

BR7700966

IEA - 453



OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ABERTURA DO CALDASITO
POR FUSÃO ALCALINA

Anthony Edward Pacheco Brown

PUBLICAÇÃO IEA 453
CEQ 67

DEZEMBRO/1976

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ABERTURA DO CALDASITO
POR FUSÃO ALCALINA**

Anthony Edward Pacheco Brown

**COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
(CEQ)**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM JUNHO/1976

CONSELHO DELIBERATIVO

Dr. Klaus Reinach – Presidente
Dr. Roberto D'Utra Vaz
Eng.^o Hécio Modesto da Costa
Eng.^o Ivano Humbert Marchesi
Prof. Admar Cervellini

SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO – BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ABERTURA DO CALDASITO POR FUSÃO ALCALINA

Anthony Edward Pacheco Brown *

RESUMO

O planalto alcalino de Poços de Caldas, Minas Gerais, já há algum tempo despertou o interesse da Comissão Nacional de Energia Nuclear e tem sido objeto de prospeções geológicas devido à curiosa formação mineralógica da área e, principalmente, pela ocorrência de minérios uraníferos, como o caldasito, uma mistura de baddeleyíta (ZrO_2) e zircão ($ZrSiO_4$), possuindo um teor médio de 60% de ZrO_2 e 0,3% de U_3O_8 . Atualmente, existem 22 000 toneladas de minério estocadas nos campos de mineração da CNEN no planalto e estima-se em 200.000 toneladas de minério inexplorado, correspondendo a uma estimativa de 133 500 t de ZrO_2 e 670 t de U_3O_8 .

Está sendo feito um estudo de viabilidade técnico-econômica do uso dessas reservas potenciais de zircônio e urânio. Em uma fase preliminar, investigou-se a abertura do minério por fusão com hidróxido de sódio. As fusões alcalinas foram feitas em um forno de temperatura controlada, mantendo-se constante a massa e a granulometria do minério. As variáveis estudadas foram o tempo de fusão, a temperatura de fusão e a relação NaOH/minério.

O processo de otimização baseou-se no método de ascensão mais rápida, desenvolvido por Box e Wilson, partindo-se de uma programação fatorial completa de 2^3 em 3 variáveis. Da análise dos resultados, concluiu-se que as condições otimizadas do processo de abertura do caldasito são:

tempo de fusão: $1,52 \pm 0,1$ hora ;

temperatura de fusão: $805 \pm 15^\circ C$;

relação NaOH/minério: 1,7 t/t .

Solubilizações superiores a 97% ZrO_2 e de cerca de 100% U_3O_8 são obtidas em torno deste ponto experimental.

1 - INTRODUÇÃO

O planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais, é constituído de rochas de natureza alcalina, e com características hidrotermais, de fonólitos, rocha predominante na região, sienitos nefelínicos e, em menor escala, por rochas vulcânicas e sedimentares.

Diversos geólogos^(26,25,10,12) estudaram a ocorrência de minerais de zircônio e urânio no planalto e o dividiram em dois distritos principais, o de Cascata e o de Pocinhos⁽²⁶⁾; devido ao tipo de jazimento ali encontrado, concluíram que o mineral primário era de zircônio. Os dois minerais mais importantes encontrados nos depósitos de zircônio são a baddeleyíta, $(Zr,Hf)O_2$ e o zircão, $(Zr,Hf)SiO_4$. O minério formado pela mistura destes dois minerais, denominado por Derby⁽¹⁰⁾ de caldasito, possui um teor aproximado de 80-85% $(Zr,Hf)O_2$ e cerca de 0,3-0,5% U_3O_8 . Uma análise química típica do caldasito é dada na Tabela 1.

(*) Engenheiro Químico - Coordenadoria de Engenharia Química, Instituto de Energia Atômica, São Paulo - SP

Tabela 1.1

Análise química do caldasito.⁽²⁾

Componente	Teor (%)
ZrO ₂	61,5
HfO ₂	0,9
U ₃ O ₈	0,32
Fe ₂ O ₃	7,7
SiO ₂	22,1
TiO ₂	0,65
Al ₂ O ₃	3,0
MnO	0,3

No campo de mineração da Comissão Nacional de Energia Nuclear, no planalto, existem atualmente, estocadas, cerca de 22 000 toneladas de minério. Estimava-se, há algum tempo, aproximadamente, em 100.000 toneladas de minério as reservas inexploradas de minério na região. Uma recente descoberta de novas jazidas no Campo de Taquari⁽¹³⁾ vieram duplicar a extensão destas reservas potenciais.

Assumindo-se o teor médio de 61% (Zr,Hf)O₂ e 0,32% U₃O₈ (Tabela 1.1), pode-se assegurar que as reservas estocadas atingem um total estimado de 70 toneladas de U₃O₈ e 13.500 toneladas de (Zr,Hf)O₂.

O zircão e a baddeleyita são minerais altamente refratários aos tratamentos químicos convencionais e, como o urânio está intimamente ligado a rede cristalina desses minerais, surgem dificuldades de processamento químico que oneram em demasia sua extração do caldasito.

Como o caldasito é um minério primário de zircônio, seria mais viável obter o zircônio como produto principal e o urânio como sub-produto do processo.

Os compostos de zircônio encontram larga aplicação nas indústrias de pigmentos, eletrônica, curtumes, aparelhos cirúrgicos, equipamentos industriais diversos e no campo da energia atômica.

No ramo de energia nuclear, o zircônio é usado como material de construção de reatores nucleares, devido à sua baixa seção de choque para captura de nêutrons térmicos ($\sigma = 0,18$ barn), boa resistência à corrosão e forte resistência às temperaturas elevadas obtidas nos reatores térmicos. O zircônio empregado deve ser de alta pureza, quase completamente isento de háfnio ($\sigma = 115$ barn), em geral < 100 ppm Hf/Zr de acordo com as especificações normais de pureza nuclear para o zircônio. A ocorrência de háfnio nos minérios zirconíferos corresponde a uma relação Hf/Zr = 0,02.

O objetivo principal estabelecido neste trabalho é o estudo de condições otimizadas da fusão do caldasito com hidróxido de sódio, visando à maximização do aproveitamento do zircônio e do urânio.

A técnica de otimização baseou-se no Método de Ascensão mais Rápida⁽⁴⁾, partindo-se de uma programação fatorial completa de 2³ em três variáveis. As variáveis escolhidas para serem estudadas foram o tempo de fusão, a temperatura de fusão e a relação hidróxido de sódio/minério. Durante as experiências fixaram-se a quantidade de massa e a granulometria do minério.

2 – DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO DE MINÉRIOS ZIRCONÍFEROS.

Um dos problemas mais sérios para o processamento do caldasito é, sem dúvida, a abertura do minério, pois, sob o ponto de vista econômico aumentaria consideravelmente os custos de produção.

Os métodos de decomposição de minerais de zircônio foram objeto de estudos de Marden e Rich⁽¹⁹⁾ e mais recentemente de Kroll e Schlechten⁽¹⁶⁾.

Os processos mais usualmente empregados na decomposição de minerais zirconíferos são: tratamento com ácido sulfúrico concentrado^(19,18), ácido nítrico⁽¹⁸⁾, ácido fluorídrico⁽⁸⁾ e fluoretos ácidos⁽²³⁾, fusões com bissulfatos^(18,28,9), carbonato de sódio^(20,11) nitrato de potássio⁽¹⁹⁾, hidróxido de sódio^(18,3,21,1,14,24,22) e hidróxido de sódio mais agentes promotores da fusão^(8,15,27).

Maffei et al⁽¹⁸⁾ investigaram o comportamento do caldasito em fusão com NaOH a 800°C e obtiveram recuperações de 58% de urânio. A recuperação do urânio era pouco afetada pela presença de NaNO₃ durante a fusão. A mistura de NaOH e NaCl ou NaF resultaram em recuperações de 80% e 96%, respectivamente.

Beyer et al.⁽³⁾ estudaram o tratamento do zircão extraído das areias da Flórida por fusão com NaOH. A fusão era feita em um recipiente de chapa de aço doce. As condições de operação eram de 1,1 partes de NaOH/parte de zircão, fusão a 650°C, durante uma a duas horas. Neste ponto experimental obtiveram um rendimento de 90% na fusão. O zircônio era, posteriormente, recuperado sob a forma de cloreto de zirconila.

Blanton⁽²¹⁾ investigou o processo de decomposição de minérios zirconíferos com baixo teor de silicato de sodio. O processo consiste em uma fusão com NaOH, lixiviação da massa fundida com água e decantação. NaOH era adicionada à polpa após cada decantação, antes da polpa sofrer nova lavagem com água. Este tipo de tratamento visava a evitar a formação de uma suspensão de zirconato de sódio na solução sobrenadante.

Akerman e Satawa⁽¹¹⁾ no curso do processamento de concentrados de zircão (44-46% ZrO₂) contendo 10% TiO₂, obtidos nas areias do mar Báltico, empregaram fusão com NaOH a 900°C durante três horas e uma relação NaOH/zircão (massa/massa) igual a dois; a massa era depois tratada com HCl concentrado. No final do processo obtiveram óxidos de zircônio com uma pureza de 80,9%.

Gilbert et al⁽¹⁴⁾ trataram o zircão, fundindo-o com NaOH a 600°C. O produto final da fusão era lavado com água e depois tratado com HCl. Esse processo permitia obter um cloreto de zirconila com uma pureza satisfatória, a custo baixo.

Sob a direção de Stephens e Hayes⁽²⁴⁾, estudou-se o comportamento do zircão (40% ZrO₂) extraído das areias do Oregon. A fusão com NaOH era feita agitando-se NaOH 50% e minério, em uma relação NaOH/zircão (massa/massa) igual a 1,5, a uma temperatura de 400°C; em seguida, a massa era sinterizada a 600°C, durante uma hora para completar a fusão. Oitenta por cento do zircão eram atacados por meio desse processo.

No processo desenvolvido por Rossiter e Sanders⁽²²⁾, a fusão alcalina era efetuada em recipiente de ferro e a relação NaOH/minério (massa/massa) igual a unidade. A massa fundida era tratada com água e depois com HCl e seca. Após um tratamento posterior com SO₂ e H₂SO₄ N era precipitado o sulfato básico de zirconilo.

Ishibashi⁽¹⁵⁾, em estudos do processamento do zircão, extraído das areias de Formosa, usou uma mistura de NaOH e Na₂O₂ para decompor o mineral. O produto final desta fusão era tratado com HCl. Após a remoção de SiO₂, a solução de ZrCl₄ contendo impurezas como FeCl₃ e TiCl₄ era

parcialmente neutralizada com NH_4OH e aquecida. O zircônio era finalmente recuperado na forma de sulfato básico com um teor de 99% ZrO_2 .

Venable⁽²⁷⁾ utilizou uma mistura de NaOH e NaF , nas proporções de 400 g NaOH , 20 g NaF e 100 g de zircão finamente pulverizado. Estas fusões eram feitas em cadinhos de níquel e apresentaram resultados satisfatórios.

Da análise comparativa dos resultados experimentais apresentados pelos trabalhos mencionados, decidiu-se adotar uma fusão por hidróxido de sódio como linha principal para a abertura do caldasito.

Os tratamentos químicos subseqüentes à fusão com NaOH são duas lixiviações sob temperatura controlada; uma com água, para eliminar os silicatos solúveis e o hidróxido de sódio residual e a outra, com ácido sulfúrico concentrado, para solubilizar os compostos hidrolizados de zircônio e de urânio e desidratar a sílica presente na polpa dos hidróxidos.

3 – EXPERIMENTAL

Durante as fusões com NaOH mantiveram-se constantes a massa do minério (50 g) e a granulometria (+ 70 - 325 mesh - U. S. Sieve). A Tabela A.3, no Apêndice, fornece uma análise granulométrica típica do caldasito. Nas lixiviações com água e ácido sulfúrico fixou-se o tempo em 3 horas, a temperatura em 80-90°C, com agitação moderada e o volume da mistura em 100 ml. As variáveis de otimização investigadas neste estudo foram o tempo de fusão, a temperatura de fusão e a relação $\text{NaOH}/\text{minério}$ (massa/massa).

Descrição dos Equipamentos

As fusões em NaOH foram efetuadas em um forno de resistência elétrica sob temperatura controlada. Empregou-se nas fusões um cadinho de grafita de 3 cm de diâmetro interno por 5 cm de altura. As lixiviações com água e ácido sulfúrico foram feitas em reatores de vidro com capacidade para 500 ml. A agitação, para manter a massa fundida em suspensão na solução de lixiviação, foi feita com agitadores de aço inoxidável, acionados por motores elétricos. A temperatura das lixiviações era mantida no nível desejado por meio de um controle termostático do banho em óleo.

Reagentes

Nas fusões, usou-se hidróxido de sódio (99%) em pastilhas e nas lixiviações, ácido sulfúrico concentrado (66° Be) comercial. Usou-se água durante as lixiviações com água e lavagens da polpa.

Procedimento Experimental

A descrição do procedimento experimental pode ser dividida em duas fases. A primeira trata, propriamente, da técnica da fusão do caldasito com NaOH e a segunda, das lixiviações com água e ácido sulfúrico empregadas, respectivamente, para a lavagem e solubilização de zircônio e de urânio contidos na massa fundida do caldasito por NaOH .

1 – Fusão com NaOH : Na fusão, os sólidos eram adicionados no cadinho de grafita em forma de camadas, sendo o minério distribuído sobre as pastilhas de hidróxido de sódio. Este procedimento visava a formação de uma pasta, pois, o hidróxido de sódio funde à temperatura de 318°C, enquanto que o ponto de fusão da mistura de óxido e silicato de zircônio que constituem o caldasito é superior a 2.000°C⁽¹⁷⁾. A fusão dos sólidos iniciava-se das bordas em direção ao centro do cadinho. O

aquecimento inicial era lento para evitar o borbulhamento da massa em fusão, sendo o cadinho vagarosamente introduzido no interior do forno pré-aquecido à temperatura de fusão do experimento. Com a alimentação do cadinho, que levava de 10 a 15 minutos, a temperatura do forno caía uns 200°C, retornando em seguida a temperatura original. Logo após a alimentação, notava-se a formação de uma pasta de cor cinzenta escura, pouco viscosa, borbulhando suavemente. A natureza do borbulhamento mudava com o aumento gradativo do aquecimento, diminuindo a formação de bolhas. A mistura tornava-se mais viscosa e o nível do leito de fusão aumentava, dando um aspecto côncavo à sua superfície. O produto final da fusão, cujo aspecto mudara para convexo, devido ao crescimento da massa pela ação da temperatura, era poroso, dificilmente removido e quebrado após frio.

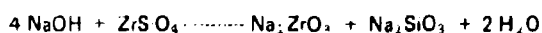
2 – Lixiviação com H₂O: O resfriamento brusco da massa fundida do caldasito era feito por adição de água fria à massa, obedecendo uma relação líquido/sólido = 2/1 (ml/g). Em seguida, o sólido resfriado era transferido para o reator de vidro, onde se efetuava a lixiviação com água, a polpa era filtrada em papel de filtro aplicando vácuo e lavada com água até completa eliminação dos silicatos solúveis e do excesso de hidróxido de sódio.

3 – Lixiviação com H₂SO₄: A polpa, constituída principalmente de silicatos insolúveis, hidróxidos solúveis e minério não atacado, era secada a 110°C e transferida para outro reator de vidro, onde se efetuava a lixiviação com ácido sulfúrico concentrado nas mesmas condições experimentais fixadas para a lixiviação com água. A polpa era adicionada lentamente, sob agitação, ao ácido sulfúrico pré-aquecido a 90°C de modo a manter sempre uma relação líquido/sólido superior à unidade. Essa técnica de alimentação visava a obtenção de maior solubilização de zircônio. Após a digestão sulfúrica, filtrava-se a lixívia e se lavava o resíduo com água quente. O resíduo da digestão sulfúrica, contendo principalmente sulfatos insolúveis e minério não atacado, era reciclado para o início do processo, de modo a sofrer um novo tratamento com hidróxido de sódio.

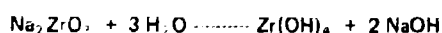
O fluxograma do processo de abertura do caldasito por fusão com hidróxido de sódio é apresentado na Figura 1.

As reações mais prováveis durante o processo de abertura do caldasito são:

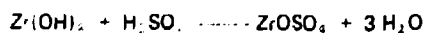
1 – Fusão com NaOH:



2 – Lixiviação com H₂O:



3 – Lixiviação com H₂SO₄:



Método Analítico:

Terminada a filtração dos sulfatos solúveis, retirava-se uma amostra do filtrado e se procedia à análise do teor de zircônio em solução. A partir de uma alíquota dessa amostra, precipitava-se o zircônio com amoníaco, filtrava-se e se lavava com água desionizada a quente. Dissolvia-se o hidróxido formado com ácido clorídrico concentrado, ao qual se adicionava lentamente ácido mandélico 16%. Após um aquecimento de 1 hora, filtrava-se a quente, o precipitado formado lavava-se com uma mistura

de 50 ml de ácido clorídrico concentrado mais de 10 g de ácido mandélico mais água desionizada até completar um volume final de 1 litro de solução, visando à eliminação do ferro e impurezas. Calcinava-se então o precipitado a 900°C por 1 hora e pesava-se o óxido de zircônio obtido.

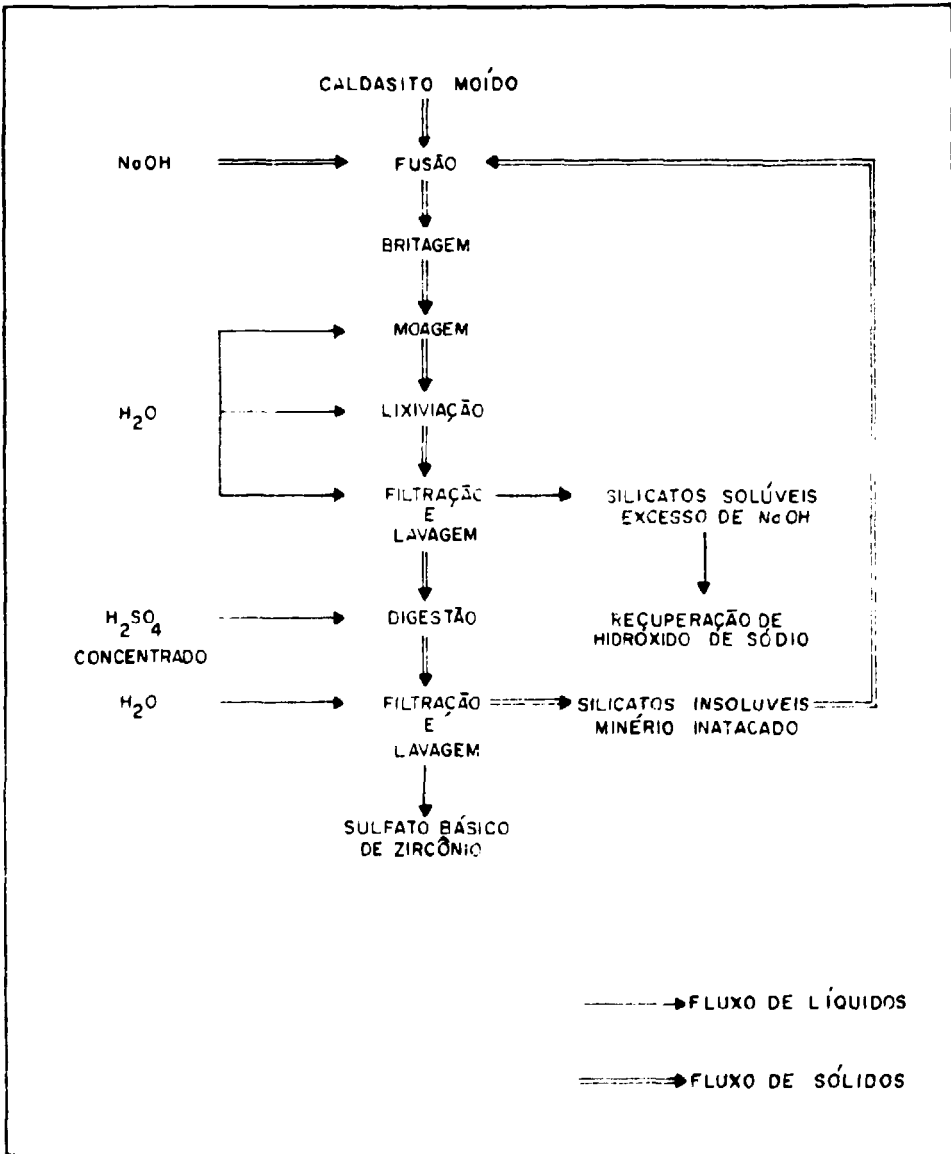


Figura 1 – Fluxograma do processo de abertura do caldasito.

4 – PROGRAMAÇÃO ESTATÍSTICA E RESULTADOS

Uma análise da literatura existente sobre o assunto^(18,3,21,1,14,24,22) indicou que o processo de abertura de um minério de zircônio é principalmente função de três variáveis: o tempo de fusão (x_1), a temperatura de fusão (x_2) e a relação NaOH/minério (x_3).

Após conhecidas as variáveis mais importantes do processo e face às prováveis interações existentes entre as variáveis tempo e temperatura de fusão, tempo de fusão e relação NaOH/minério e temperatura de fusão e relação NaOH/minério, decidiu-se empregar uma programação estatística.

O esquema experimental, para se estudar a influência dessas variáveis na fusão do caldasito, consistiu numa programação fatorial completa 2^3 em dois níveis das variáveis:

- x_1 tempo de fusão
- x_2 temperatura de fusão
- x_3 relação NaOH/minério

A programação fatorial baseou-se no método de ascensão mais rápida, desenvolvido por Box e Wilson⁽⁴⁾ e consistiu em maximizar uma função do tipo:

$$y = y(x_1, x_2, x_3) \quad (4.1)$$

onde: y é solubilização percentual observada dos teores de zircônio no caldasito e x_i as variáveis já definidas anteriormente. Como se esperou que o primeiro esquema de programação fatorial completa conduzisse a um ponto próximo das condições ótimas do processo, empregou-se um polinômio ortogonal de 1º grau nestas variáveis durante os cálculos do caminho de ascensão mais rápida. Os coeficientes desse polinômio ortogonal foram calculados pelo método dos quadrados mínimos^(5,6).

Os níveis dos fatores empregados na programação fatorial encontram-se na Tabela 4.1.. A Tabela 4.2. apresenta a programação fatorial utilizada nestes fatores e seus respectivos resultados. As variáveis x_i podem ser representadas pela seguinte fórmula padronizada:

$$x_i = \frac{c_i - \text{base}}{\text{unidade}} \quad (4.2)$$

Os coeficientes β_j ou estimativas b_j , apresentados na Tabela 4.3, determinados pelo método dos quadrados mínimos^(5,6), podem ser calculados pela fórmula:

$$b_j = \frac{\sum_i x_{ij} y_i}{\sum x_{ij}^2} \quad (4.3)$$

Tabela 4.1.

Níveis dos Fatores da Programação Fatorial.

Fator	Nível		Base	Unidade
	-	+		
c_1 tempo de fusão, h	1	2	1,5	0,5
c_2 temperatura de fusão, °C	400	600	500	100
c_3 relação NaOH/minério, g/g	1	2	1,5	0,5

Tabela 4.2
Programação Fatorial e Resultados.

Experimentos	x_1	x_2	x_3	y (%)
1	-1	-1	-1	25,7
2	-1	-1	+1	27,5
3	-1	+1	-1	67,8
4	-1	+1	+1	70,3
5	+1	-1	-1	31,9
6	+1	-1	+1	35,0
7	+1	+1	-1	62,5
8	+1	+1	+1	75,0

Tabela 4.3.
Coeficientes do Polinômio de Regressão da
Programação Fatorial.

b_0 ($\beta_0 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33}$)	=	$49,46 \pm 1,7$
b_1 (β_1)	=	$1,64 \pm 1,7$
b_2 (β_2)	=	$19,44 \pm 1,7$
b_3 (β_3)	=	$2,49 \pm 1,7$
b_{12} (β_{12})	=	$-1,79 \pm 1,7$
b_{13} (β_{13})	=	$1,41 \pm 1,7$
b_{23} (β_{23})	=	$1,26 \pm 1,7$
b_{123} (β_{123})	=	0
	=	$1,01 \pm 1,7$

A análise dos coeficientes da Tabela 4.3, indica que a variável mais importante do processo é a temperatura da fusão. Os coeficientes dos efeitos principais indicam a necessidade de um acréscimo em todos os níveis com relação à base. O maior gradiente de ascensão é ao longo do eixo x_2 , seguido na ordem de importância por x_1 e x_3 . Calculou-se o desvio padrão das estimativas por uma determinação independente da variância do erro experimental, $s^2 = 25$.

A análise dos coeficientes do polinômio de regressão apresentados na Tabela 4.3, indica ser a variável resposta do sistema, uma função, principalmente, da temperatura de fusão, havendo pequena influência da relação NaOH/minério e prováveis interações entre as variáveis estudadas. Para que se pudesse avaliar o efeito dessas prováveis interações binárias sobre o processo de abertura do caldasito, foram calculados os seguintes quadros de interações com os dados da Tabela 4.3.:

Quadro 4.1.

Interação entre o tempo e a temperatura de fusão.

x_1	x_2	
	-1	+1
1	26,6	68,6
+1	33,5	68,8

Quadro 4.2.

Interação entre o tempo de fusão e a relação NaOH/minério.

x_1	x_3	
	-1	+1
-1	46,8	48,9
+1	47,2	55,0

Quadro 4.3.

Interação entre a temperatura de fusão e a relação NaOH/minério.

x_2	x_3	
	-1	+1
-1	28,8	31,3
+1	65,2	72,7

A análise dos Quadros 4.1. e 4.2. indica que as variações das interações binárias ocorrem no mesmo sentido, sendo portanto, desprezíveis na zona experimental estudada.

A análise do Quadro 4.3 indica uma fraca interação entre x_2 e x_3 .

O cálculo do caminho de ascensão mais rápida foi feito e está apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4.

Caminho de Ascensão mais Rápida da Programação Fatorial.

Caminho da Ascensão			Solubilizações	
c_1 (h)	c_2 (°C)	c_3 (g/g)	Teórica (%)	Prática (%)
1,50	500	1,50	49,5	—
1,52	550	1,53	59,4	—
1,54	600	1,56	69,3	—
1,56	650	1,59	79,3	79,2
1,58	700	1,62	89,2	84,0
1,60	750	1,65	99,1	—
1,62	800	1,68	109,1	97,2
1,64	850	1,71	119,0	88,2

Os dados e resultados experimentais encontram-se na Tabela A.1 no Apêndice. Os resultados observados na Tabela 4.4 foram bem satisfatórios, indicando a ocorrência de um máximo da função (4.1) na zona experimental definida pelo ponto:

$$c_1 = 1,52 \pm 0,1 \text{ horas}$$

$$c_2 = 805 \pm 15^\circ\text{C}$$

$$c_3 = 1,7 \text{ t/t}$$

Em experimentos feitos nessas condições resultaram solubilizações superiores a 97% de $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$. O consumo de ácido sulfúrico neste ponto otimizado é da ordem de 1.400 kg H_2SO_4 /t minério (Tabela A.2).

Para definições melhores da zona otimizada realizaram-se experimentos em torno de ponto de coordenadas c_1 , c_2 e c_3 . Os dados e resultados experimentais da definição da zona de otimização estão na Tabela A.2, no Apêndice. A partir desses resultados construíram-se gráficos para a solubilização do zircônio em função do tempo de fusão e da relação NaOH/minério, representados pelas Figuras 2 e 3, respectivamente. O efeito da temperatura de fusão sobre a solubilização de zircônio pode ser analisada na Figura 4.

Observando-se essas Figuras, conclui-se que realmente existe um máximo na função (4.1) para o ponto experimental definido anteriormente.

5 – ASPECTOS ECONÓMICOS

Da análise dos resultados experimentais deste trabalho, realizado em escala de laboratório, pretendeu-se apresentar uma estimativa dos custos operacionais das matérias primas empregadas no processo de abertura do caldasito.

A economia do processo, conforme a Tabela 5.1, depende muito do consumo de hidróxido de sódio na fase de fusão do minério.

A relação NaOH/minério otimizada é mínima e representa um excesso de 25% sobre o equivalente estequiométrico do minério (estequiométrico = 1,3 t NaOH/t minério), porém este excesso de NaOH pode ser recuperado.

Pela Figura 3, observa-se que as solubilizações de zircônio no minério diminuem para relações NaOH/minério inferiores a 1,7. Deste modo não é conveniente trabalhar na zona experimental otimizada, com relações NaOH/minério menores do que 1,7, visando-se a uma economia de processo, por meio de um menor consumo de NaOH.

A produção de óxido de zircônio comercial a partir do caldasito representará para o Brasil uma boa economia de divisas, pois, em 1969 foram importadas 165 toneladas de óxido de zircônio comercial ao preço de Cr\$ 9,00/kg CIF em Santos⁽⁷⁾, totalizando Cr\$ 1.485.000,00. Cabe lembrar que, além da produção de óxido comercial de zircônio, haveria a recuperação do urânio como subproduto do processo, na forma de diuranato de sódio (DUS). A recuperação do urânio seria toda debitada no ônus da produção do óxido de zircônio comercial, contribuindo para o aumento da economia global do processo, cuja primeira fase, a de abertura do minério, é apresentada e discutida neste trabalho experimental.

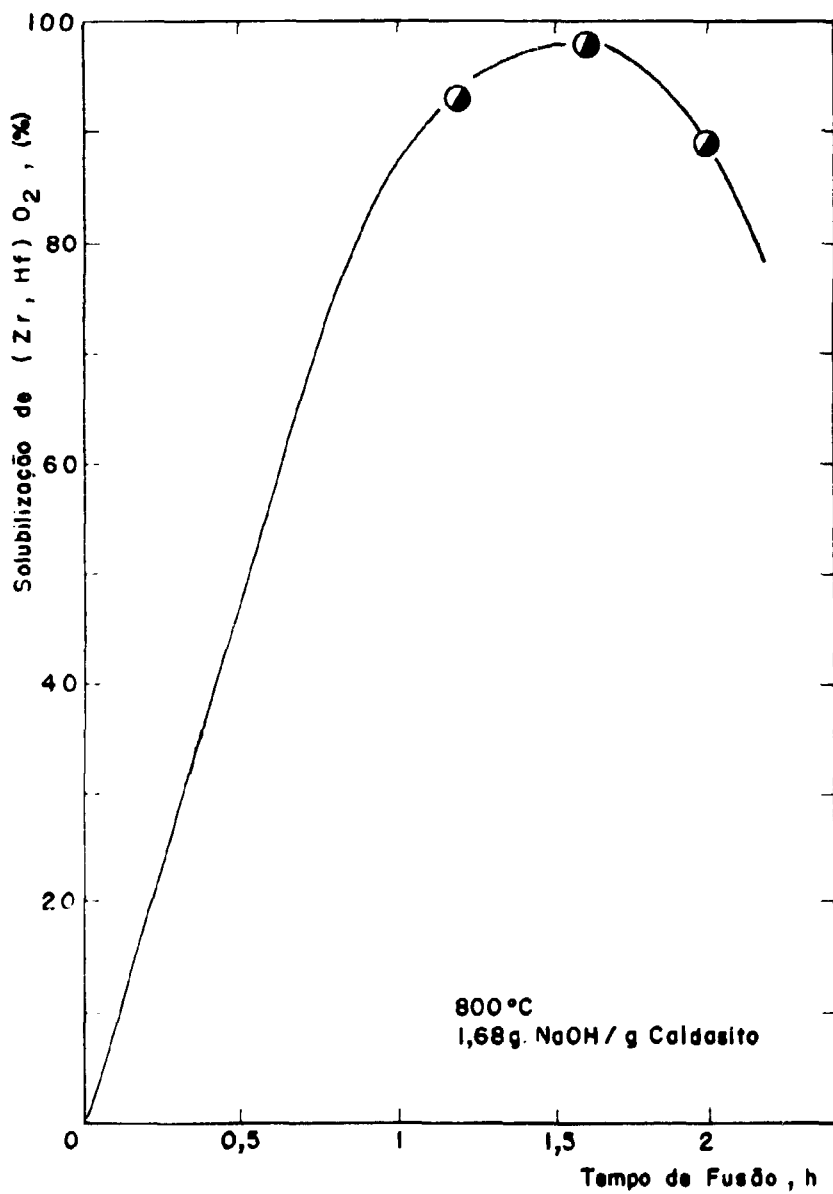


Figura 2 – Efeito do tempo sobre a solubilização em condições otimizadas.

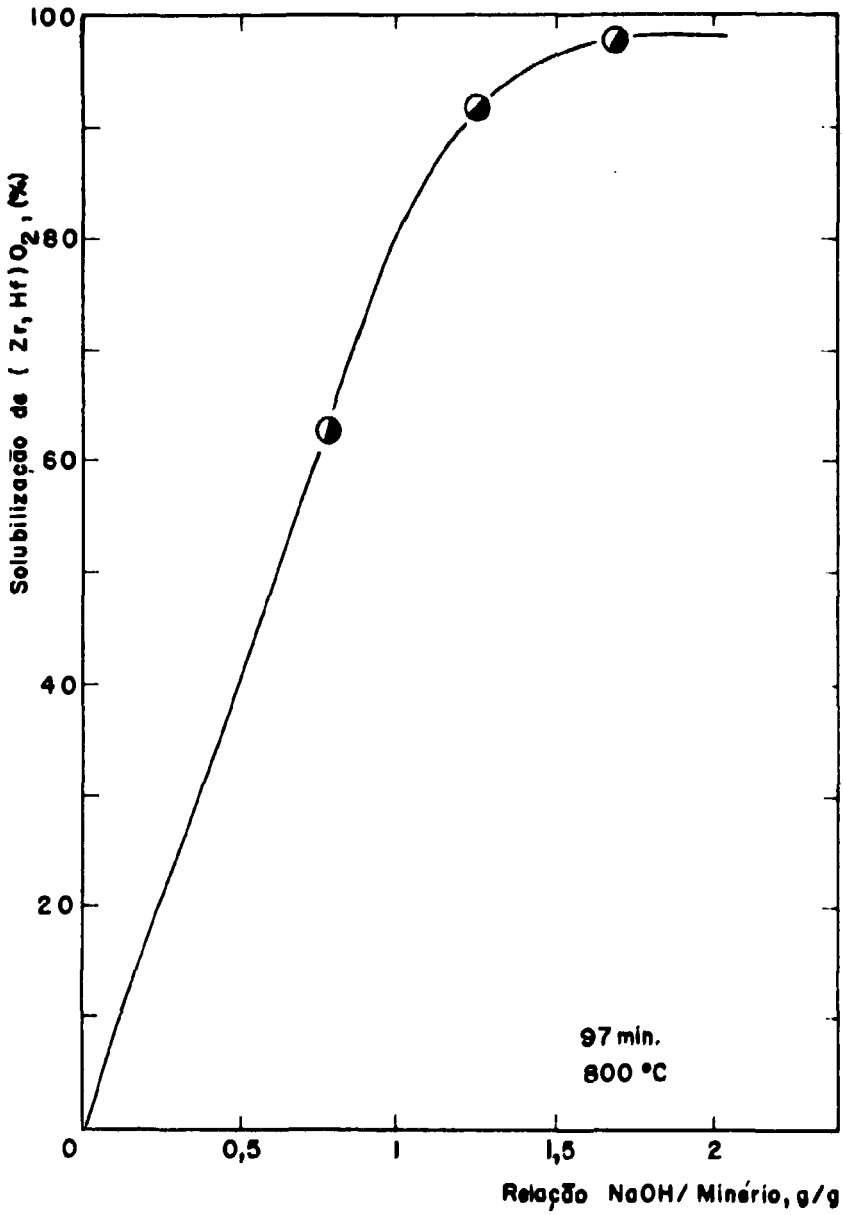


Figura 3 – Efeito da relação NaOH/minério sobre a solubilização em condições otimizadas.

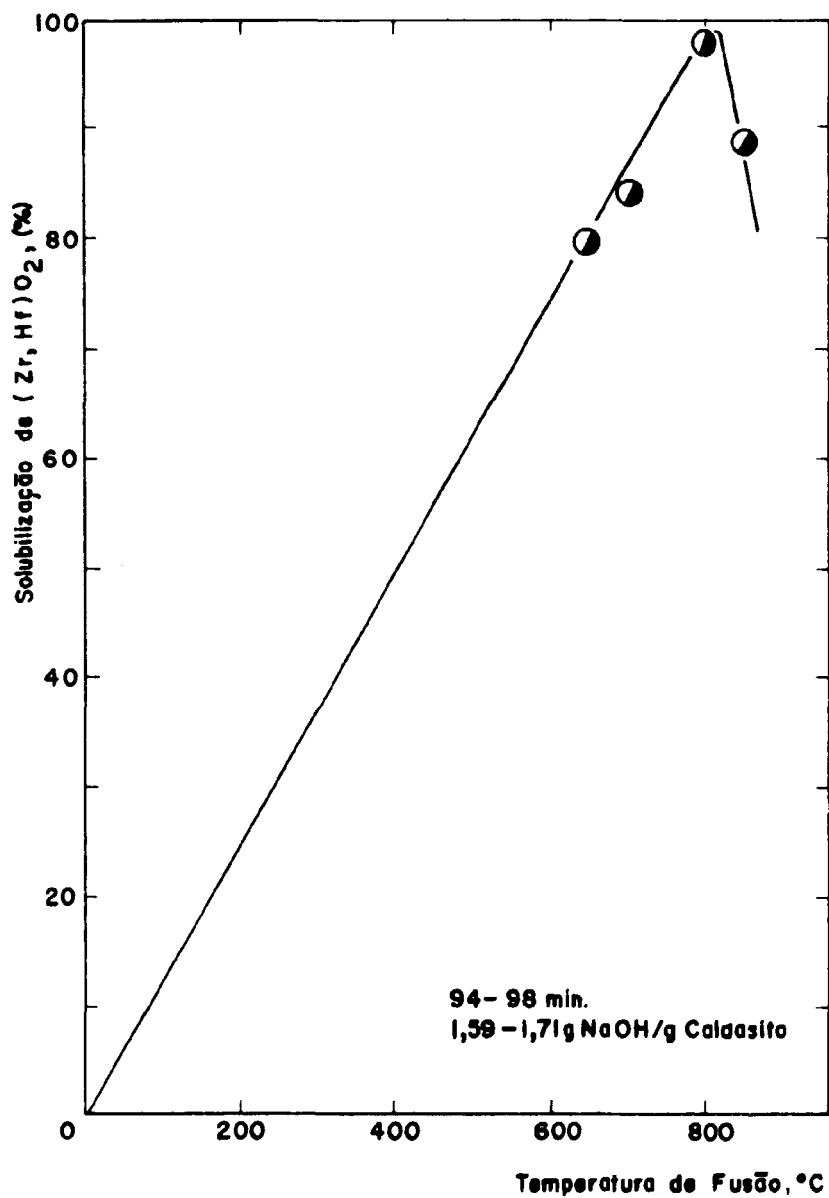


Figura 4 - Efeito da temperatura sobre a solubilização em condições otimizadas.

Tabela 5.1.

Estimativa do Custo Total das Matérias Primas

Matéria Primas	Consumo de Matéria Primas por Tonelada de Minério	Custos	
		(Cr\$/t minério)	(Cr\$/kg ZrO ₂ com.)
NaOH (fundida, base 100%)	1700 kg	8 000,00	13,40
H ₂ SO ₄ (95-97%)	1400 kg	420,00	0,70
Água comum	6 m ³	3,30	—
Minério (60% ZrO ₂)	1 t	700,00	1,20
IPI + transporte (5% sobre NaOH, H ₂ SO ₄)	—	421,00	0,70
Recuperação de NaOH	420 kg	1 976,00	— 3,30
Custo Total das Matérias Primas	—	7 568,30	12,70

Ano Base: 1975

6 – CONCLUSÕES

Foram as seguintes as principais conclusões deste estudo experimental:

1 – O processo de abertura do caldasito pode ser feito por uma fusão com hidróxido de sódio e temperatura controlada e sem o uso de agentes oxidantes ou outros auxiliares de fusão

2 – A temperatura de fusão é a variável mais importante do processo

3 – A zona de experimentação otimizada está localizada próxima ao ponto definido pelas seguintes condições

tempo de fusão 1.52 ± 0.1 horas

temperatura de fusão $805 \pm 15^\circ\text{C}$

relação NaOH/minério: 1,7 t/t

4 – Concentrados de zircônio e de urânio podem ser obtidos, respectivamente, como produto principal e subproduto do processo investigado.

5 – A produção de concentrados de urânio (DUS) pode ser debitada no custo total de produção de óxido de zircônio comercial

AGRADECIMENTOS

Pe los incentivos, sugestões e colaboração durante a pesquisa, o autor envia seus agradecimentos a: Dr. Alcides Ab-ão – Coordenador da CEQ, Dr. Eduardo Calmon Costa – Chefe de Grupo, Dra. Ludmilla Federgrün – Laboratório Analítico da CEQ.

ABSTRACT

The Poços de Caldas Plateau in the State of Minas Gerais has engaged the attention of the Brazilian Comissão Nacional de Energia Nuclear because its curious geological formation and, mainly, by the occurrence of uraniumiferous ores there. The caldasite, a mixture of baddeleyite (ZrO_2) and zircon (ZrSiO_4), has an average uranium content of 0.30% U_3O_8 and zirconium content higher than 60% ZrO_2 . The total caldasite reserves on the Brazilian CNEN field works in the Plateau is about 22,000 metric ton lot in storage and there is about 200,000 metric ton of unexplored ore. A conservatively estimative of the uranium and zirconium reserves in the Plateau may reach up to 670 metric ton U_3O_8 and 133,500 metric ton ZrO_2 , respectively.

A study has been done to recover economically the uranium and zirconium values of the ore. In a preliminar study, it was investigated the opening of the ore by alkaline fusion. The alkaline fusions were carried out in a temperature controlled furnace and the variables studied were the time, temperature and NaOH/ore ratio.

The optimization procedure was based on the Steepest Ascent Method developed by Box and Wilson, utilizing a complete 2^3 factorial design. The analysis of the data indicated the response optimum for the process was:

time 1.52 ± 0.1 hour

temperature $805 \pm 15^\circ\text{C}$

NaOH/ore ratio: 1.7 ton/ton

Solubilizations higher than 97% ZrO_2 and recuperations nearly of 100% U_3O_8 are obtained around this point

RÉSUMÉ

La Commission Nationale à l'Energie Nucléaire du Brésil (CNEN) a pris intérêt à la formation minéralogique du plateau alcalin de Poços de Caldas, Minas Gerais, par l'occurrence des minerais d'uranium. Un exemple de minerai uranifère y trouvé a été le caldasito, un mélange de baddeleyite (ZrO_2) et de zircon ($ZrSiO_4$), avec une teneur en ZrO_2 de 60% et en U_3O_8 de 0,3%.

L'objectif de ce travail a été l'étude du profit économique de ces réserves potentiels de zirconium et d'uranium. Dans une première phase, on a recherché la décomposition du minerai par la fusion par l'hydroxide de sodium. Les fusions alcalines ont été conduites dans un four à température contrôlée, en conservant invariables la masse et la granulométrie initial du minerai. Les variables étudiées ont été le temps de fusion, la température de fusion et le rapport NaOH/minerai.

Le choix des conditions, les plus convenables, a été fondé dans la méthode d'ascension plus vite, développée par Box et Wilson. On a parti d'une programmation factorielle complète de 2^3 en 3 variables.

L'analyse des résultats peut montrer les conditions, les plus avantageux du procès de décomposition du Caldasito:

le temps de fusion: $1,52 \pm 0,1$ heure

le température de fusion: $805 \pm 15^\circ C$

le rapport NaOH/minerai: 1,7 t/t

On a obtenu des solubilizations supérieures a 97% en ZrO_2 et 100% en U_3O_8 autour de ce point expérimental.

APÊNDICE

Tabela A.1.

Dados e Resultados Experimentais da Programação Fatorial.

Experimento nº	Tempo de Fusão	Temperatura de Fusão	Relação NaOH/minério	Acidez Livre em H ₂ SO ₄ Final	Consumo de Ácido Sulfúrico	Concentração Final de (Zr,Hf)O ₂ no Filtrado na Lixiviação com H ₂ SO ₄	Solubilização do Zircônio no Caldasito
	(h)	(° C)	(g/g)	(N)	(Kg H ₂ SO ₄ /t min.)	(g/l)	(%)
1	1	400	1	5,90	636	15,40	25,7
2	1	400	2	6,10	538	16,50	27,5
3	1	600	1	5,40	882	40,70	67,5
4	1	600	2	5,50	832,5	42,20	70,3
5	2	400	1	5,95	612,5	19,15	31,9
6	2	400	2	6,05	563,5	21,00	35,0
7	2	600	1	5,20	980	37,50	62,5
8	2	600	2	2,60	980	22,50	75,0

Tabela A.2.

Dados e Resultados Experimentais na Zona de Otimização.

Experimento nº	Tempo de Fusão	Temperatura de Fusão	Relação NaOH/minério	Acidez Livre em H ₂ SO ₄ Final	Consumo de Ácido Sulfúrico	Concentração Final de (Zr,Hf)O ₂ no Filtrado da Lixi- viação com H ₂ SO ₄	Solubilização do Zircônio no Caldasito
	(min.)	(°C)	(g/g)	(N)	(Kg H ₂ SO ₄ /t min.)	(g/l)	(%)
9	94	650	1,59	2,70	882	23,77	79,2
10	95	700	1,62	2,80	784	25,19	84,0
11	97	800	1,68	2,20	1.372	29,16	97,2
12	98	850	1,71	2,45	1.097	26,45	88,2
13	97	800	0,80	2,50	1.078	18,47	61,6
14	97	800	1,25	2,35	1.225	27,43	91,4
15	72	800	1,68	2,40	1.176	28,00	93,3
16	120	800	1,68	3,00	578	26,67	88,9

Tabela A.3.

Análise Granulométrica do Caldasito usado.

Fração Granulométrica (U. S. Sieve (mesh))	Massa do Minério (g)	%
+ 70	5,6	2,82
- 70 + 100	94,0	47,43
- 100 + 200	76,0	38,35
- 200 + 325	20,1	10,14
- 325	2,5	1,26
Total	198,2	100,00

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKERMAN, K. & SALAWA, J. Obtaining ZrO_2 from zirconium concentrates. *Przem. chem.*, Warszawa, 39:292-5, 1960.
2. AMORIM, H. L. & BLATT, V. Extraction de l'uranium d'une roche brésilienne zircono-uranifère. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *The recovery of uranium: proceedings of a symposium... held in São Paulo. 17-21 August 1970.* Vienna, 1971. p.311-9.
3. BEYER, G. H. et alii. *Caustic treatment of zircon sand.* Ames, Iowa, Iowa State College, 1954. (ISC-437, p.17).
4. BOX, G. E. P. The exploration and exploitation of response surfaces. *Biometrics*, Washington, 10:16-61, 1954.
5. _____ & HUNTER, S. S. *Experimental Designs in industry.* New York, Wiley, 1958. p.138-90.
6. _____ & WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. *Jl. R. statist. Soc.*, London, B.13:1-45, 1951.
7. BROWN, A. E. P. & COSTA, E. C. Processing of a uraniferous zirconium ore. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *The recovery of uranium: proceedings of a symposium... held in São Paulo, 17-21 August 1970.* Vienna, 1971. p.407-14.
8. DE BOER, J. H. Zirconium. *Ind. Engng Chem.*, Easton, Pa., 19:1256, 1927.
9. _____, *Z. anorg. chem.* 144-190-1925 apud PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale.* Paris, Masson, 1963. v.9, p.244.
10. DERBY, O. A. On nepheline rocks in Brazil with special reference to the association of phonolite and foyaite. *Q. Jl. geol. Soc. Lond.*, London, 43:457-73, 1887.
11. DRÖSSEL. *Dissertation Breslau.* 1921 apud PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale.* Paris, Masson, 1963. v.9, p.244.
12. FRANCO, R. R. & LOEWENSTEIN, W. Zirconium from the region of Poços de Caldas. *Am. Miner.*, Lancaster, 33:142-61, 1948.

- 13 FRAYA, R. [Palestra proferida na 6ª Reunião do Grupo de Trabalho do Zircônio (GT-83/69), na sede da Usina de Santo Amaro, São Paulo, 30 de Janeiro de 1970].
14. GILBERT, H. L. et alii Caustic soda fusion of zirconium ores. *Rep. Invest. U. S. Bur. Mines*, Washington, (5091):33, 1954
- 15 ISHIBASHI, J Studies on preparation of zirconia from Formosean zircon sands. *J. Ceram. Ass. Japan*, Tokyo. 59:138, 1951.
16. KROLL, W. J & SHLECHTEN, A. W A survey of literature on the metallurgy of zirconium. *Inf. Circ. U. S. Bur. Mines*, Washington, (7341):31, 1946.
- 17 LEVIN E M et alii *Phase diagram for ceramists*. Columbus, Ohio, American Ceramic Society, 1964. p 141.
- 18 MAFFEI, F. J. et alii Chemical aspects of the uraniferous zirconium ore of Poços de Caldas, Brazil. In: UNITED NATIONS *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy. held in Geneva, 8 August-20 August 1955, v.8: Production technology of the materials used for nuclear energy*. New York, 1956. p 116-9.
19. MARDEN, J W & RICH, M N. Investigations of zirconium with especial reference to the metal and oxide. *Bull. U. S. Bur. Mines*, Washington, (186):9, 1921
- 20 PATENT
ESTADOS UNIDOS U. S. Patent 2,564,522 *Process for preparing zirconium compounds*.
ROHDEN, C. et alii. 14 August 1951.
21. _____
_____ U. S. Patent 3,029,132 *Process for producing sodium zirconate from zirconium-containing ores* BLANTON, J W. 10 April 1962
- 22 ROSSITER, E C & SANDERS P H *J. Soc. Chem Ind.*, London, 40:707, 1921 apud MELLOR, J W *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. London, Longmans, Green, 1947. v 7, p.106.
- 23 RUTKOWSKI, W *Prace Inst. Ministerstwa Hutnic.*, 6:176-1954 apud PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minerale*. Paris, Masson, 1963. v 9, p.244.
- 24 STEPHENS, W W Zirconium progress report. *Rep. U. S. Bur. Min.*, Washington, II, 38:1-12, 1952.
- 25 TEIXEIRA, E A Zircônio em Poços de Caldas, *Bolm Div. Fom. Prod. Min.*, Rio de Janeiro, (55):1-63, 1943
26. TOLBERT, G E The uraniferous zirconium deposits of the Poços de Caldas Plateau, Brazil. *Bull. U. S. Geol. Sur.*, Washington, (1185-C):C1-C28, 1966.
- 27 VENABLE, F P *J. Anal. applied chem* 5:551 - 1891 apud PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minerale*. Paris, Masson, 1963. v 9, p.243.
28. WEISS & LEHMAN, Z. *anorg. chem* 65:178-1809 apud PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minerale*. Paris, Masson, 1963. v 9, p.244