	30,3
SO ₃	15,7
MnO	3,74
Al ₂ O ₃	10,9
SiO ₂	1,88
P ₂ O ₅	1,46
Fe ₂ O ₃	0,92
MgO	0,68
ZnO	0,39
V ₂ O ₅	0,26
F	2,00
Terras raras	2,96
Umidade	28,6

O teor de cálcio apresentou-se elevado devido ao processo utilizado para neutralizar o efluente, que consiste na adição de cal, e também a uma pequena fração deste elemento na água ácida. Já o enxofre, na forma de sulfato, é decorrente da oxidação dos sulfetos e está presente na drenagem ácida em concentração de 2,4g.L⁻¹. Verificou-se a presença de outros metais na lama sendo alguns bastante tóxicos como, por exemplo, o zinco, manganês e o flúor e outros que possuem isótopos radioativos como o urânio e tório. A presença desses elementos metálicos é decorrente da lixiviação ácida da mina.

3.2 Lixiviação alcalina

A escolha pela utilização da lixiviação alcalina baseou-se no fato do pH final da polpa de precipitado na estação de tratamento de Poços de Caldas estar próximo de 10. Essa condição é favorável a esse tipo de lixiviação, pois dispensa o uso de reagentes para o ajuste do pH em valores necessários para a execução da técnica. Estudos anteriores mostraram que para a realização da lixiviação ácida neste material necessitava-se de aproximadamente 2 ton de ácido/ton de precipitado para a redução do pH até 1. O consumo de ácido estimado para a lixiviação do minério de urânio encontra-se na faixa de 18 a 54 kg/ton de minério sendo que para minérios carbonatados este consumo pode ser maior que 181 kg de ácido/ton de minério. Desta forma o consumo de ácido apresentado pelo precipitado é excessivo quando comparado aos valores necessários para o tratamento de minérios (INB, 1997; MERRIT, 1971).

As figuras 1, 2 e 3 mostram a porcentagem de extração de urânio variando-se a concentração de carbonato, o tempo de lixiviação, a porcentagem de sólidos e as concentrações da solução de bicarbonato de sódio. Através da figura 1 é possível perceber a influência da concentração de carbonato de sódio no processo de lixiviação. De um modo geral as extrações não foram efetivas resultando em valores menores que 50%. As concentrações de 0,50 e 2,00 mol.L⁻¹ foram as que apresentaram os melhores resultados.

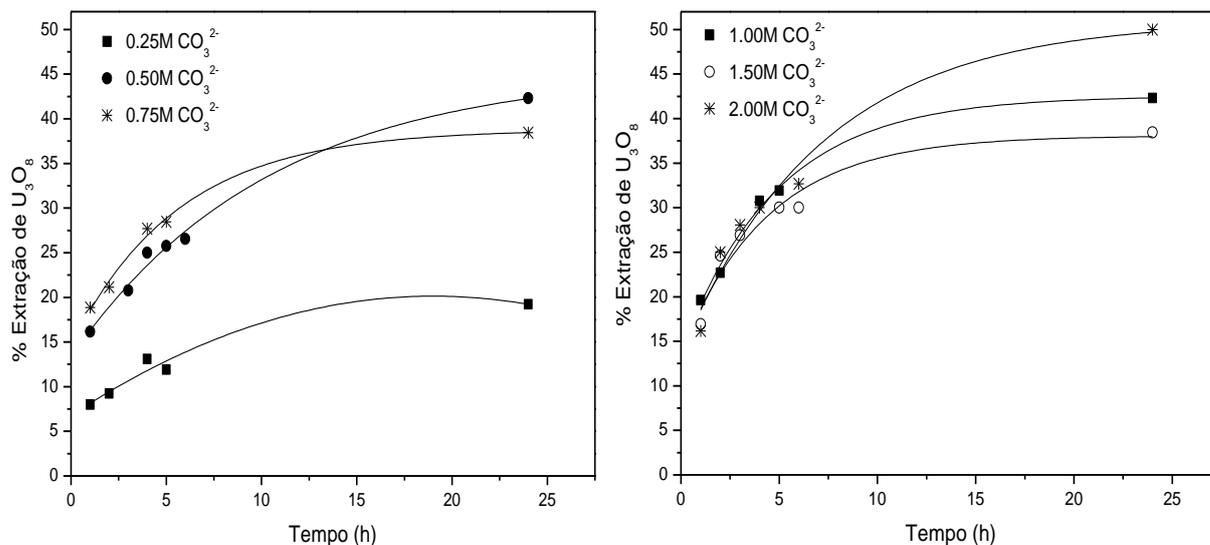
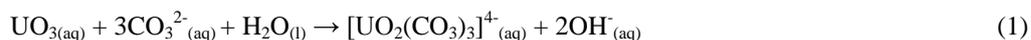


Figura 1 - Extração de urânio em função do tempo verificada nos ensaios de lixiviação alcalina variando-se a $[\text{CO}_3^{2-}]$; $T = 25^\circ\text{C}$; $[\text{HCO}_3^-] = 0,25 \text{ M}$ e % Sólidos = 10.

Para a $[\text{CO}_3^{2-}]$ fixada em $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ ocorre uma extração de aproximadamente 43% do urânio em um tempo de 24 horas. Resultado ligeiramente superior foi obtido para a $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$, obtendo-se como resposta 50% de extração. A literatura apresenta valores cujas concentrações de carbonato de sódio variam de 0,25 a 0,60M e 0,01 a 0,50M para bicarbonato de sódio, obtendo-se, no máximo, 82% de extração do metal (CHOY *et al.*, 2005; MASON *et. al.*, 1997 MERRIT, 1971; SHLEWIT e ALIBRAHIM, 2007, ZHOU E GU, 2005). No processo de lixiviação a função dos íons carbonato é disponibilizar o urânio para a solução através da formação de um complexo aniônico solúvel denominado tricarbonato de uranila de acordo com a reação 1:



Desta forma, levando-se em consideração que os resultados obtidos citados acima são semelhantes tecnicamente e visando o menor consumo de reagentes, optou-se por fixar a $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ em todos os ensaios subsequentes.

A figura 2 apresenta o estudo referente a influencia da porcentagem de sólidos na extração do metal.

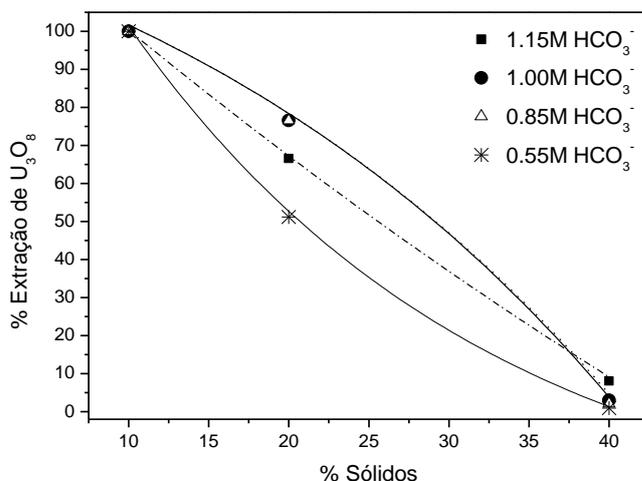
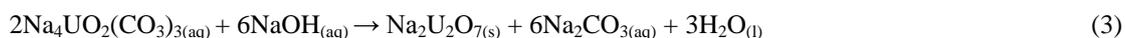


Figura 2 – Efeito da porcentagem de sólidos na extração de urânio verificada nos ensaios de lixiviação alcalina. T = 25°C e [CO₃²⁻] = 0,5M.

Observa-se na figura 2 uma diminuição da porcentagem de extração do urânio à medida que se aumenta a porcentagem de sólidos trabalhada. Nota-se que esse fato acontece independentemente da concentração da solução de bicarbonato de sódio estudada. Obteve-se um valor de 100% de extração do metal utilizando-se porcentagem de sólidos de 10% em qualquer uma das concentrações de bicarbonato de sódio avaliadas. Com 20% de sólidos as melhores extrações ficaram próximas de 80%. Resultados obtidos com polpa a 40% de sólidos mostram uma extração máxima próxima de 10% sendo, portanto, considerada não satisfatória para o presente trabalho. O baixo rendimento em condições de elevada porcentagem de sólidos deve-se a alta viscosidade/plasticidade da polpa devido à presença de grandes quantidades de Gipso nas amostras. Este fato contribuiu negativamente para a solubilização do urânio. Desta forma sugere-se 10% de sólidos como porcentagem ótima de trabalho.

A figura 3 apresenta os resultados referentes à influência do tempo de lixiviação e da concentração da solução de bicarbonato de sódio no processo de lixiviação do urânio. Os resultados mostram que, independente da concentração de bicarbonato de sódio utilizada, tem-se uma recuperação de 100% do metal em 48 horas de lixiviação. Mason (1997) reporta um tempo de 48 horas para a lixiviação de 80% do urânio de solos contaminados, enquanto que nos estudo de Zhou e Gu (2005), também para solos contaminados, este tempo é de 20 horas para 82% de extração. A cinética de dissolução do urânio foi grandemente favorecida em [HCO₃⁻] = 1,00 mol.L⁻¹, onde observa-se que com 16 horas de lixiviação foi possível obter extrações acima de 95%. Nesta condição a solução resultante da lixiviação apresentou concentração de U₃O₈ de aproximadamente 0,25g.L⁻¹. Segundo Merrit (1971) a função dos íons bicarbonato é reagir com as hidroxilas que são formadas durante o processo de lixiviação, como mostrado na Equação 2, impedindo que estas reajam com o urânio hexavalente formando uranatos insolúveis, neste caso o Na₂U₂O₇ como apresentado na Equação 3



A formação do diuranato de sódio compromete o processo tornando-o tecnicamente e economicamente inviável. Os valores de pH de todos os ensaios foram medidos antes de cada coleta das alíquotas e, no geral os testes apresentaram valores entre 9 e 11. Esse fato, a princípio, minimiza a possibilidade de precipitação do urânio, pois segundo Merrit (1997) a precipitação do diuranato de sódio acontece em pH acima de 10,5.

É possível sugerir, através da análise da figura 3, duas vias de trabalho que levam, tecnicamente, ao mesmo resultado: lixiviação utilizando-se $[\text{HCO}_3^-] = 0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ durante um período de 44 horas ou a utilização de solução $[\text{HCO}_3^-] =$

$1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 16 horas, ambas a 25°C , 10% de sólidos e $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Na primeira opção tem-se uma economia referente ao gasto com reagentes; já na segunda alternativa, o retorno econômico é justificado pelo menor gasto de energia elétrica utilizada nos tanques de lixiviação. Uma avaliação econômica mais detalhada deve ser realizada já que ambos os insumos são considerados de custo elevado.

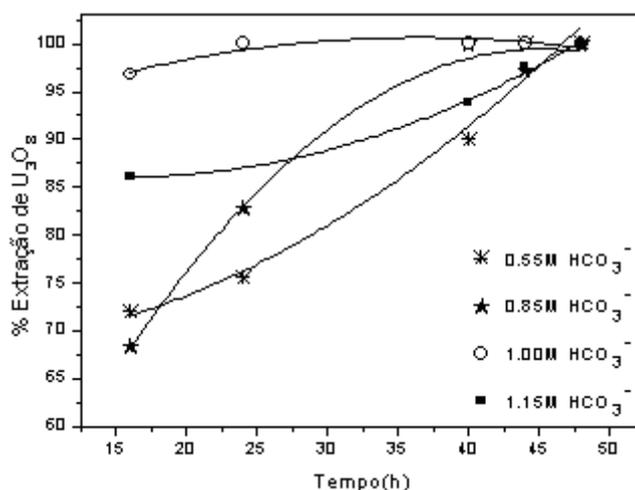


Figura 3 - Extração de urânio em função do tempo verificada nos ensaios de lixiviação alcalina variando-se o tempo do processo. $T = 25^\circ\text{C}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,5\text{M}$ e % Sólidos = 10.

4. CONCLUSÃO

A caracterização química da amostra mostrou que os elementos majoritários são cálcio, alumínio, enxofre, ferro e manganês. Como minerais foram identificados a Ettringita, o Gipso, a Calcita e a Bassanita todos apresentando cálcio como principal constituinte em decorrência do processo de tratamento da água ácida com cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Verificou-se que a concentração dos agentes lixivantes exerce um efeito significativo na extração do urânio, tendo-se, de forma geral, um aumento da eficiência da dissolução com o aumento da concentração da solução de bicarbonato de sódio. Com relação à porcentagem de sólidos, à medida que se aumenta a porcentagem de sólidos, tem-se uma diminuição na porcentagem de extração do urânio sendo que 10% foi o valor ótimo estipulado para esta variável. O tempo de lixiviação também apresentou um efeito marcante na dissolução do urânio, sendo que, para todos os ensaios, o tempo máximo de 48 horas mostrou-se suficiente para a recuperação total do metal.

Os resultados dos ensaios de lixiviação da lama alcalina de Poços de Caldas mostram que as melhores condições a serem utilizadas no processo para obter resultados maiores que 95% de extração são: 10% de porcentagem de sólidos, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 48 horas de extração ou $[\text{HCO}_3^-] = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ por 16 horas de lixiviação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho, a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, a INB Caldas pelo fornecimento das amostras.

6. REFERÊNCIAS

CHOY, C.C.; KORFIATIS, G.P.; MENG, X. Removal of depleted uranium from contaminated soils. Journal Hazardous Materials, v. 136, pp. 53-60, 2006.

CIMINELLI, V.S.T. (2002). Notas de aula de Introdução ao Processamento Aquoso. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte.

CUNHA, L.M.; SILVA, A.J.C. Avaliação do desempenho mecânico de pastas de gesso para revestimento em contato permanente com água. Disponível em <<http://www.tecomat.com.br/2009/informe/Larissa%20-%20Conder%202007.pdf>>. Acesso em 25 mar. 2009

FERNANDES, H.M.; VEIGA, L.H.S.; FRANKLIN, M.R.; PRADO, V.C.S.; TADDEI, F. Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: A study case at the Poços de Caldas uranium mining and milling site, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v.52, pp. 161-173, 1995.

HABASHI, F.. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume 3. Heidelberg, Germany: WILEY-VCH, pp.1601-1612, 1997.

GOMIERO L.A.; SCASSIOTTI, W.F.; MORAIS, C. A. (2007). Dynamic leaching of uranium ore from Caetité s facilities BA, Brazil a comparison with the heap leaching process. In: VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology XXII Encontro Nac. de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto. VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology XXII. Universidade Federal de Ouro Preto, v. II. p. 51-57.

Indústrias Nucleares do Brasil S.A, INB. Ensaio de solubilização de urânio contido no DUCA. Nota técnica 005/97.

MASON, C.F.V.; TURNEY, W.R.J.R.; THOMSON, B.M.; LU, N.; LONGMIRE, P.A.; BRAUSE, C.J.C. Carbonate leaching of uranium from contaminated soils. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 10, pp. 2707-2711, 1997

MERRIT, R.C., 1971. *The Extractive Metallurgy of Uranium*. Colorado School of Mines Research Institute, United States Atomic Energy Commission, pp.23, 59-99.

NASCIMENTO, M.R.L., FILHO, O. F.; TEIXEIRA, L.A. Recovery of uranium from acid mine drainage waters by ion exchange. *Mineral Processing & Extrative Metall. Rev.* 25, pp. 129-142, 2004.

NÓBREGA, F.A.; LIMA, H.M.; LEITE, A.L. Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina – Estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais. *Mineração*, v.61, pp. 197-202, 2008.

SHLEWIT, H.; ALIBRAHIM, M. Recovery of uranium from phosphate by carbonate solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 275, n.1, pp. 97-100, 2008.

SILVA, J.P.S.. Impactos causados por mineração. *Espaço da Sophia*, v.1, n.8, nov. 2007. Disponível em <http://www.espacosophia.com.br/edicoes_anteriores/11-07/colunistas/artigos/joao_paulo/joao.pdf>. Acesso em 2 fev. 2009.

SOUZA, P.V. Drenagens ácidas do estéril piritoso da mina de urânio de Poços de Caldas: interpretação e implicações ambientais, USP, São Paulo, 141p. (dissertação de mestrado) 1995.

ZHOU, P.; GU, B. Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: effects of carbonate concentration and pH. *Environmental Science & Technology*, v.39, n. 12, pp. 4435-4440, 2005.

2009 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009
Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN

LEACHING OF URANIUM FROM THE OSAMU UTSUMI MINE WASTES, INB CALDAS, MINAS GERAIS

Elizângela. A. Santos, Ana Cláudia Q Ladeira

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Av. Antonio Carlos 6627, Campus UFMG- Pampulha- CEP 31270-901
Tel: 31-30693414; Fax: 31-30693399;
Email: elizangelaaugusta@gmail.com
ana.ladeira@cdtn.br

ABSTRACT

Mining is one of the leading sectors of the Brazilian economy and as any other anthropogenic activity it generates residues that impact the environment directly. The Osamu Utsumi Mine, which belongs to the Nuclear Industries of Brazil (INB), operated from 1982 to 1995 with the activities of mining and metallurgical treatment of the uranium ore. Since then the INB has as a main environmental problem, the generation of acid mine drainage from wastes having its pH around 3. The chemical treatment of this acid water incurs an extremely high cost and generates a precipitate that is rich in some metals, including uranium. This precipitate has been disposed of in the mine opening and has caused an overload of chemical pollutants and radioactive elements in a place that was not planned to receive this volume of residues and does not meet the necessary condition for the construction of a repository. The content of uranium in the precipitate is approximately 0.25% - similar to the content of the metal found in the ore in the Caetité Mine (BA) - around 0.29%. The recovery of this uranium from the precipitate would generate a total of 150 tons of U_3O_8 . In the present study an alkaline leaching process was carried out aiming at recovering the uranium from sludge samples disposed of for over 20 years. Sodium carbonate and bicarbonate were used as the leaching agents. The experiments were carried out by varying the concentrations of the leaching agents, extraction time and the solid percentage. The other parameters such as temperature, particle size and agitation were kept constant. The results showed that the recovery of the uranium can reach 100% in 24 hours. The uranium concentration in the solutions is around 250 mg.L^{-1} when using 10% of solids. Preliminary results showed that the recovery of uranium from the sludge would be a feasible practice. The conversion of an environmental liability into a valuable product is one of the most important objectives of this work.

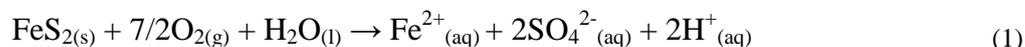
Key words: uranium, acid water, carbonate leaching, sludge

1 INTRODUCTION

Mining and milling of uranium ore has the potential to cause environmental pollution in nearby water courses and aquifers with radionuclides, metals and other contaminants. The Osamu Utsumi Mine belonging to Indústrias Nucleares do Brasil, INB, located in Caldas/MG extracted and processed uranium from 1982 to 1995. The operations contributed to the formation of two principal sources of environment contaminants: waste rock dump and tailings dam. After 13 years the uranium mining and milling operations have ceased. Since then, the mine has an active maintenance system whose focus is the treatment of the acid drainage generated in the open pit of the mine, waste dumps and tailings dam. Acid mine drainage (AMD) is a serious problem in the mining and mineral industry. AMD is especially harmful because it can occur indefinitely - long after mining has ended. It is also relevant due to the environmental impact and the high costs involved in its neutralization [1].

AMD originated in the Osamu Utsumi mine occurs owing to the oxidation of the great amount of sulfide waste and tailings with low uranium content (250 mg/kg) disposed of in the mine's surrounding areas in the presence of water and oxygen. In the oxidation process

sulfuric acid formation occurs alongside the consequent reduction of the pH of the draining water. Once acid drainage is originated, the metals are discharged into the surrounding environment and become readily available to biological organisms. The occurrence of pyrite, FeS₂, as a constituent of the ore plays an important role in the generation of acid drainage and the main reaction of the oxidation may be written according to equation 1 [2, 3].



Acid mine waters typically contain high concentrations of both dissolved heavy metals and sulphate, turbidity and pH values as low as 2 [4]. These conditions may prohibit the discharge of untreated acid mine waters into public streams since they have a detrimental effect on aquatic plant and fish life. The chemical treatment of the AMD generated in the INB Caldas is carried out through the increasing of its pH, initially around 3, up to values next to 10, with the addition of lime - Ca(OH)₂. The objective of this process is the simultaneous precipitation of metallic ions as hydroxides and the increase in pH. [1, 5, 6]. The sludge produced has been disposed of into the open pit over 20 years due to the exhaustion of the capacity of the tailing dam. This practice has been a serious problem for the general management strategy in the facility and can pose a threat to the environment.

The uranium content in the precipitate generated in the treatment of the AMD in Caldas is around 0.25%, and is similar to the content found in other ordinary uranium ores that have been treated throughout the world [7]. The precipitate, also called *alkaline sludge*, consists in a significant source of uranium. The recovery of the uranium would generate a total amount of 150 tons of U₃O₈. The extraction of the uranium from this sludge can be achieved through leaching techniques, such as alkaline leaching using carbonate and bicarbonate of sodium as leaching agents [8].

Uranium is characteristically leached from uranium ores by acid extractants or carbonate based extractants. The extraction of uranium ores with sulfuric acid will be cheaper than the process developed with nitric acid. Although the leaching using sulfuric acid is cited as one of the most common processes for the recovery of uranium ores, sodium carbonate has also been used in the mining industry to extract uranium from carbonate bearing ore. The major disadvantage of the carbonate leaching process is the slow dissolution kinetics associated with the alkaline process, as compared with acid leaching [8, 9, 10]. Several benefits of the carbonate leaching process include high selectivity (because many metals are not soluble in alkaline solutions) and high purity of the solution produced, which makes direct precipitation of uranium from the leach liquor easier [8]. The removal of uranium from an alkaline medium is possible due to the formation of uranyl tricarbonate, [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ a very stable anion in the pH range 8-11 [9, 11]. The efficiency of the carbonate-bicarbonate extractions depend on the mineralogical characteristics of the ore. Materials containing uranium in the tetravalent state require oxidant agents (e.g. sodium perchlorate, potassium permanganate and hydrogen peroxide) in order to convert it into uranium hexavalent, which it is the most soluble form of the metal. In addition, carbonate leaching is particularly advantageous in the treatment of ores with a high content of carbonates, since these minerals are not attacked by carbonate solutions.

The goal of this research is to examine the applicability of hydrometallurgical techniques such as alkaline leaching for the extraction of the uranium present in the precipitate found in the

INB Caldas through the determination of the effects of various parameters, like carbonate and bicarbonate concentration and oxidant reagents in the final recovery.

2 EXPERIMENTAL PROCEDURES

2.1 Sample preparation

The sludge sample was collected in the open pit of the Osamu Utsumi mine. The sample was dried in air at 50°C for 24 hours, and ground to an average particle size of 0.21 mm.

2.2 Chemical and mineralogical characterization

The Uranium was analyzed in an energy-dispersive X-ray spectrometer (KeveX system, model SIGMAX-9050). This technique uses an americium source, ^{241}Am , for γ -ray generation and allows the detection of uranium in a high sensitivity level ($10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), [7]. The identification of the crystalline phases was determined by X-ray diffraction (XRD), powder method. The X-ray diffraction equipment (Geigerflex model) has a half-automatic Rigaku X-ray diffractometer and copper pipe X-ray.

2.3 Uranium leaching tests

Leaching experiments were carried out in batches and the influence of the following variables was investigated: concentration of the reagents, reaction time (2, 4, 6 and 24 hours) and solid percentage (10, 20 and 40%). The solution concentrations were 0.25, 0.40, 0.70 and 1.00 mol/L of sodium bicarbonate and 0.25; 0.50; 0.75 and 1.75 mol/L of sodium carbonate solutions, respectively.

Specific amounts of the sample were exposed to different concentrations of sodium bicarbonate and sodium carbonate solutions for pre-determined periods. All batch experiments were carried out in beakers under mechanical agitation. At the end of the experiments the solid/liquid separation was accomplished by centrifugation. For centrifugation, 15 mL of the slurry was transferred to polycarbonate centrifuge tubes of 50 mL and centrifuged at 4000 rpm for 15 min. The liquid phase was analyzed for U_3O_8 by means of the keveX system.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of the sludge

X-ray diffraction (XRD) analysis showed ettringite as the predominant phase (> 60% of occurrence), gypsum, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, as the major phase (< 30% occurrence), calcite (CaCO_3) with occurrence smaller than 10% and the bassanite, $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a minor phase < 5%.

All minerals identified above present calcium in its constitution, resulting from the neutralization of the acid water with lime, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The neutralization leads to the concomitant precipitation of ions such as iron, aluminum, sulphate and other metals present in the acid effluent. The ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot (\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, was the predominant phase due to the favorable chemical condition of the system. The pH range - 10.7 to 12.5 alongside the high concentration of the ions in the solution enhance the formation of ettringite. Gypsum and bassanite confers to the sample some undesirable characteristics such as high plasticity and viscosity, which hinder the leaching process of the uranium since the slurry hardens rapidly. Another problem is the consumption of carbonate ions in the leaching solution by calcium

ions, originating from the dissolution of minerals, producing calcite or calcium carbonate, CaCO_3 .

The chemical characterization of the sludge showed: 30.3% CaO , 10.9% Al_2O_3 , 18.8% SO_4^{2-} , 2.9% rare earths (La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 and SrO), 0.92% Fe_2O_3 , 0.25% U_3O_8 , 56.7 ppm ThO_2 and 4.29 ppm of Ra. Sulphur occurs due to the oxidation of pyrite and the generation of sulfuric acid, therefore being precipitated as gypsum in alkaline pH. The presence of other elements is the result of the dissolution of the rocks in the acid environment.

3.2 Alkaline leaching

The pH of the sludge was determined in water (1:1) and the average pH value found was 9 [12]. This pH favors the application of the alkaline leaching technique since it avoids excessive consumption of reagents in order to lower the pH required in the execution of the acid leaching.

3.2.1 Effect of the carbonate concentration

In order to study the influence of carbonate, the concentration of the bicarbonate was kept constant at 0.25 mol/L according to previous studies reported in literature [8, 13].

Samples of ground sludge (16,67 grams each) were mixed with 150 mL sodium bicarbonate solutions containing 0.25, 0.50, 0.75, 1.75 and 1.75 mol/L sodium carbonate for 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 24 hours. The results showed that the highest leaching extraction achieved was about 43% using $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.50$ mol/L (Fig. 1).

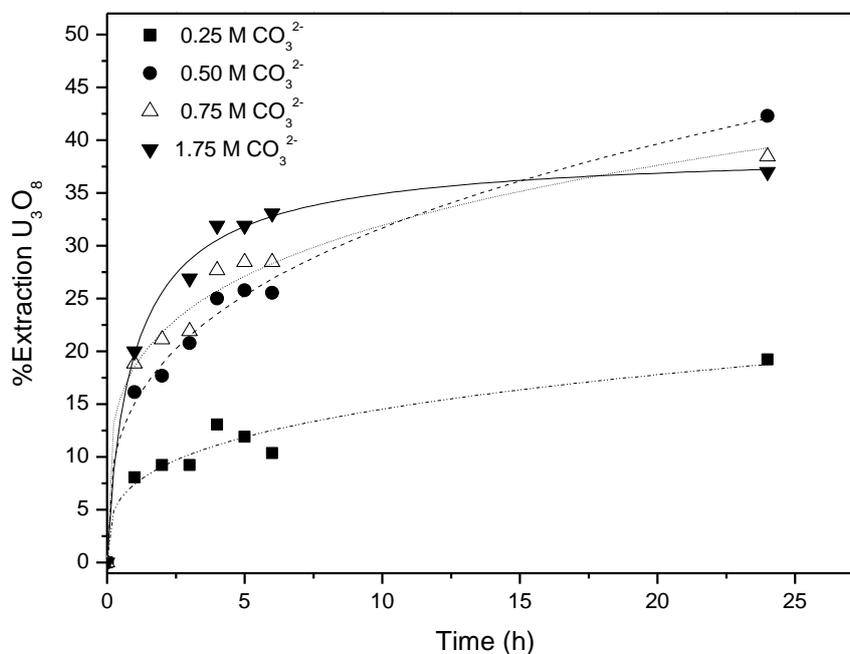


Figure 1 – Effect of carbonate concentration and time on the extraction of uranium. $[\text{HCO}_3^-] = 0.25$ mol/L, % Solids = 10 and $T = 25^\circ\text{C}$.

In the leaching process the role of carbonate ions is to make uranium available in the solution through the formation of the soluble uranyl tricarbonate anion, as shown in the reaction 2:



An increase in the carbonate concentration tends to precipitate part of the dissolved uranium through a reaction with the hydroxyl ion, thus forming sodium diuranate and, consequently, decreasing the amount of the metal in the solution.

In conclusion, as the best result obtained was with $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.50 \text{ mol/L}$ all the subsequent experiments were carried out with this concentration.

3.2.2 Effect of the bicarbonate concentration

The influence of the sodium bicarbonate at a carbonate concentration set to 0.50 mol/L is represented in Fig. 2. A general improvement in the leaching extraction was observed as the bicarbonate content increased. The pH of the system was between 9.4 and 11, depending on the bicarbonate concentration.

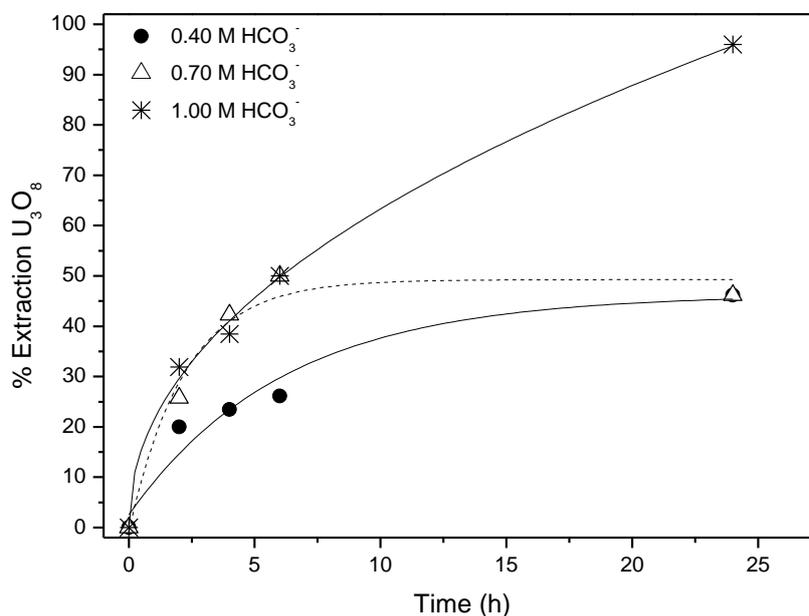
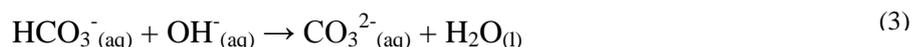


Figure 2 – Effect of the bicarbonate concentration at a constant carbonate concentration in the uranium extraction. $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.50 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$, and 10% solids.

The dissolution of the uranium was favored in $[\text{HCO}_3^-] = 1.00 \text{ mol/L}$ where it was possible to get extractions above 95% in a 24 hour leaching time. Under this condition, the final solution in the leaching process had a concentration of approximately 0.25g/L of U_3O_8 . Therefore, the bicarbonate concentration in the subsequent tests was kept constant at 1.00 mol/L.

Bicarbonate is added to the leaching solutions to avoid re-precipitation of the hexavalent uranium, for it prevents the reaction between the hydroxyl ion and the uranium from the formation of the insoluble uranates, in this case $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ as presented in equation 3 and 4 [8].



3.2.3 Effect of the oxidant reagents

Uranium may occur in nature in the reduced (tetravalent) state, oxidized (hexavalent) state or may be present in a combination of the two. The uraninite, the main uranium ore of Poços de Caldas, is one example. Uraninite contains uranium as an oxide which formula is represented as UO_2 , but in fact it has a composition between UO_2 and UO_3 . Uranium is most stable in the tetravalent form, therefore the metal is principally found in nature in that oxidation state. Uranium present in the mineral as tetravalent must be oxidized to the hexavalent state before dissolution occurs. Many oxidants agents are utilized, e.g. air, NaClO_3 , H_2SO_5 , O_3 , pyrolusite and H_2O_2 [5, 8, 14]. Hydrogen peroxide 45% p/p was used in the present study to investigate the effect of oxidation on the uranium leaching process [9, 10, 13, 15]. Large excess of hydrogen peroxide, 10 times the stoichiometric amount, was used in order to assure that all the uranium would be oxidized. Fig. 3 represents the effect of oxidant agent on the extraction of uranium.

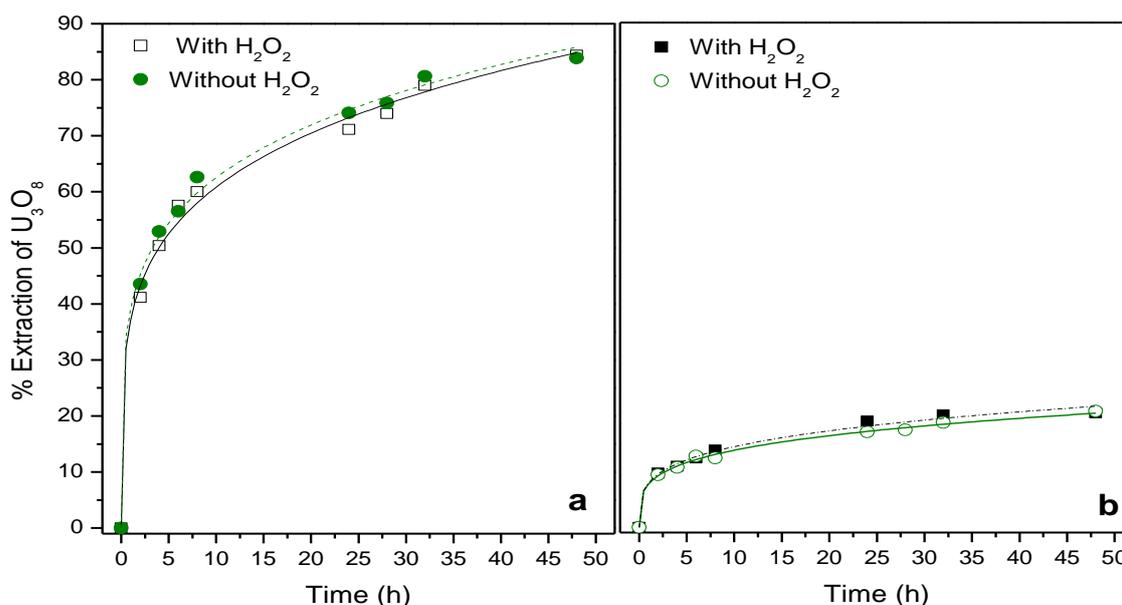


Figure 3 – Effect of the oxidant reagent in the uranium extraction; T= 25°C; 10 solid percent. a) $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.5$

mol/L, $[\text{HCO}_3^-] = 1.00$ mol/L. b) $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] = 0.25$ mol/L

When hydrogen peroxide (H_2O_2) was added to the slurry, no increase in the removal of uranium was detected in any of the conditions studied. This was justified by the natural oxidation of the tetravalent uranium as a product of the acid mine water generation. The phenomenon occurs when the sulfide ores, such as FeS_2 , are exposed to the weather leading to the formation of Fe^{+3} which, in turn, oxidizes the uranium and makes it available in its hexavalent form. Ferric ion is well known and documented as an effective oxidant for uranium. Therefore, it is useless to use oxidant agents during the metal leaching, as all the uranium is believed to precipitate as U^{+6} .

3.2.4 Effect of the slurry density

The effect of the slurry density on the leaching of uranium at 25°C , $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.50$ mol/L is shown in Table 1.

Table 1– Effect of slurry density in the extraction of uranium

Bicarbonate concentration (mol/L)	Slurry Density		
	10%	20%	40%
0.70	100	62.4	1.19
1.00	100	76.5	2.98

As expected, the leaching of uranium decreased with the increment of the percentage of solid. Part of this behavior is due to the presence of minerals, such as the gypsum, which confers plasticity and viscosity to the system. Either excessive viscosity or plasticity has a deleterious effect on the rate of the leaching and on the availability of the metal in solution. At elevated slurry densities, e.g. above 20 percent solid, the maximum quantity of uranium extracted was 2.9%, which is considered irrelevant to the process. The highest amounts of uranium extracted in the experiments were at 10 and 20 percent solid. At 10 percent solid, the uranium extractions were 100% for all tests, independent of the concentration of the bicarbonate in the leaching solution. At 20 percent solid, the maximum extraction was approximately 76.5% for 1.00 mol/L of sodium bicarbonate. These results showed that the concentration of the bicarbonate seems to be independent of the slurry density in the uranium extraction. However, high concentrations of bicarbonate tend to be more effective when working with 20 percent solid due, mainly, to the increase in the ionic strength of the solution and the moderate interference of viscosity. The optimum working condition should be 10 percent solid which produces a liquor containing 250mg/l of uranium.

4 CONCLUSIONS

The data obtained in this work demonstrates that the use of sodium carbonate/bicarbonate in the leaching process leads to an extraction of up to 100% of the uranium from the sludge sample of Poços de Caldas. The best conditions that should be used to attain extractions

higher than 95% of the metal were: 10% percent solid, $[\text{HCO}_3^-] = 1.00 \text{ mol/L}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.50 \text{ mol/L}$ and a 24 hour leaching time. The uranium concentration in the leached is around 250 mg/L. The following step is the recovery of the uranium from the liquor through its precipitation as yellow cake U_3O_8 .

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the following Brazilian Institutions: CNPq, Fapemig and CAPES for financial support and INB Caldas for the sample supply.

REFERENCES

1. NÓBREGA, F.A.; LIMA, H.M.; LEITE, A.L. “Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina – Estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais”. *R. Esc. Minas, Ouro Preto*, pp. 197-202 (2008).
2. FERNANDES, H.M.; FRANKLIN, M.R.; VEIGA, L.H. “Acid rock drainage and radiological environmental impacts. A study of the Uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas”. *Waste Management*, **Vol.18**, pp. 169-181 (1998).
3. NASCIMENTO, M.R.L., FILHO, O. F.; TEIXEIRA, L.A. “Recovery of uranium from acid mine drainage waters by ion exchange”. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy*, **Vol. 25**, pp.129-142 (2004).
4. FENG, D.; DEVENTER, J.S.J; ALDRICH, C. “Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags”. *Separation Purification Technology*, **Vol.40**, pp. 61-67 (2004).
5. FERNANDES, H.M; VEIGA, L.H.S.; FRANFLIN, M.R.; PRADO, V.C.S.; TADDEI, J.F. “Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: a study case at the Poços de Caldas uranium mining and milling site, Brazil”. *Journal of geochemical exploration*, **Vol.52**, n. 52, pp. 161-173 (1994).
6. SOUZA, P.V. “Drenagens ácidas do estéril piritoso da mina de urânio de Poços de Caldas: interpretação e implicações ambientais”, USP, São Paulo, 141p. (dissertação de mestrado) 1995.
7. GOMIERO L.A.; SCASSIOTTI, W.F. ; MORAIS, C. A. “Dynamic leaching of uranium ore from Caetité s facilities BA, Brazil a comparison with the heap leaching process”. In: *VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology XXII Encontro Nac. de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto*. Universidade Federal de Ouro Preto, pp.51-57 (2007).
8. MERRIT, R.C.. *The Extractive Metallurgy of Uranium*, Colorado School of Mines Research Institute, Colorado, United States (1971).
9. FRANCIS, C.W.; TIMPSON, M.E.; WILSON, J.H. “Bench and pilot-scale studies relating to the removal of uranium from uranium-contaminated soils using carbonate an citrate lixiviantes”. *Journal Hazardous Materials*, **Vol.66** (1999).
10. CHOY, C.C.; KORFIATIS, G.P.; MENG, X. “Removal of depleted uranium from contaminated soils”. *Journal Hazardous Materials*, **Vol. 136** (2006).
11. HABASHI, F. *Handbook of Extractive Metallurgy*, WILEY-VCH Heidelberg, Germany (1997)
12. EMBRAPA- *Manual de métodos de análise do solo*. Centro Nacional de Pesquisa de Solo, Rio de Janeiro, Brasil (1997).
13. SHLEWIT, H.; ALIBRAHIM, M. “Recovery of uranium from phosphate by carbonate solutions”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **Vol. 275**, n.1, pp. 97-100 (2008).

14. ZHOU, P.; GU, B. "Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: effects of carbonate concentration and pH". *Environmental Science & Technology*, **Vol.39**, n. 12, pp. 4435-4440 (2005).
15. MANSON, C.F.V.; TURNEY, W.R.J.R.; THOMSON, B.M.; LU, N.; LONGMIRE, P.A.; BRAUSE, C.J.C. "Carbonate leaching of uranium from contaminated soils". *Environmental Science & Technology*, **Vol. 31**, n. 10, pp. 2707-2711 (1997).

RECUPERAÇÃO DE URÂNIO EM REJEITO DE MINA POR MEIO DE LIXIVIAÇÃO ALCALINA
ELIZÂNGELA AUGUSTA DOS SANTOS & ANA CLÁUDIA Q. LADEIRA
XLIX CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – ABQ
4 A 8 DE OUTUBRO DE 2009, PORTO ALEGRE, RS

INTRODUÇÃO

O fechamento de mina insere-se como uma fase obrigatória em um projeto de mineração e um dos principais motivos desse procedimento é garantir que o uso pós mineração da propriedade será benéfico à comunidade e sustentável a longo prazo. O principal passivo enfrentado pela INB Caldas para o fechamento da mina Osamu Utsumi é a drenagem ácida de mina que, devido a sua dinâmica e persistência, pode perdurar por anos. O tratamento químico desse efluente, além de envolver um custo muito elevado, gera um precipitado, denominado lama alcalina, rico em vários metais sendo alguns tóxicos como o zinco e outros possuem isótopos radioativos, como o urânio. Estima-se que a recuperação do urânio do precipitado geraria um total de 150 toneladas do metal por ano, mas para o seu total reaproveitamento uma avaliação técnica e econômica deve ser conduzida. O teor de urânio no rejeito atual é de 0,25%, sendo semelhante ao teor presente no minério de Caetité(BA) que está em torno de 0,30%. Este fato torna-se extremamente importante se levarmos em consideração que o interesse crescente pelo uso da energia nuclear para fins pacíficos reforça o aumento pela demanda de urânio elevando seu valor comercial. Desta forma, um melhor aproveitamento das fontes potenciais desse elemento será necessário, principalmente se considerarmos os problemas ambientais da mineração. Outro ponto relevante é a necessidade de se transformar um passivo de elevado risco ambiental em produto comerciável, tendo em vista as dificuldades em manter as operações mineiras ambiental e economicamente viáveis devido as crescentes restrições impostas pela legislação ambiental. O objetivo desse trabalho foi desenvolver um processo de lixiviação alcalina específico para o urânio presente no precipitado gerado na INB Caldas disposto há mais de 20 anos na cava da mina de forma a ser possível sua recuperação e reaproveitamento visando reduzir a geração de rejeitos de elevada toxicidade o que implica em redução dos riscos ambientais. O estudo é parte de um projeto maior que servirá também como suporte para o descomissionamento da mina que está em fase de implementação.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de precipitado empregada neste estudo foi coletada na cava da mina e posteriormente seca em estufa a 50°C por cerca de 24 horas, moída a seco em moinho de barras por 30 minutos, homogeneizada, pulverizada e peneirada em peneira de 65 mesh. A técnica de difração de raios-X realizada pelo difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Geigerflex, semi-automático e tubo de raios-X de cobre permitiu a identificação das fases cristalinas da lama. A caracterização química da amostra foi obtida através das técnicas de fluorescência de raios-X (sistema KEVEX de produção e análise de raios X constituído de fonte de Am-241 e detector Si(Li) cujo fabricante é KEVEX-RAY, modelo SIGMAX-9050) e espectrometria de raios-X por dispersão em energia (modelo EDX-720, marca SHIMADZU). Os ensaios de lixiviação foram realizados em béqueres de vidro devidamente fechados com tampa de acrílico e sob agitação mecânica de aproximadamente 200 rpm, o suficiente para manter a polpa em suspensão e eliminar a formação de vórtice. Alíquotas de 15 mL foram retiradas após os tempos estabelecidos (16, 24, 40, 44 e 48 hrs) e a separação sólido/líquido

foi realizada através de centrifugação a 4000 rpm durante um período de 15 minutos. As fases líquidas obtidas na centrifugação foram coletadas em frascos identificados e as partes sólidas foram devidamente lavadas com água destilada submetidos à secagem em estufa a 50°C, durante 24 horas. Em seguida análise de U₃O₈ foram realizadas em todas as fases. Utilizou-se soluções a 0,55; 0,85; 1,00 e 1,15 mol/L de bicarbonato de sódio. As concentrações das soluções de carbonato de sódio estudadas foram: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50 e 2,00 mol/L. As porcentagens de sólidos estudadas foram 10, 20, e 40%. Outras variáveis como temperatura e granulometria foram mantidas constantes em 25°C e 0,21 mm, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os minerais encontrados na amostra foram: ettringita (predominante), gipso, calcita e bassanita, sendo que todos têm Ca como constituinte principal devido ao processo de tratamento da água ácida com Ca(OH)₂. A caracterização química mostrou Ca, S, Al, Fe e Mn como elementos majoritários. Os ensaios de lixiviação mostraram que com relação a [CO₃²⁻] as extrações não foram efetivas, resultando no máximo 50% de recuperação. Nas concentrações de 0,5 e 2M obteve-se 43 e 50% de recuperação, respectivamente, sendo consideradas as melhores. Devido semelhança técnica desses resultados, optou-se por fixar a [CO₃²⁻]=0,5M, visando o menor consumo de reagentes. Já o estudo da [HCO₃⁻] mostrou 100% de extração em todas as concentrações num tempo de 48 hrs de lixiviação. Porém, valores superiores a 95% de extração foram obtidos com 16 hrs quando se trabalhou com solução a 1M, chegando-se a recuperação de 100% em 24 hrs. Verificou-se, que elevando-se a [HCO₃⁻] o tempo necessário para recuperações maiores que 65% tornava-se menor. A literatura reporta valores cujas [CO₃²⁻] variam de 0,25 a 0,6M e de 0,01 a 0,5M para [HCO₃⁻] obtendo-se, em 40 hrs de lixiviação, no máximo 82% de recuperação do metal em solos contaminados (CHOY et. al., 2005; MASON et. al., 1997; MERRIT, 1971; SHLEWIT e ALIBRAHIM, 2007; ZHOU E GU, 2005). À respeito da % de sólidos, observou-se que a relação dessa com a % de extração é inversa. Ensaio feitos a 10, 20 e 40% de sólidos mostraram recuperações de 100, 80 e 10% respectivamente, sendo que as recuperações de 100% foram comuns para todas as [HCO₃⁻]. O baixo rendimento com maiores % de sólidos deve-se a alta viscosidade/plasticidade da polpa devido a presença de grandes quantidades de gipso na amostra.

CONCLUSÃO

Os resultados da lixiviação do precipitado de Poços de Caldas mostram que as melhores condições a serem utilizadas no processo para obter extrações maiores que 95% de urânio são: 10% de porcentagem de sólidos, [CO₃²⁻]=0,5M; [HCO₃⁻]=0,55M, tempo de 48 hrs de extração ou [HCO₃⁻]=1M por 16 hrs de lixiviação. Na primeira opção tem-se uma economia referente ao gasto com reagentes e, na segunda alternativa, o retorno econômico é justificado pelo menor custo de investimento e operacional.

AGRADECIMENTOS

A FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro para a realização do trabalho, a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e a INB Caldas pelas amostras cedidas.

BIBLIOGRAFIA

CHOY, C.C.; KORFIATIS, G.P.; MENG, X. Removal of depleted uranium from contaminated soils. *Journal Hazardous Materials*, v. 136, pp. 53-60, 2006.

MASON, C.F.V.; TURNEY, W.R.J.R.; THOMSON, B.M.; LU, N.; LONGMIRE, P.A.; BRAUSE, C.J.C. Carbonate leaching of uranium from contaminated soils. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 10, pp. 2707-2711, 1997.

MERRIT, R.C., 1971. *The Extractive Metallurgy of Uranium*. Colorado School of Mines Research Institute, United States Atomic Energy Commission, pp.23, 59-99.

SHLEWIT, H.; ALIBRAHIM, M. Recovery of uranium from phosphate by carbonate solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 275, n.1, pp. 97-100, 2008.

ZHOU, P.; GU, B. Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: effects of carbonate concentration and pH. *Environmental Science & Technology*, v.39, n. 12, pp. 4435-4440, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)