

BR 9801596



**SEPARAÇÃO DE URÂNIO, MOLIBDÊNIO E VANÁDIO,  
EM MEIO SULFÚRICO, POR EXTRAÇÃO  
COM ALAMINA 336**

Bertha Floh

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 004

JANEIRO/1976

**SEPARAÇÃO DE URÂNIO, MOLIBDÊNIO E VANÁDIO,  
EM MEIO SULFÚRICO, POR EXTRAÇÃO  
COM ALAMINA 336**

Bertha Floh

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" – Orientador Eng.<sup>o</sup> Eduardo Calmon Costa. Apresentada e defendida em 8 de agosto de 1970, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Klaus Reinach - Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Maício Modesto de Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Carvellini

### **PARTICIPANTES**

Pegine Elisabete Azevedo Boretta  
Fábio Gori

## **SUPERINTENDENTE**

Rômulo Rib. P. Yeroni

**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 corrigido e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança

## ÍNDICE

	Página
RESUMO .....	1
I – INTRODUÇÃO .....	1
I.1 – Revisão Bibliográfica Sumária .....	5
II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	6
II.1 – Química de Processos .....	7
II.2 – Sistemática de Investigação .....	9
III – TRABALHO EXPERIMENTAL .....	10
III.1 – Equipamentos .....	10
III.2 – Reagentes .....	11
III.3 – Procedimento .....	11
III.4 – Métodos Analíticos .....	11
IV – DADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO .....	12
IV.1 – Soluções de Um Componente .....	12
IV.2 – Soluções de Dois Componentes .....	28
IV.3 – Soluções de Três Componentes .....	34
IV.4 – Soluções de Multi-Componentes .....	38
IV.5 – Esquemas de Separação .....	41
V – CONCLUSÕES .....	48
VI – NOMENCLATURA .....	49
VII – APÊNDICE	
A – DADOS EXPERIMENTAIS PARA O URÂNIO .....	51
B – DADOS EXPERIMENTAIS PARA O MOLIBDÊNIO .....	57
C – DADOS EXPERIMENTAIS PARA O VANÁDIO .....	65
D – DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ÁCIDO SULFÚRICO .....	71
VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	72

# SEPARAÇÃO DE URÂNIO, MOLIBDÊNIO E VANÁDIO, EM MEIO SULFÚRICO, POR EXTRAÇÃO COM ALAMINA 336

Bertha Floh

## RESUMO

Foi estudada a extração do urânio, molibdênio e vanádio no sistema Alamina 336 - Varsol - ácido sulfúrico - água, visando-se o estabelecimento de condições operacionais adaptáveis ao fracionamento destes elementos das lixívias sulfúricas, provenientes do tratamento do minério do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais.

Inicialmente, procurou-se visualizar o comportamento do urânio, do molibdênio e do vanádio, em soluções puras, seguindo-se às associações binárias e ternárias, utilizando-se como variável de resposta o coeficiente de distribuição. A técnica de experimentação consistiu de uma modificação do método de variação paramétrica individual das diversas variáveis independentes. As variáveis estudadas foram as concentrações iniciais dos elementos e do ácido sulfúrico na fase aquosa de alimentação, a concentração da Alamina 336 na fase orgânica e a relação volumétrica entre as fases, mantendo-se constantes a temperatura de equilíbrio entre as fases e a agitação. Os melhores resultados foram obtidos com uma fase aquosa de alimentação constituída de 1 gU/l, 0,4 gMo/l, 0,04 gV/l e 0,25N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e uma fase orgânica com 7,5 v% Alamina 336 para uma relação volumétrica entre as fases de 0,32.

Em seguida, com os resultados provenientes dos estudos com as soluções puras, partiu-se para a elaboração de esquemas de fracionamento do urânio, molibdênio e vanádio das lixívias sulfúricas de multi-componentes. Utilizou-se como variável de resposta, a percentagem de recuperação de cada um dos elementos. Foram propostos diferentes esquemas de fracionamento, baseando-se na extração seletiva do urânio e do molibdênio, permanecendo o vanádio em solução, ou na extração conjunta dos três elementos, com posterior re-extração total seguida de separação por precipitação.

Em todos os casos, obteve-se recuperações de cada elemento, superiores a 98%, possuindo os produtos finais, formas químicas comerciais.

## I - INTRODUÇÃO

Grandes esforços foram recentemente empregados no desenvolvimento de técnicas adequadas de processamento para a ocorrência molibdo-uranífera do Morro do Agostinho, no Planalto de Poços de Caldas, M.G., originando a necessidade de investigações sobre o processamento de lixívias sulfúricas, contendo urânio, molibdênio e vanádio. Considerando-se a composição média do minério e as solubilizações experimentais, pode-se estabelecer uma faixa provável de concentrações para esses componentes nas lixívias, variando de 0,5 a 1,5 g U/l, de 0,2 a 0,6 g Mo/l e de 0,02 a 0,06 g V/l, ocorrendo também pequenas quantidades de outros constituintes, ressaltando-se o ferro que apresenta um teor na faixa de 4,0 a 8,0 g Fe/l. A escolha de um processo adequado de recuperação dos constituintes de interesse da lixívia, deve, portanto, ser feita com certo cuidado, mantendo-se em mente a necessidade de uma alta seletividade para esses elementos. O presente trabalho relata as investigações conduzidas sobre o uso de Alamina 336\* diluída em um solvente inerte, o Varsol\*\*, na extração e separação do urânio, molibdênio e vanádio dessas lixívias.

\* Alamina 336, "Tricaprilil Amína", alquil-amina terciária, constituída principalmente da tri-n-octilamina e da tri-n-decilamina.

\*\* Varsol, solvente parafínico, contendo cerca de 18% de hidrocarbonetos aromáticos, distribuído pela Esso Standard do Brasil.

A extração de teores de urânio de lixívia sulfúrica de minério com aminas, bem como de outros constituintes, tem sido objeto de estudos exaustivos nos últimos anos, após a primeira publicação de Smith e Page<sup>(1)</sup> sobre a aplicabilidade de tais compostos. Quanto ao mecanismo de extração, as aminas líquidas são semelhantes às resinas trocadoras de íons, com a vantagem de apresentarem maior facilidade e maior rapidez na contactação das fases. Estes fatores, aliados à possibilidade de rápida dispersão e coalescência das fases, permitem um pronto atingimento de equilíbrio, ao contrário do que ocorre nos processos vagarosos de difusão das operações de troca-iônica<sup>(2,3)</sup> com trocadores sólidos.

Um grande número de aminas, comercialmente disponíveis têm sido investigadas em vários laboratórios<sup>(2,3,4,5,6,7,8)</sup> principalmente nos laboratórios da Oak Ridge (O.R.N.L.), EUA. A sua alta seletividade para a extração de urânio, molibdênio e outros constituintes de lixívia de minérios têm sido a característica marcante de suas aplicações. As aminas terciárias, entretanto, apresentam uma nítida vantagem sobre as aminas primárias e secundárias na extração desses constituintes<sup>(4,5)</sup>. As aminas primárias de cadeias lineares frequentemente formam emulsões aquosas estáveis e em geral têm uma maior solubilidade na fase aquosa, menor seletividade para o urânio e maior seletividade para o ferro do que as aminas terciárias. O comportamento das aminas secundárias é intermediário entre o das primárias e terciárias. As aminas terciárias são as geralmente escolhidas, em tais operações, devido a sua alta seletividade para o urânio, baixa seletividade para o ferro, baixa solubilidade na fase aquosa<sup>(4,5,6,7,8)</sup> e menor tendência para a formação de emulsões estáveis. A Tabela 1.1 indica algumas das aminas mais representativas que têm sido estudadas, juntamente com dados sobre composição, solubilidade e precedência.

Quanto ao diluente, este deve obedecer a uma série de requisitos, destacando-se

- 1) a imiscibilidade com a fase aquosa;
- 2) a capacidade de dissolver o extratante e os complexos de extração;
- 3) a inércia química com os elementos da fase aquosa.

Além desses requisitos, o diluente ter ainda uma baixa pressão de vapor, um alto ponto de fulgor, baixa toxicidade, baixa densidade e viscosidade, e deve ser acessível comercialmente em quantidade e custos. Dos solventes normalmente empregados como diluentes de aminas, o benzeno, o xileno, o tolueno e alguns derivados de petróleo preenchem de uma forma geral, os requisitos citados. O diluente utilizado neste estudo foi o Varsol, que reúne grande parte das características desejadas conforme abaixo relacionadas\*.

densidade (a 15,5°)	0,790
ponto de fulgor (°C)	42
faixa de ebulição (°C)	160-198
aromáticos (% aproximada)	18
naftênicos (% aproximada)	40
parafínicos (% aproximada)	42
viscosidade a 25°C (milipoises)	11,52
índice de refração a 20°C	1,4379
preço (galão)	Cr\$ 1,70**

\* Indicações fornecidas pela Esso Standard do Brasil

\*\* Relativo a junho, 1970

Tabeta 1.1.

Aminas Comerciais

Amina	Composição	Nº de Carbonos	Solubilidade em água	Procedência
<b>Aminas primárias</b>				
Primene JM-T	triaquil amina	18-24	33	Rohm and Haas Co.
Armeen O	amina derivada do ac. oleico	23	—	Armour Chem. Div.
1-n-undecil-lauril amina	1-undecil-dodecil amina	23	8	Armour Chem. Div.
21F81	1-(3-etil-pentil)-4-etil-octil amina	17	0	Union Carbide Chem. Co.
<b>Aminas Secundárias</b>				
S-24	bis(-isobutil-3,5-dimetil-hexil)-amina	24	2	Union Carbide Chem. Co.
Ditridecil amina	mistura de alquil aminas do tetrapropileno	26	2	Armour Chem. Div.
Amberlite LA-1	N-dodecenil triaquil-metil amina	24-27	6	Rohm and Haas Co.
Amberlite LA-2	N-lauril triaquil-metil amina	24-27	< 1	Rohm and Haas Co.

**Tabela 1.1.**

**Aminas Comerciais**

<b>Amina</b>	<b>Composição</b>	<b>Nº de Carbonos</b>	<b>Solubilidade em água</b>	<b>Procedência</b>
<b>Aminas terciárias</b>				
<b>MDOA</b>	metil-dioctil amina	17	0	Chemical Procurement Laboratories, Inc.
<b>TOA</b>	tri-n-octil amina	24	2	Eastman Organic Chemicals. No. P 7723
<b>TIOA</b>	tri-iso-octil amina	24	4	Union Carbide Chem. Co.
<b>Alamina 336</b>	"tricaprilit amina" - mistura de tri-n-octil amina e tri-n-decil amina	26-32	< 1	General Mills, Inc.
<b>Tri-iso-nonil amina</b>	tris (3,5,5-tri-metil-hexil) amina	27	< 1	I.C.I. (Heavy Organic Chemicals) Ltd.
<b>Adogem 364</b>	tri-n-álquil amina	27	3	Archer-Daniels-Midland Co.
<b>Amberlite XE-204</b>	di-dodecenil-n-butil amina	28	3	Rohm and Haas Co.
<b>Adogem 363</b>	trilauril amina	36	< 1	Archer-Daniels-Midland Co.
<b>Alamina 304</b>	trilauril amina	36	< 3	General Mills, Inc.

O presente trabalho, trata de investigações sobre o uso da Alamina 336 em Varsol na extração do urânio, molibdênio e vanádio de lixívia sulfúrica e do estabelecimento de condições e esquemas adequados para se efetivar o fracionamento desses componentes. Inicialmente, estudou-se o comportamento desses constituintes em soluções puras, e em seguida as interações que ocorrem em misturas binárias e terciárias através dos seus efeitos sobre os coeficientes de distribuição. A técnica de investigação e o estabelecimento de condições de extração para cada constituinte em soluções puras, consistiu de uma modificação do método convencional de variação paramétrica individual<sup>(9)</sup> nos eixos das variáveis independentes. A modificação foi feita de modo a permitir uma orientação sobre a localização do ponto definido pelos níveis das variáveis independentes nas condições experimentais, com relação a máximos do coeficiente de distribuição na zona de experimentação<sup>(10)</sup>

### 1.1 – Revisão Bibliográfica Sumária

Smith e Page<sup>(1)</sup>, em 1948, foram os primeiros pesquisadores a relatar a aplicabilidade de aminas de alto peso molecular como agentes extratantes. Nesse trabalho foi investigada a separação de ácidos fortes de ácidos fracos através da formação de sais (de ácidos fortes) de aminas.

Posteriormente, Brown, Coleman e Col.<sup>(4)</sup> num estudo bastante exaustivo verificaram o comportamento de 100 compostos organonitrogenados quanto à sua eficiência na extração de urânio de soluções aquosas sulfúricas, concluindo que:

- 1) as aminas que efetivamente extraem urânio são: a) dentre as terciárias: Tri-n-octilamina, Trilaurilamina, Metil-di-n-decilamina, b) dentre as secundárias: Dilaurilamina, Di-n-decilamina.
- 2) as aminas terciárias, especialmente as simétricas, têm uma preferência notável pelo urânio, da mesma forma que para o molibdênio. As aminas primárias, em contraste com as secundárias e terciárias, têm uma baixa seletividade para o ferro férrico mas alta para o ferro ferroso.
- 3) a quantidade de amina que se perde por solubilidade na fase aquosa decresce com o aumento da cadeia alquílica.
- 4) quanto ao diluente inerte, a preferência recai sobre aqueles de maior índice de hidrocarbonetos aromáticos. Há casos, entretanto, em que são utilizados satisfatoriamente diluentes com baixo índice de aromáticos, dependendo exclusivamente da associação amina-diluente.
- 5) a adição de alcoóis superiores (v. g. octanol) à fase orgânica é, em geral, necessária para impedir a formação de uma segunda fase orgânica.
- 6) os coeficientes de distribuição são afetados pela concentração do elemento na fase aquosa, pela temperatura de extração, pelo pH da fase aquosa, pela concentração de amina na fase orgânica, pela relação volumétrica entre as fases. A ordem de grandeza destes coeficientes, para o urânio é de 100.
- 7) a re-extração do urânio pode ser feita com diversos reagentes, por exemplo soluções diluídas de ácido clorídrico, soluções de carbonato de sódio, soluções de cloreto ou nitrato de sódio. A escolha do melhor re-extratante é feita em função dos custos.
- 8) o vanádio pode ser igualmente extraído com aminas, desde que o mesmo se encontre na forma pentavalente. Os coeficientes de distribuição, entretanto, são muito mais baixos do que os do urânio e os do molibdênio (da ordem de 2).

Um trabalho que muito contribuiu para o emprego efetivo de aminas como extratante do urânio de lixívia sulfúrica foi o de Crouse e Brown<sup>(5)</sup>, confirmando de maneira segura as

observações anteriores de Brown e Coleman<sup>(4)</sup>. Em alguns casos os coeficientes de distribuição alcançaram níveis de até 370 nas seguintes condições:

Fase aquosa: 2,46 gU/l  
 1,5 gFe<sup>3+</sup>/l  
 53, gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l  
 pH = 0,80

Fase orgânica: tri-n-octilamina diluída em Amsco D-95\*

$R_o^o = 1 \text{ v/v}$   
 $C_A^o = 0,15 \text{ M}$

Diversos trabalhos posteriores<sup>(8,11,12,13,14,15,16,17)</sup> trataram principalmente de aplicações práticas de aminas como extratantes para o urânio.

Um outro trabalho que merece destaque é o de Galkin e colaboradores<sup>(18)</sup> que desenvolveram um estudo sobre a tecnologia de extração do urânio, chegando a conclusões análogas às dos pesquisadores americanos.

## II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No desenvolvimento de processos de extração distinguem-se, em geral, duas etapas bem definidas, que são:

- 1) o estudo das interações químicas entre as espécies extraíveis e o solvente orgânico em função das variáveis do processo, e
- 2) o estabelecimento de combinações adequadas dos níveis dessas variáveis a fim de possibilitar a transferência de uma maior quantidade de espécie extraível para a fase orgânica num menor espaço de tempo.

Nesta seção é discutida primeiramente a química dos processos de extração pertinentes, analisando-se as espécies iônicas existentes no meio aquoso e as interações entre estas espécies e o extratante orgânico. O sistema de extração é, conforme já mencionado, constituído de uma fase aquosa sulfúrica contendo as espécies iônicas e uma fase orgânica constituída de uma solução de Alamina 338 em Versol.

As variáveis geralmente consideradas em estudos de processos dessa natureza são: as concentrações das espécies extraíveis na fase aquosa inicial, a concentração do ácido de íon comum com o da espécie extraível, a concentração de agentes salinos, a concentração do extratante na fase orgânica, a concentração de agentes promotores ou coadjuvantes na fase orgânica, a relação volumétrica entre as fases orgânica e aquosa, e a temperatura de equilíbrio entre as fases.

Uma vez estabelecidas as variáveis pertinentes ao problema específico, a etapa seguinte consiste do estabelecimento de uma sistemática de investigação que conduza a um máximo no efeito que se busca. Esta sistemática é discutida no que segue, antes, porém, alguns aspectos da química destes processos são descritos.

\* Amoco D-95\* – Nefte aromática comercial

## II.1 – Química dos Processos

Os trabalhos mais representativos com relação ao comportamento químico e físico-químico das aminas e mecanismo de extração e re-extração foram desenvolvidos por Allen e colaboradores (19,20,21,22,23,24,25). Dos mecanismos propostos pode-se deduzir que fundamentalmente as aminas líquidas têm um comportamento similar ao das resinas trocadoras aniônicas sólidas.

Antes de passar à descrição dos mecanismos de extração dos constituintes mais importantes das lixívia é de interesse proceder-se a uma revisão da natureza dos íons em solução, considerando-se os elementos presentes no minério.

**Urânio** O urânio apresenta-se na forma hexavalente seja no íon uranilo  $UO_2^{2+}$  ou nos ânions complexos  $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$  e  $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ .

**Molibdênio** Geralmente presente na forma hexavalente, ou em estágios de valência inferiores, dependendo do potencial da lixívia. As formas prováveis são o cátion molibdila  $(MoO_2)^{2+}$ ,  $MoO_2SO_4$ , os ânions molibdatos  $(MoO_4)^{2-}$  e  $(Mo_2O_7)^{2-}$ , e os íons complexos  $[MoO_2(SO_4)_3]^{4-}$  e  $[MoO_2(SO_4)_2]^{2-}$ .

**Vanádio** Este elemento apresenta-se nas formas pentavalente e quadrivalente, já que o potencial das lixívias varia geralmente de +400 a +450 mv (com referência ao eletrodo de Pt/ calomelano). Assim, o vanádio pode ocorrer em uma das seguintes formas:  $(VO)^{2+}$ ,  $[V(OH)_4]^{3+}$ ,  $(VO_3)^-$ ,  $(VO_4)^{3-}$ ,  $(V_2O_7)^{4-}$ ,  $[VO_2(SO_4)]$ ,  $[VO_2(SO_4)_2]^{3-}$ .

**Ácido sulfúrico** Apresenta-se sob a forma de ânions sulfato  $(SO_4)^{2-}$  ou ânions sulfato-ácido  $(HSO_4)^-$ .

**Ferro** O ferro ocorre principalmente na forma trivalente, havendo entretanto uma pequena parte na forma de ferro bivalente.

**Alumínio** As pequenas quantidades de alumínio ocorrem na sua forma mais oxidada  $(Al^{3+})$ .

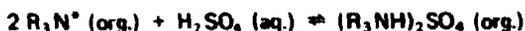
**Zircônio** O zircônio apresenta-se principalmente na forma quadrivalente, associando-se ao ácido sulfúrico na forma de ácidos sulfato-zircônicos.

Quanto aos demais constituintes, é possível a existência de pequenas quantidades de titânio ( $Ti^{3+}$  e  $Ti^{4+}$ ), manganês ( $Mn^{5+}$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), sódio ( $Na^+$ ), potássio ( $K^+$ ) e magnésio ( $Mg^{2+}$ ).

Dos relacionados os que podem ser extraídos pela Alamina 336, ou de forma geral pelas aminas terciárias<sup>(3)</sup>, são somente: o urânio em qualquer de suas formas iônicas; o molibdênio na forma de molibdatos e complexos sulfúricos; o vanádio pentavalente ( $V^{5+}$ ) na forma de íons simples ou complexos; o ferro somente é extraído em sua forma trivalente como ferri-sulfato; o zircônio pode ser extraído parcialmente na forma de seus complexos. Os demais elementos não são extraídos pela Alamina 336 em quantidades significantes. Há também a possibilidade de extração dos complexos urânio-molibdênio, urânio-vanádio, vanádio-molibdênio... (4,26,27,28), notando-se que no caso dos complexos de molibdênio, estes são menos solúveis na fase orgânica, ao contrário do que sucede com os complexos de vanádio. Os mecanismos de extração prováveis para os elementos mais importantes são relatados a seguir.

\* O vanádio na forma quadrivalente ou em suas formas de valência inferiores não é extraído por qualquer tipo de amina

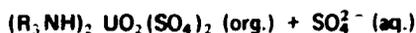
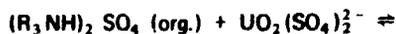
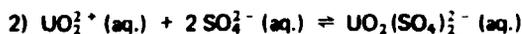
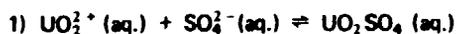
O ácido sulfúrico é extraído na forma de sulfato de amina<sup>(6.7.18.19)</sup>.



ou, como bisulfato da amina nas concentrações ácidas mais elevadas,



A extração do urânio de soluções sulfúricas ocorre como segue<sup>(2.4.7.19)</sup>:

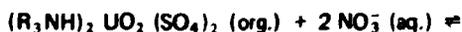


O mecanismo de extração do ferro é análogo ao do urânio. O vanádio e o molibdênio, como mencionado anteriormente, são extraídos na sua forma aniônica simples (molibdatos e vanadatos) ou na forma de complexos sulfatados ou ainda de complexos do tipo  $Mo_m U_n$ ,  $Mo_v V_x$  e  $V_v U_z$ .

Para a re-extração do urânio, do molibdênio e do vanádio, vários são os re-extratantes empregados, entretanto, em nenhum dos casos a re-extração é seletiva, já que sempre uma pequena parte de um ou de outro elemento acompanha o componente principal. Na re-extração com carbonato de sódio, esses três constituintes são re-extraídos<sup>(4.5.18)</sup>, permanecendo a amina na fase orgânica como base livre, conforme mostram as seguintes equações.



Usando-se o ácido nítrico como re-extratante, a reação que se processa é a seguinte:



Neste caso a amina passa para a forma de nitrato. O ácido nítrico re-extrai parcialmente o molibdênio e o vanádio. O mecanismo de re-extração com sais (por exemplo  $NH_4 NO_3$  e  $NaCl$ ) é análogo ao apresentado para o ácido nítrico.

\*  $R_3 N$  = amina terciária.

De uma forma geral os re-extratantes utilizados para o urânio re-extraem igualmente o molibdênio e em menores quantidades o vanádio. Com respeito à re-extração com cloreto de sódio levemente ácido, diversos pesquisadores<sup>(5,11,18)</sup> indicam que não ocorre re-extração do molibdênio e do vanádio, sendo, portanto, um re-extratante seletivo para o urânio.

Na re-extração do vanádio, além das soluções alcalinas que re-extraem tanto o vanádio quanto o molibdênio e o urânio, pode-se também usar agentes redutores fracos<sup>(5)</sup>, como por exemplo o anidrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>) e o sulfato ferroso, que re-extraem preferencialmente o vanádio, e parcialmente o molibdênio e o urânio.

## 11.2 – Sistemática de Investigação

No estudo do comportamento do sistema de extração, a variável de medida utilizada foi o coeficiente de distribuição dos constituintes primários das soluções. Os coeficientes de distribuição, em todos os casos, foram considerados somente em função da concentração inicial do elemento extraível,  $C_{E,in}^a$ , da concentração inicial do ácido na fase aquosa,  $C_{H_2SO_4,in}^a$ , da concentração da Alamina 336 na fase orgânica,  $C_A^o$ , e da relação volumétrica entre as fases,  $R_a^o$ . Em todas as experiências manteve-se constantes a temperatura, a natureza do diluente, o aparelho de extração e a ausência de agentes promotores ou coadjuvantes na fase orgânica de extração.

O coeficiente de distribuição pode ser expresso matematicamente por uma função adequada das variáveis independentes (ou controladas)\* acima citadas, podendo a busca de máximos desta função ser feita por qualquer das técnicas experimentais descritas na literatura<sup>(9,29,30,31,32)</sup>. Esta função, assim como tantas outras funções experimentais, possui em geral, dentro das restrições impostas às variações nos níveis das diversas variáveis, uma região de valores maximizados (máximo absoluto) que resulta de uma combinação específica de níveis daquelas variáveis. A operação em qualquer outra combinação de níveis resulta em efeitos inferiores ao do máximo absoluto, sendo que freqüentemente ocorrem máximos aparentes em certas combinações (máximos locais) que confundem um investigador desavisado.

O método que será descrito a seguir visa estabelecer uma sistemática de experimentação que conduza a máximos locais do coeficiente de distribuição. A combinação de níveis das variáveis independentes correspondentes ao máximo é determinada experimentalmente por variação paramétrica no eixo das diversas variáveis, seguindo-se sempre um caminho de valores crescentes do coeficiente de distribuição. O atingimento de máximos absolutos por esta técnica exige uma investigação mais ampla da natureza da superfície de resposta (coeficiente de distribuição) em torno da condição otimizada final que se estabelece. Esta investigação não foi feita, de modo que a existência de um máximo absoluto nas condições preconizadas não é assegurada em nenhum caso.

As etapas do método podem ser resumidas como segue<sup>(10)</sup>:

- 1) estabelecimento de uma variável de resposta compatível (v.g., coeficiente de distribuição) com o efeito que se deseja medir ou observar;
- 2) relacionamento das variáveis independentes pertinentes ao sistema de extração e determinação das constantes e seus respectivos níveis;
- 3) definição das restrições operacionais e estabelecimento dos limites de existência dos níveis das diversas variáveis independentes;

\* Esta função pode ser visualizada como uma superfície num espaço multidimensional, daí a sua denominação usual de superfície de resposta, como se encontra freqüentemente na literatura internacional.

- 4) fixação dos níveis das variáveis da fase orgânica e da relação entre as fases em níveis arbitrários, seguida da determinação de um gráfico de coeficiente de distribuição em função das variáveis de estado da fase aquosa (v.g., coeficiente de distribuição em função da concentração do elemento na fase aquosa inicial, para diversos valores constantes da acidez inicial);
- 5) preparação de um gráfico de coeficientes de distribuição constante no plano das variáveis de estado da fase aquosa (concentração inicial do ácido vs. concentração inicial do elemento), a partir do gráfico do item anterior;
- 6) determinação das coordenadas do máximo local (se existir) ou de uma combinação de níveis otimizados no gráfico do item 5;
- 7) investigação da variação do coeficiente de distribuição ao longo do eixo de uma outra variável entre as restantes (v.g., concentração de amina na fase orgânica), mantendo-se as variáveis de estado da fase aquosa constantes ao nível do máximo anterior e o das outras variáveis nos níveis arbitrários escolhidos anteriormente (item 4).
- 8) definição das coordenadas do ponto otimizado no novo eixo e investigação das variações nos eixos das variáveis restantes, seguindo-se a mesma técnica adotada no item 7.

O método descrito é simples e fácil de ser empregado experimentalmente e a sua visualização será melhor ilustrada através dos gráficos experimentais da Seção IV.1.

A combinação de níveis das variáveis independentes obtida por este método no eixo da última variável, corresponde a uma condição local otimizada, que pode ou não coincidir com as condições correspondentes ao máximo absoluto do coeficiente de distribuição na zona de experimentação. A utilização das coordenadas de um máximo, ou de uma condição otimizada no plano das variáveis de estado da fase aquosa, devem provavelmente conduzir a uma zona muito próxima ao máximo absoluto da função de resposta, ao contrário do que ocorre pela técnica usual de variação paramétrica utilizando-se níveis arbitrários para as variáveis de estado da fase aquosa.

### III – TRABALHO EXPERIMENTAL

Os dados experimentais foram, em todos os casos, obtidos em condições de equilíbrio, à temperatura de 30°C. As contactos das fases aquosas e orgânicas foram feitas em funis de separação, medindo-se os volumes das fases ou em buretas ou em pipetas. Quando da ocorrência de emulsões, sejam de fase aquosa contínua ou de fase orgânica contínua, os líquidos foram filtrados, após a separação das fases, de modo a coalescer as gotículas dispersas e de se obter soluções límpidas para análise. O procedimento detalhado, reagentes e métodos analíticos serão descritos a seguir.

#### III.1 – Equipamento

– banho termostático "Magni-Whirl" fabricado pela Blue M Electric Company, Blue Island, Illinois, EUA.

– espectrofotômetro modelo UV-VIS Hitachi Perkin-Elmer fabricado pela Hitachi, LTD, Tóquio, Japão.

-- potenciômetro modelo E 396, fabricado pela Metrohm AG, Herisau, Suíça.

– cronômetro

– funis de separação, pipetas, buretas e material de vidro geral

### III.2 – Reagentes

**Urânio** – As soluções-padrão de urânio foram preparadas por diluição de uma solução de sulfato de urânio de pureza nuclear, procedente do Laboratório Analítico da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, Brasil.

**Molibdênio** – As soluções-padrão de molibdênio foram preparadas por dissolução do trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$  – padrão primário), à quente, com ácido sulfúrico.

**Trióxido de Molibdênio** – Marca Baker & Adamson, fabricado pela Allied Chemicals, General Chemical Division, Nova Iorque, EUA. Pureza: 99,5% de  $\text{MoO}_3$ .

**Vanádio** – As soluções-padrão foram obtidas por dissolução do pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$  – padrão primário) à quente, com ácido sulfúrico.

**Pentóxido de Vanádio** – Marca B.D.H., fabricado pela British Drug Houses LTD., B.D.H. Laboratory Chemicals Division, Inglaterra. Pureza: 99,7% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

**Ácido Sulfúrico** – O ácido sulfúrico foi utilizado na dissolução do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , e no acerto da acidez das diversas soluções empregadas no estudo. Marca Carlo Erba, embalado pela Carlo Erba do Brasil S.A., São Paulo, Brasil. Pureza: 96% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Alamina 336** – A alamina 336 foi utilizada na preparação das fases orgânicas. Composição: alquil-amina terciária constituída principalmente da tri-n-octilamina e da tri-n-decilamina. Procedência: General Mills Inc., Illinois, EUA. A fim de se eliminar as impurezas solúveis, a Alamina 336 foi submetida a um tratamento prévio de lavagens com ácido sulfúrico 1N, água deionizada e carbonato de sódio a 20g  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\ell$ .

**Varsol** – Utilizado na preparação das fases orgânicas. Composição aproximada: 18% hidrocarbonetos aromáticos, 40% hidrocarbonetos naftênicos e 42% de hidrocarbonetos parafínicos. Procedência: Essco Standard do Brasil. O varsol não foi submetido a nenhum tratamento preliminar.

Os demais reagentes empregados foram grau "pró-análise"

### III.3 – Procedimento

O método constituiu da contactação das fases aquosas e orgânica, em funis de separação. Os volumes das fases foram medidos em buretas. A temperatura foi mantida a 30°C, durante todo o decorrer das experiências por imersão dos funis num banho termostático por um tempo mínimo de 30 minutos. O tempo de agitação de cada funil foi de 6 minutos, distribuídos de 3, 2 e 1 minuto. Após em períodos de contactação e de separação das fases, os funis eram retirados do banho, sendo feita imediatamente a drenagem das fases. Em todos os casos procedeu-se à filtração dos líquidos a fim de se obter soluções límpidas para a análise. Nos casos de re-extração, a técnica foi idêntica à usada na extração. Toda a seqüência experimental foi realizada tendo em mente o mínimo de operações de transferência, isto é, sempre que possível procurou-se usar um único funil em toda a experiência.

### III.4 – Métodos Analíticos

As determinações analíticas do urânio, molibdênio e vanádio foram feitas por métodos espectrofotométricos.

**Urânio** – O método baseia-se na medida da densidade ótica do complexo formado entre o urânio hexavalente e a água oxigenada, em meio alcalino<sup>(33)</sup>. Esta reação produz a formação de cor amarela de peruranatos de sódio ( $U_2O_7^{2-}$ ,  $UO_4^{2-}$  e  $UO_2^{2-}$ ). As leituras foram feitas em um comprimento de onda de 3890 Å, usando-se células de quartzo de 0,5 a 2 cm. Limite de detecção: 0,2 miligrama. Erro relativo: ± 5%.

**Molibdênio** – O método adotado baseia-se na determinação da densidade ótica do complexo tiocianato de Mo(V) em acetato de butila. As soluções aquosas são reduzidas com cloreto estano em presença de sulfato ferroso como catalizador, sendo em seguida adicionado tiocianato de amônio. O complexo de cor laranja-avermelhado é extraído com acetato de butila, procedendo-se a determinação num comprimento de onda de 4700 Å, em células de quartzo de 0,5 a 2 cm. Limite de detecção: 10 microgramas. Erro relativo: ± 2%<sup>(34)</sup>.

**Vanádio** – O método é baseado na determinação da densidade ótica do complexo formado entre a água oxigenada e os íons  $VO_2^+$ , alaranjado, em meio fortemente ácido<sup>(33)</sup>, segue-se a determinação espectrofotométrica a 4590 Å, usando-se células de quartzo de 0,5 a 2 cm. Limite de detecção: 0,1 miligrama. Erro relativo: ± 5%.

#### IV – DADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado anteriormente, o trabalho experimental consistiu da determinação de coeficientes de distribuição dos diversos elementos em soluções puras, seguindo-se o estudo de interações entre os elementos em soluções binárias e ternárias. As conclusões obtidas na extração de soluções contendo os três elementos foram extrapoladas para as soluções de multi-componentes: as lixívia. Os dados experimentais são demonstrados no texto na forma de gráficos, seguindo-se sempre uma discussão qualitativa e quantitativa das observações experimentais. Tabelas mais completas desses dados são apresentadas no Apêndice (Seção VIII). Todas as experiências foram realizadas em condições de equilíbrio à temperatura constante de 30°C. Assumiu-se nos trabalhos experimentais uma composição provável da lixívia sulfúrica situada na média da faixa de composições indicadas na Seção I, ou seja: 1,0 gU/ℓ, 0,4 gMo/ℓ e 40 mgV/ℓ.

##### IV.1 – Soluções de um Componente

O primeiro passo nas investigações foi o estudo da partição do urânio, do molibdênio e do vanádio em meio sulfúrico, assim como a do próprio ácido sulfúrico, em soluções aquosas puras. Os dados foram correlacionados na forma de gráficos de coeficientes de distribuição em função das diversas variáveis de extração, partindo-se inicialmente, em todos os casos, de um diagrama de equilíbrio para os diversos elementos.

**Urânio** – Os dados experimentais obtidos para o urânio são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.5 e nas tabelas do Apêndice A. Inicialmente preparou-se um diagrama de equilíbrio, Figura 4.1, fixando-se a concentração de amina na fase orgânica ao nível de 5% Alamina 338 e a relação volumétrica entre as fases em 0,32. A concentração de ácido sulfúrico das fases aquosas iniciais foi variada de 0,036N e 1,5N. A partir desse diagrama foi obtido um gráfico de concentração inicial de urânio na fase aquosa para valores constantes da acidez inicial, Figura 4.2. Em ambos os gráficos é indicada a ocorrência de uma segunda fase orgânica através de linhas interrompidas. A Figura 4.2 é o ponto de partida para o método de investigação descrito na Seção 2.2.

Os dados da Figura 4.2 podem ser interpretados por meio de uma correlação entre as variáveis de estudo da fase aquosa para valores constantes do coeficiente de distribuição, isto sendo indicado na Figura 4.3. Nesta figura, os coeficientes de distribuição podem ser visualizados como linhas de contorno

da superfície de resposta  $\alpha_{U}^0$  no plano  $C_{U,0}^a$  e  $C_{H_2SO_4,0}^a$ . A análise deste gráfico indica imediatamente um caminho de coeficientes de distribuição crescentes no sentido das baixas concentrações iniciais de ácido sulfúrico e de urânio. A extremidade da seta indicativa deste caminho situa-se numa zona de coeficientes de distribuição superiores a 100. Por um simples exame deste gráfico, pode-se determinar a ordem de grandeza dos coeficientes de distribuição para quaisquer combinações de concentrações iniciais de urânio e de ácido sulfúrico. As restrições operacionais podem ser mais facilmente visualizadas através deste gráfico, já que a zona intermediária entre as linhas interrompidas (limites das zonas de aparecimento de emulsões aquosas estáveis e de uma segunda fase orgânica) corresponde à região que normalmente deveria ser considerada no estabelecimento de condições operacionais. A delimitação final da zona de experimentação é feita tomando-se como base os limites máximos e mínimos para as concentrações do urânio nas lixívias, entretanto, ao invés de uma faixa de concentrações, foi escolhida uma concentração média do urânio. Esta concentração é indicada por outra linha interrompida na Figura 4.3. A interseção entre esta linha e a curva representativa do lugar geométrico dos pontos perpendiculares às linhas de contorno do coeficiente de distribuição indica o valor máximo que pode ser obtido para o coeficiente de distribuição do urânio para soluções puras e define a concentração inicial de ácido sulfúrico a ser utilizada. Neste caso, a concentração é de 0,25N, sendo o coeficiente de distribuição estimado em 43. É importante que se lembre, uma vez mais, que o gráfico da Figura 4.3 é válido somente para uma concentração de 5 v% de Alamina 336 e uma razão volumétrica entre as fases de 0,32

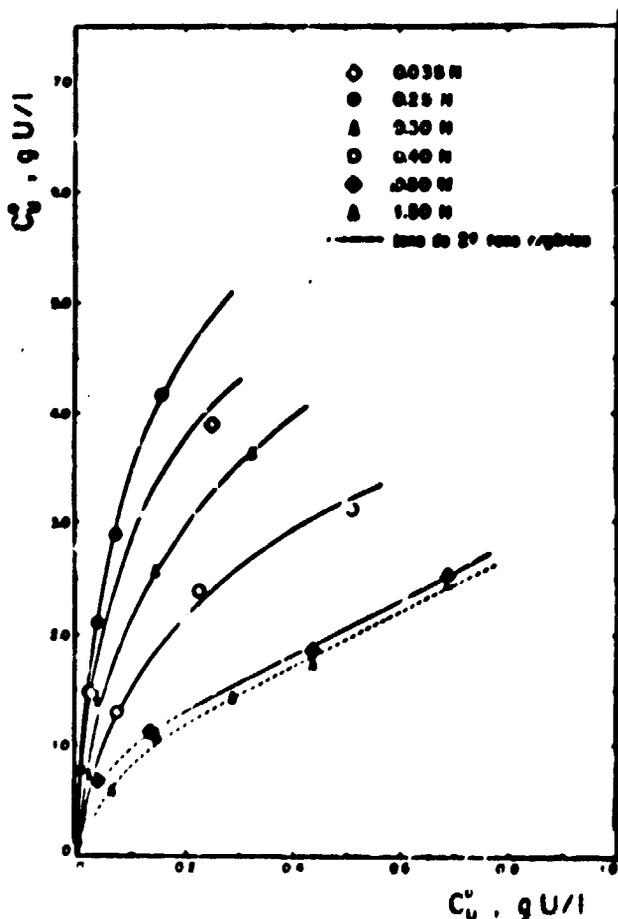


Figura 4.1 Diagrama de Equilíbrio na Extração do Urânio.  
Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_o^0 = 0,32$ .  
Temperatura: 30°C Dados Tabela A1 a A6.

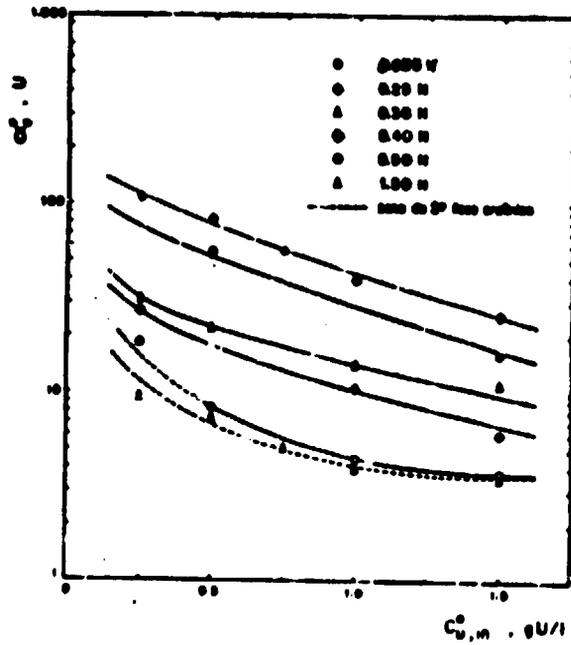


Figura 4.2 Coeficientes de Distribuição na Extração do Urânio.  
Fase Orgânica; 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
Temperatura: 30°C.

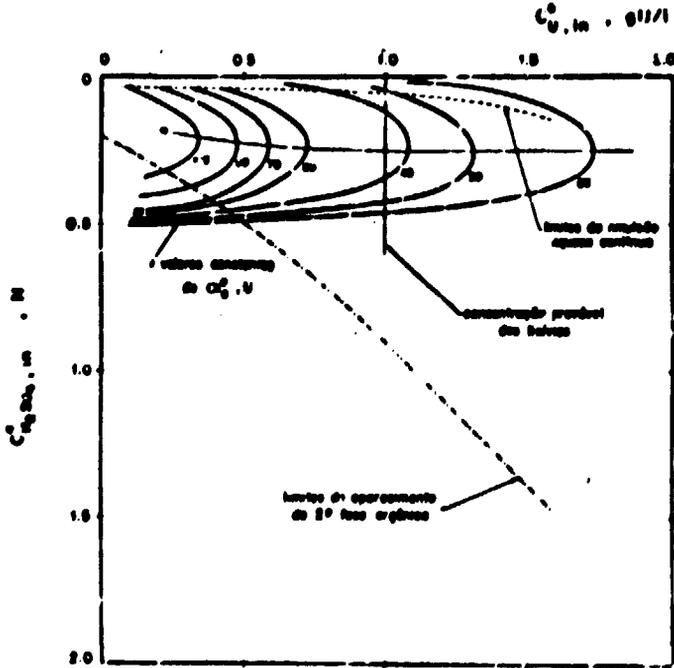


Figura 4.3 Correlação entre as Concentrações Iniciais do Urânio e do Ácido Sulfúrico na Fase Aquosa a Valores Constantes do Coeficiente de Distribuição.  
Fase Orgânica; 5 v% Alamina 336.  
 $R_a^0 = 0,32$ . Temperatura: 30°C.

Estabelecidas as condições de concentração inicial de urânio ( $C_{U, in}^a = 1,0 \text{ gU/l}$ ) e concentração inicial de ácido sulfúrico ( $C_{H_2SO_4, in}^a = 0,25N$ ), pode-se partir para busca do máximo do coeficiente de distribuição por variação paramétrica no eixo da concentração de Alamina 336, na fase orgânica. Isto é indicado na Figura 4.4, onde pode-se observar uma nítida ocorrência de uma zona maximizada de coeficientes de distribuição na faixa de 7,5 a 10 v%. Note-se que concentrações superiores a 10 v% provocam pequeno decréscimo nos coeficientes de distribuição. Assim, optou-se por uma concentração de trabalho de amina de 7,5 v% que corresponde ao início da zona maximizada dos coeficientes de distribuição. Esta escolha é vantajosa tendo em vista tanto as operações em escala de laboratório quanto as operações em escala piloto ou industrial, de vez que as perdas do solvente orgânico que eventualmente poderiam ocorrer seriam menores.

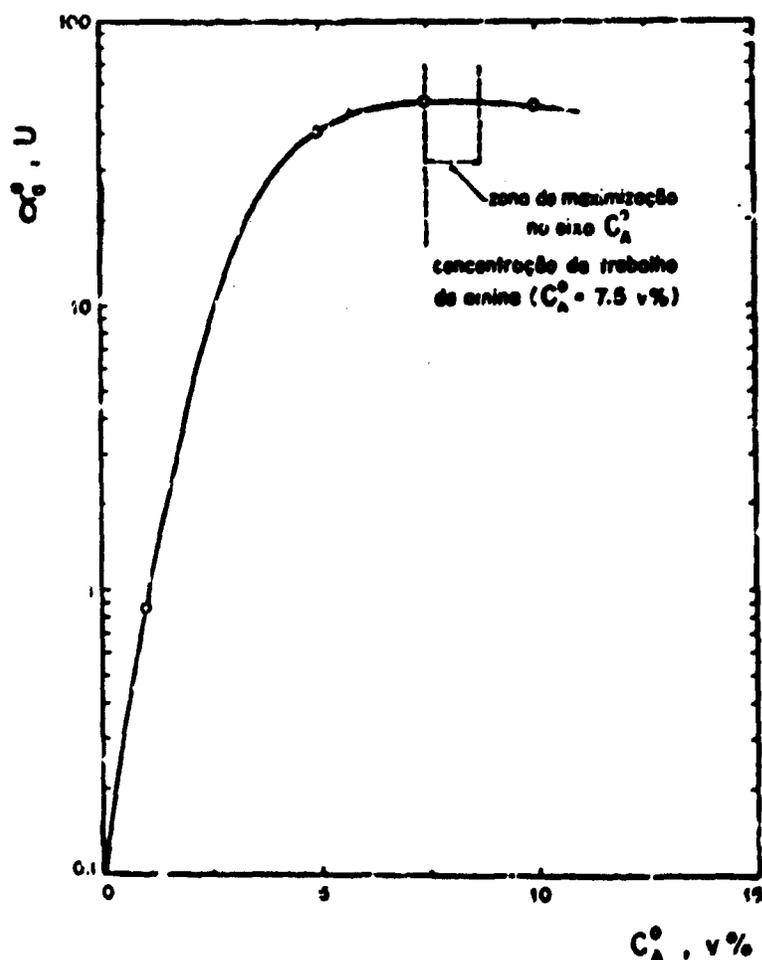


Figura 4.4 Busca do Máximo no Eixo  $C_A^o$ .  
Fase Aquosa: 1 gU/l, 0,25N  $H_2SO_4$ .  $R_n^o = 0,32$ .  
Temperatura: 30°C. Dados: Tabela A.8.

Utilizando-se esta nova combinação de níveis estabelecida a partir da Figura 4.4, pode-se investigar o efeito da relação volumétrica entre as fases e assim obter-se um novo máximo para o coeficiente de distribuição. A ocorrência deste máximo, indicada na Figura 4.5, situa-se na região

$0,32 \leq R_a^o < 0,5$ . Relações volumétricas superiores a 0,5 (limite superior de  $R_a^o$ ) causam um pequeno decréscimo nos coeficientes de distribuição do urânio, além de ser este o início da zona de ocorrência de emulsões de fase orgânica contínua. A operação com  $R_a^o$  superior a 0,32, apresenta a desvantagem de uma menor concentração do elemento na fase orgânica e de manipulações inconvenientes de grandes volumes. Por estes motivos, a escolha recaiu sobre o limite inferior da razão, como condição de trabalho.

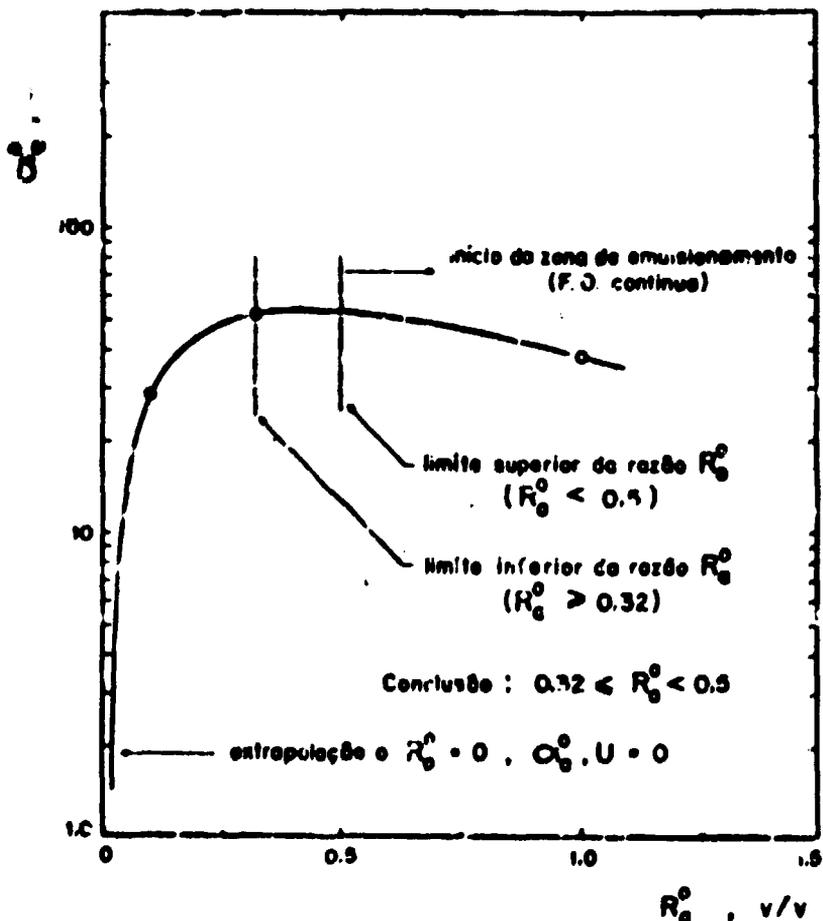


Figura 4.5 Busca do Máximo no Eixo  $R_a^o$ .  
 Fase Aquosa: 1 gU/l, 0,25N  $H_2SO_4$ .  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  
 Temperatura: 30°C. Dados: Tabela A.9.

Com esta última determinação pode-se estabelecer os níveis ótimos de trabalho das diversas variáveis, que são:

$$C_{U, in}^o = 1,0g \text{ U/l}$$

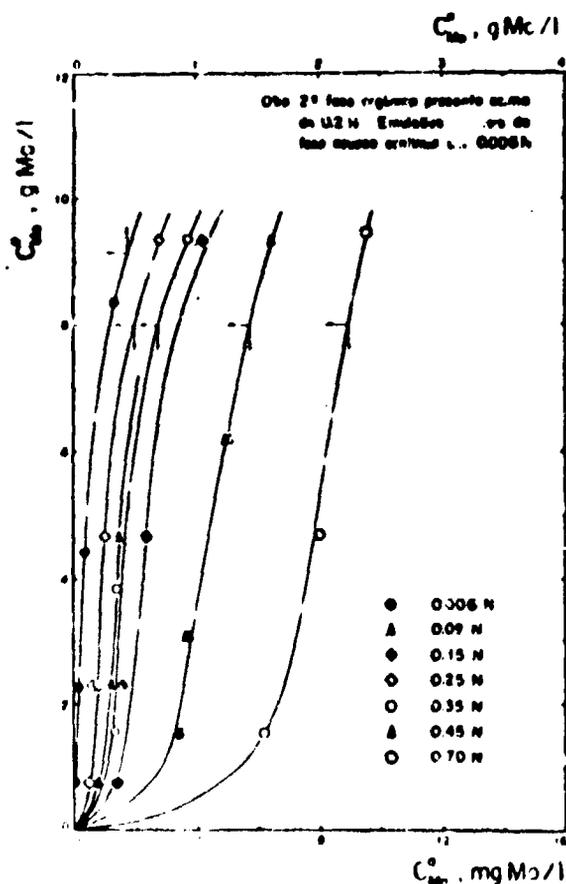
$$C_{H_2SO_4, in}^o = 0,25N$$

$$C_A^o = 7,5 \text{ v\%}$$

$$R_a^o = 0,32$$

Deve-se lembrar, uma vez mais, que o máximo definido por este ponto corresponde à temperatura de 30°C. Nestas condições não há aparecimento de emulsões em qualquer das fases ou de uma segunda fase orgânica.

**Molibdênio** — Os dados experimentais obtidos para o molibdênio são exibidos nas Figuras 4.6 a 4.11, e nas tabelas do Apêndice B. Da mesma forma que para o urânio, preparou-se inicialmente um diagrama de equilíbrio, Figura 4.6, com a concentração de ácido sulfúrico variando de 0,006N a 0,7N, fixando-se a concentração de amina na fase orgânica em 7,5 v% e a relação volumétrica entre as fases em 0,32\*. Examinando-se este gráfico pode-se notar que em concentrações ácidas superiores a 0,2N já ocorre o aparecimento de uma segunda fase orgânica. Com os dados obtidos a partir da Figura 4.6 procedeu-se à confecção de um outro gráfico, correlacionando os coeficientes de distribuição com a concentração de molibdênio inicial na fase aquosa, Figura 4.7. Neste gráfico observa-se um aumento dos coeficientes de distribuição com a diminuição da concentração de ácido sulfúrico até 0,25N, ocorrendo em seguida um decréscimo dos coeficientes de distribuição do molibdênio com a redução da concentração do ácido.



**Figura 4.6** Diagrama de Equilíbrio na Extração do Molibdênio.  
Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_v^o = 0,32$ .  
Temperatura: 30°C. Dados: Tabela B1 a B7.

\* Os valores fixados de 7,5 v% de Alamina 336 e 0,32 para a relação volumétrica entre as fases foram tomados em razão dos valores estabelecidos, anteriormente, para o urânio.

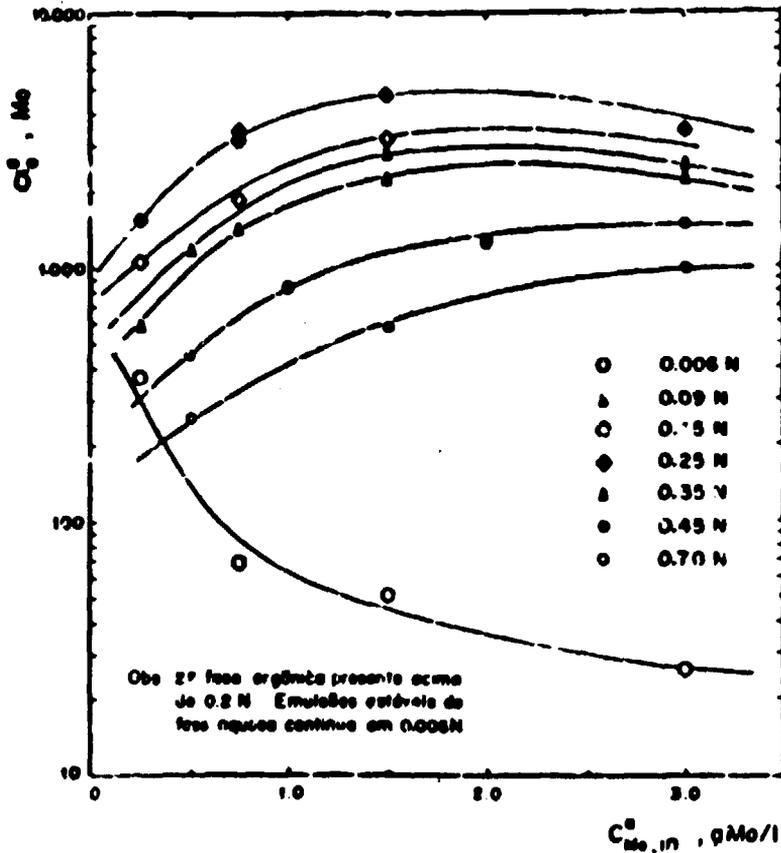
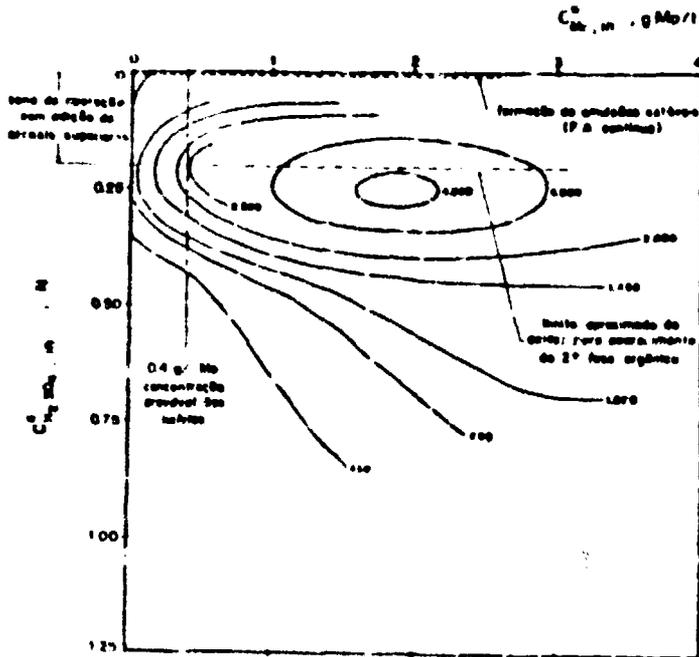


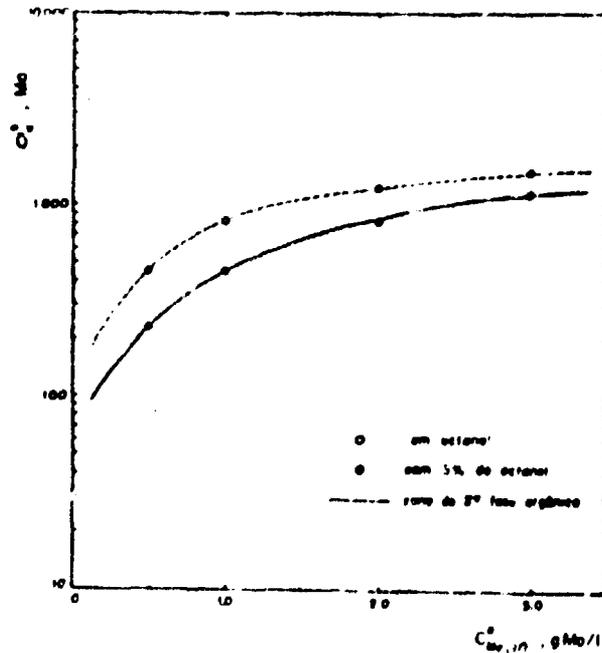
Figura 4.7 Coeficiente de Distribuição na Extração do Molibdênio.  
Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_o = 0,32$ .  
Temperatura: 30°C.

Partindo-se dos dados da Figura 4.7, preparou-se um gráfico de correlação entre as concentrações iniciais de molibdênio e de ácido sulfúrico na fase aquosa. Este gráfico, Figura 4.8, semelhante àquele preparado para o urânio, Figura 4.3, mostra as linhas de contorno do coeficiente de distribuição projetadas no plano das variáveis  $C_{Mo,in}^a$  e  $C_{H_2SO_4,in}^a$ . A ocorrência de uma zona de coeficientes de distribuição maximizados em torno de 0,25 N e de 1,8 a 2,0 g Mo/l é facilmente verificada. Os coeficientes de distribuição obtidos nesta região são superiores a 4800. Estas condições, todavia, são afastadas da concentração provável das lixívia, cuja média foi tomada em 0,4 g Mo/l. Neste caso, o coeficiente de distribuição é da ordem de 2100, para uma acidez de 0,25 N em ácido sulfúrico, indicado na Figura 4.8 por meio de uma linha interrompida. A ocorrência de uma segunda fase orgânica e de emulsões estáveis de fase aquosa contínua é indicada por linhas interrompidas. A região compreendida entre estas linhas permite a operação sem adição de álcoois superiores (v.g. octanol, tridecanol) à fase orgânica.

A presença de álcoois de cadeia longa na fase orgânica, causa o desaparecimento da segunda fase orgânica pelo aumento da solubilidade do complexo extraído no diluente inerte, no entanto, a adição destes álcoois provoca uma pequena atenuação nos coeficientes de distribuição, como pode ser visto na Figura 4.9. As curvas do coeficiente de distribuição são apresentadas em função da concentração inicial do molibdênio na fase aquosa, na ausência e na presença de 3% de octanol na fase orgânica.



**Figura 4.8** Correlação entre as Concentrações Iniciais do Molibdênio e do Ácido Sulfúrico na Fase Aquosa a Valores Constantes do Coeficiente de Distribuição.  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Temperatura: 30°C.



**Figura 4.9** Influência de Álcoois Superiores nos Coeficientes de Distribuição do Molibdênio.  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^0 = 0,45N$ .  
 Temperatura: 30°C. Dados: Tabela B.8.

Como o desenvolvimento deste estudo foi primariamente focalizado na recuperação de urânio de lixívia: sulfúricas de minérios uraníferos, as condições mais adequadas para a extração deste elemento foram consideradas como restrições operacionais impostas ao estabelecimento das condições de extração do molibdênio e do vanádio. Deste modo a concentração inicial do ácido sulfúrico nas fases aquosas contendo molibdênio foram fixadas em 0,25N e a relação volumétrica entre as fases em 0,32, como no caso do urânio.

As Figuras 4.10 e 4.11, que representam a busca de condições maximizadas para os coeficientes de distribuição no eixo  $C_A^0$  e  $R_a^0$ , respectivamente, são meramente ilustrativas, servindo unicamente para demonstração da variação dos coeficientes de distribuição em função destas variáveis e da ocorrência de máximos locais em cada eixo. Em comparação com os gráficos análogos obtidos para o urânio, pode-se notar uma diferença de comportamento do molibdênio, de vez que a influência da concentração de Alamina 336 na fase orgânica e da relação volumétrica entre as fases é muito mais acentuada neste caso.

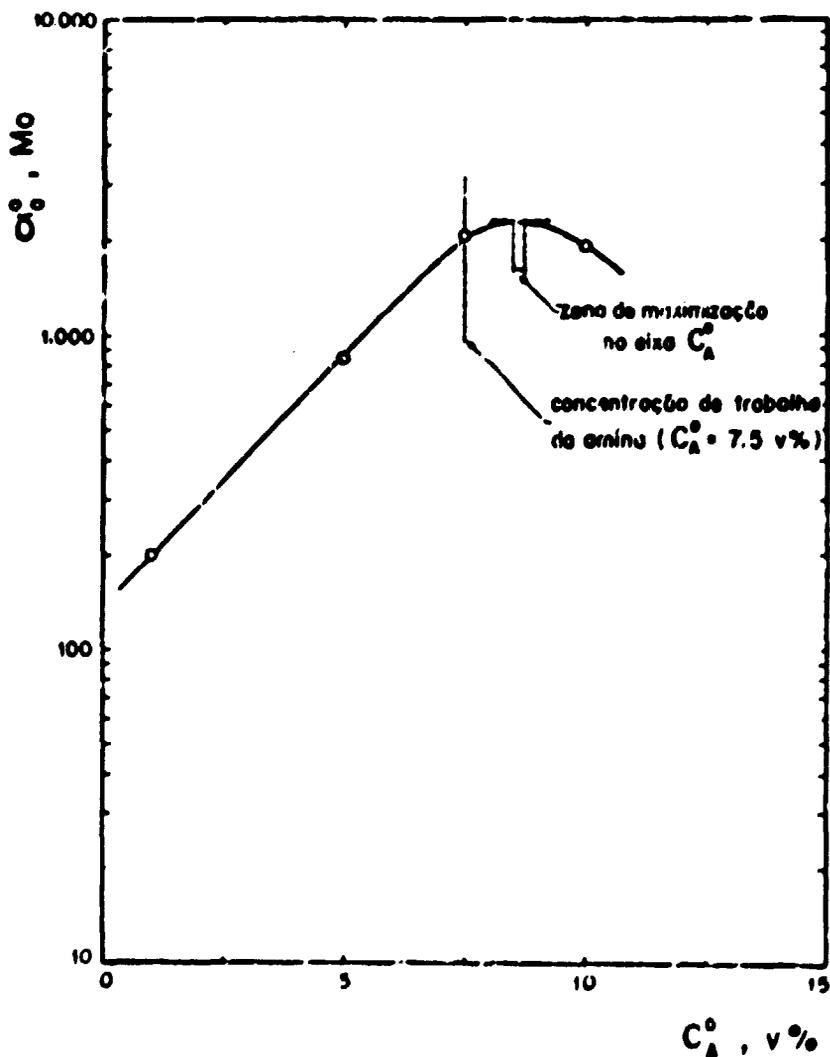


Figura 4.10 Busca do Máximo no Eixo  $C_A^0$ .  
Fase Aquosa: 0,4 gMo/l, 0,25N  $H_2SO_4$ .  
 $R_a^0 = 0,32$ . Temperatura 30°C. Dados: Tabela B.9.

No caso de uma solução contendo 0,4g Mo/l, 0,25N em ácido sulfúrico e para uma concentração de 7,5 v% de Alamina 336 na fase orgânica, obtém-se um coeficiente de distribuição de até 4000, para uma relação volumétrica entre as fases de 0,6, entretanto para  $R_o^o$  igual ou superior a 0,6 observa-se o aparecimento de emulsões de fase orgânica contínua (Figura 3.11).

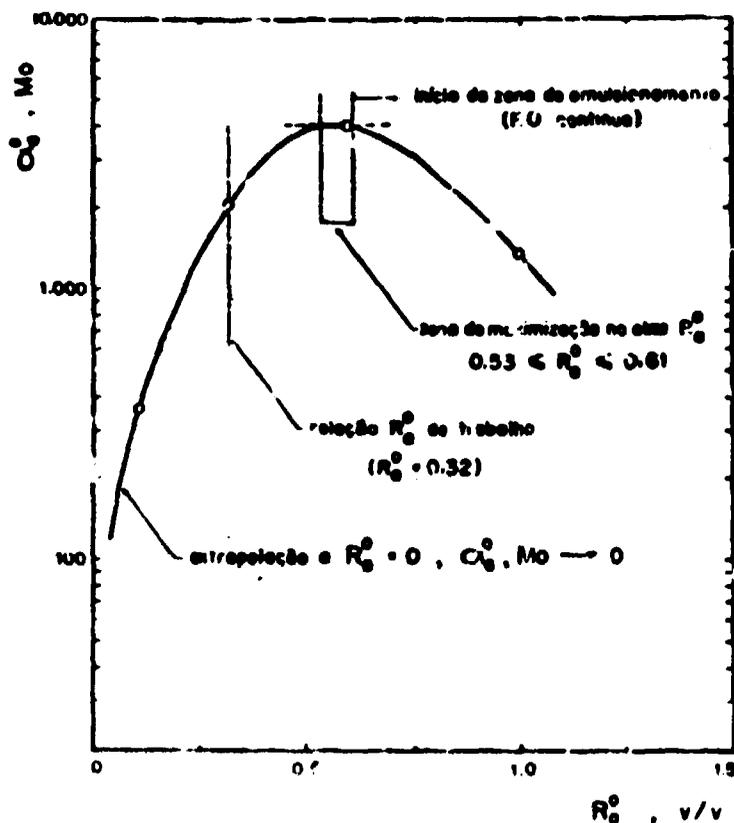


Figura 4.11 Busca do Máximo no Eixo  $R_o^o$ .  
 Fase Aquosa: 0,4 gMo/l, 0,25N  $H_2SO_4$   
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336  
 Temperatura: 30°C. Dados: Tabela B.10.

Em conclusão, pode-se dizer que para as condições de trabalho, ou seja:

$$C_{Mo,in}^o = 0,4g \text{ Mo/l}$$

$$C_{H_2SO_4,in}^o = 0,25N$$

$$C_A^o = 7,5 \text{ v\%}$$

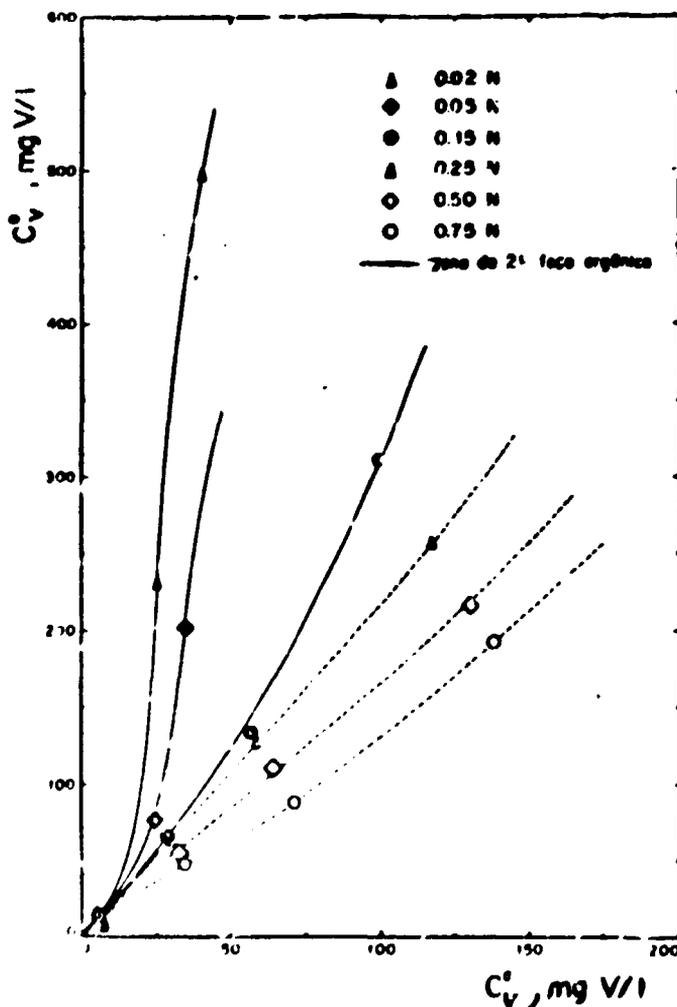
$$R_o^o = 0,32,$$

é necessária a adição de certa quantidade de álcoois superiores à fase orgânica, para prevenir o aparecimento de uma segunda fase orgânica.

**Vanádio** – Os dados experimentais para os coeficientes de distribuição do vanádio são apresentados nas Figuras 4.12 a 4.16 e nas tabelas do Apêndice C.

Na Figura 4.12 são reportados os dados de equilíbrio na extração do vanádio para uma faixa de concentração de ácido sulfúrico de 0,2N a 0,7N. A Figura 4.13 exprime a correlação entre a concentração inicial do vanádio na fase aquosa e os coeficientes de distribuição para as diferentes concentrações ácidas iniciais. Em ambos os casos a ocorrência da segunda fase orgânica é registrada por meio de linhas interrompidas, isto acontecendo em concentrações de ácido superior a 0,2N.

Por um exame da Figura 4.12, pode-se verificar um crescimento contínuo dos coeficientes de distribuição com a diminuição da concentração inicial do ácido sulfúrico, isto sucedendo até 0,02N, que foi a menor concentração de ácido investigada. Não se procedeu ao estudo de concentrações inferiores a 0,02N pela dificuldade em se obter, experimentalmente, soluções de concentração inferiores a este valor quando estas são preparadas por dissolução do pentóxido de vanádio com ácido sulfúrico concentrado, maneira pela qual foram preparadas as soluções (Seção III).



**Figura 4.12** Diagrama de Equilíbrio na Extração do Vanádio.  
Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R^0 = 0,32$ .  
Temperatura: 30°C. Dados: Tabela C1 a C6.

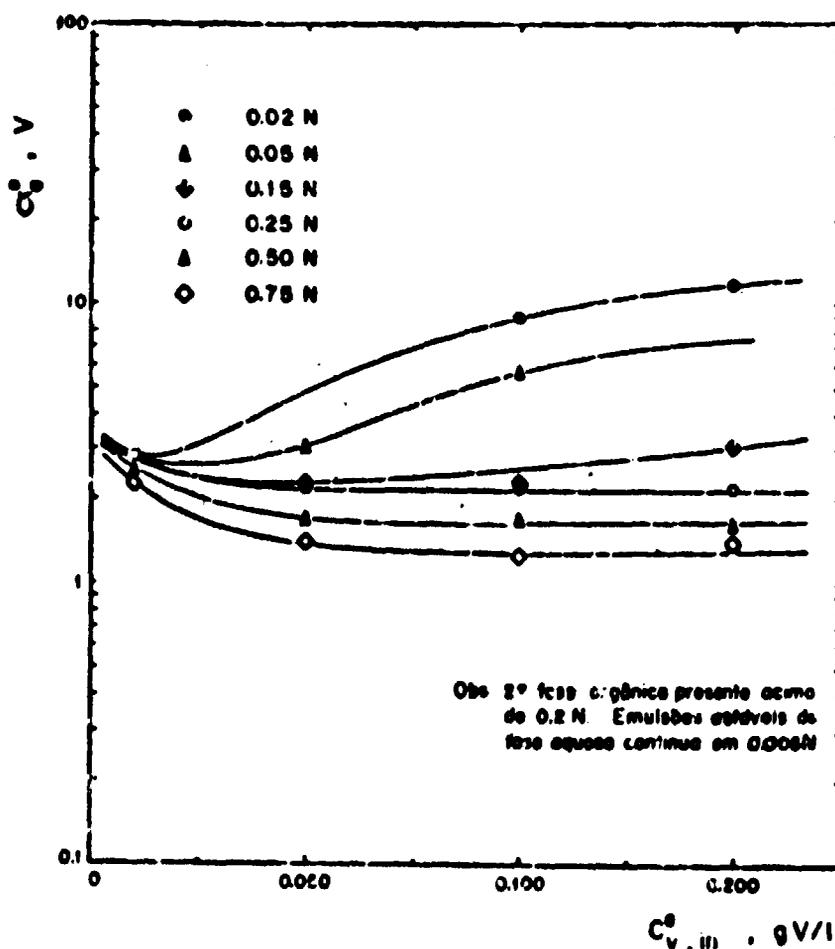


Figura 4.13 Coeficientes de Distribuição na Extração do Vanádio.  
Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_o^o = 0,32$ .  
Temperatura: 30°C.

A Figura 4.14 mostra a correlação entre as concentrações de vanádio e de ácido sulfúrico, nas fases aquosas iniciais. Da mesma forma que para o molibdênio e para o urânio, foi delimitada a zona de operação na ausência de álcoois superiores. Considerando-se a concentração provável das lixívias como 40 mgV/l, pode-se observar nesta figura que para uma concentração de ácido sulfúrico inicial de 0,25N os coeficientes de distribuição do vanádio são da ordem de 2,2, ou seja cerca de 1000 vezes inferiores aos do molibdênio e cerca de 20 vezes inferiores aos obtidos para o urânio, nas mesmas condições de concentração de amina na fase orgânica ( $C_A^o = 7,5 \text{ v\%}$ ) e de relação volumétrica entre as fases ( $R_o^o = 0,32$ ).

Os gráficos das Figuras 4.15 e 4.16 mostram a variação dos coeficientes de distribuição em função da concentração de Alamina 336 na fase orgânica e em função da relação volumétrica entre as fases. Apesar de ilustrativas, já que as condições de extração foram estabelecidas considerando-se as melhores condições de extração do urânio, pode-se visualizar perfeitamente nestes gráficos a ocorrência de máximos locais do coeficiente de distribuição. Como para o molibdênio, a operação nos níveis de  $C_{V, II}^o = 40 \text{ mgV/l}$ ,  $C_{H_2SO_4, II}^o = 0,25N$ ,  $C_A^o = 7,5 \text{ v\%}$  e  $R_o^o = 0,32$  deve ser conduzida em presença de álcoois superiores, na fase orgânica para prevenir a ocorrência de uma segunda fase orgânica.

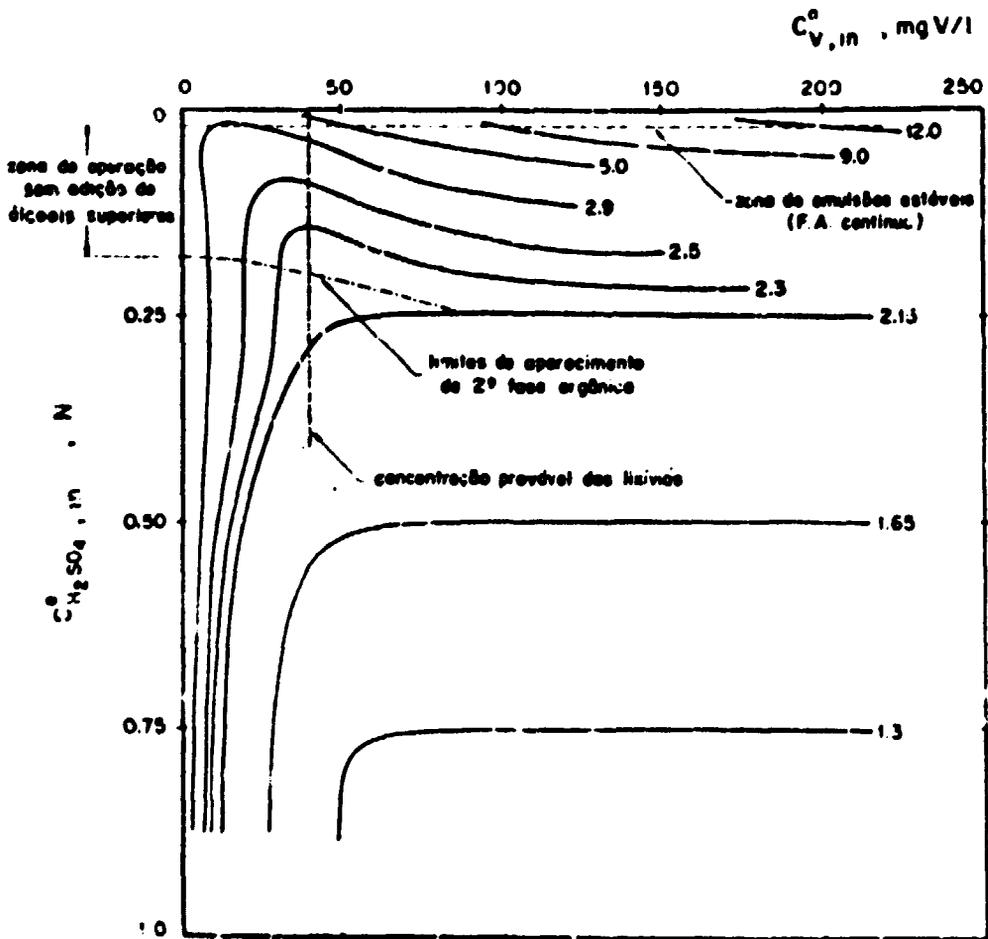


Figura 4.14 Correlação entre as Concentrações Iniciais do Vanádio e do Ácido Sulfúrico na Fase Aquosa a Valores Constantes do Coeficiente de Distribuição.  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  
 $R_o^0 = 0,32$ . Temperatura: 30°C.

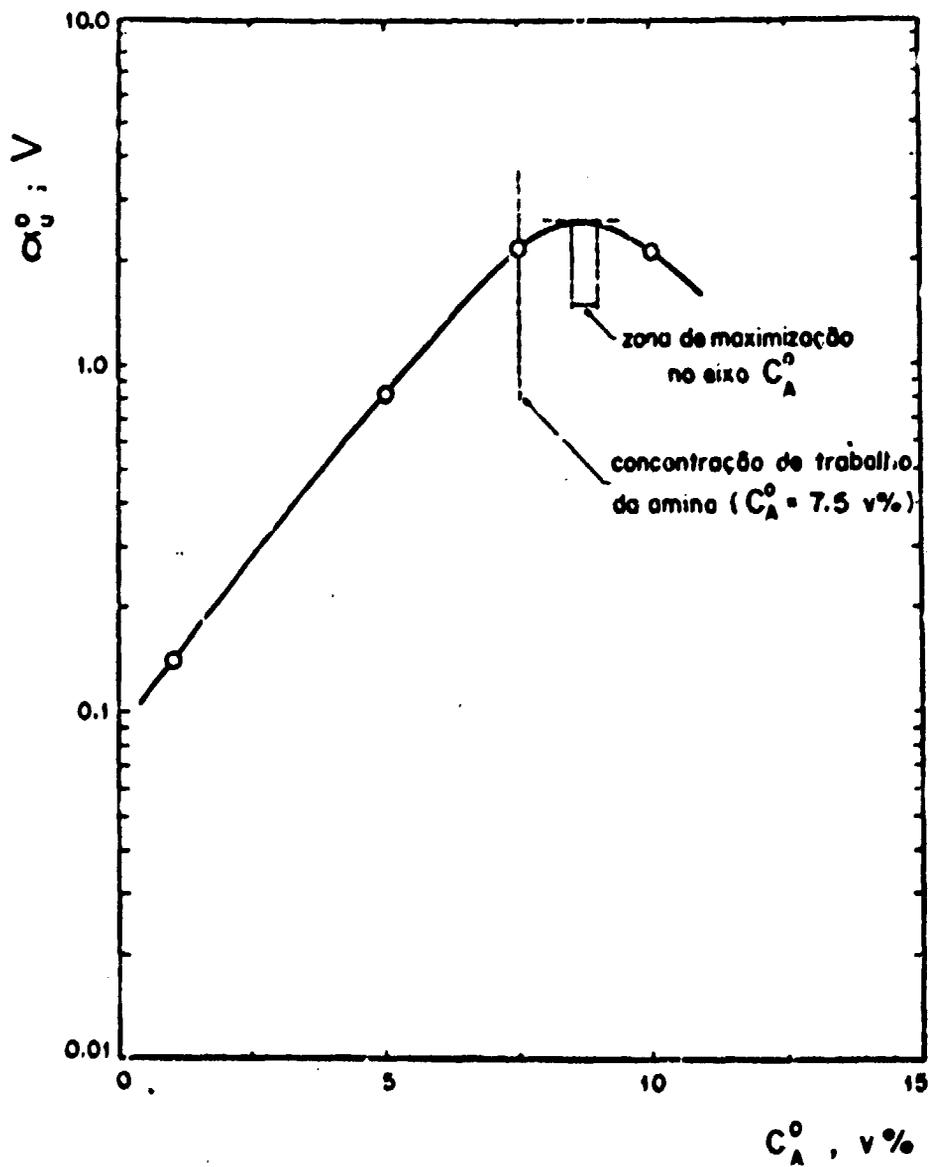


Figura 4.15 Busca do Máximo no Eixo  $C_A^0$ .  
Fase Aquosa: 40 mgV/l, 0,25N  $H_2SO_4$ .  
 $R_g^0 = 0,32$ . Temperatura: 30°C.

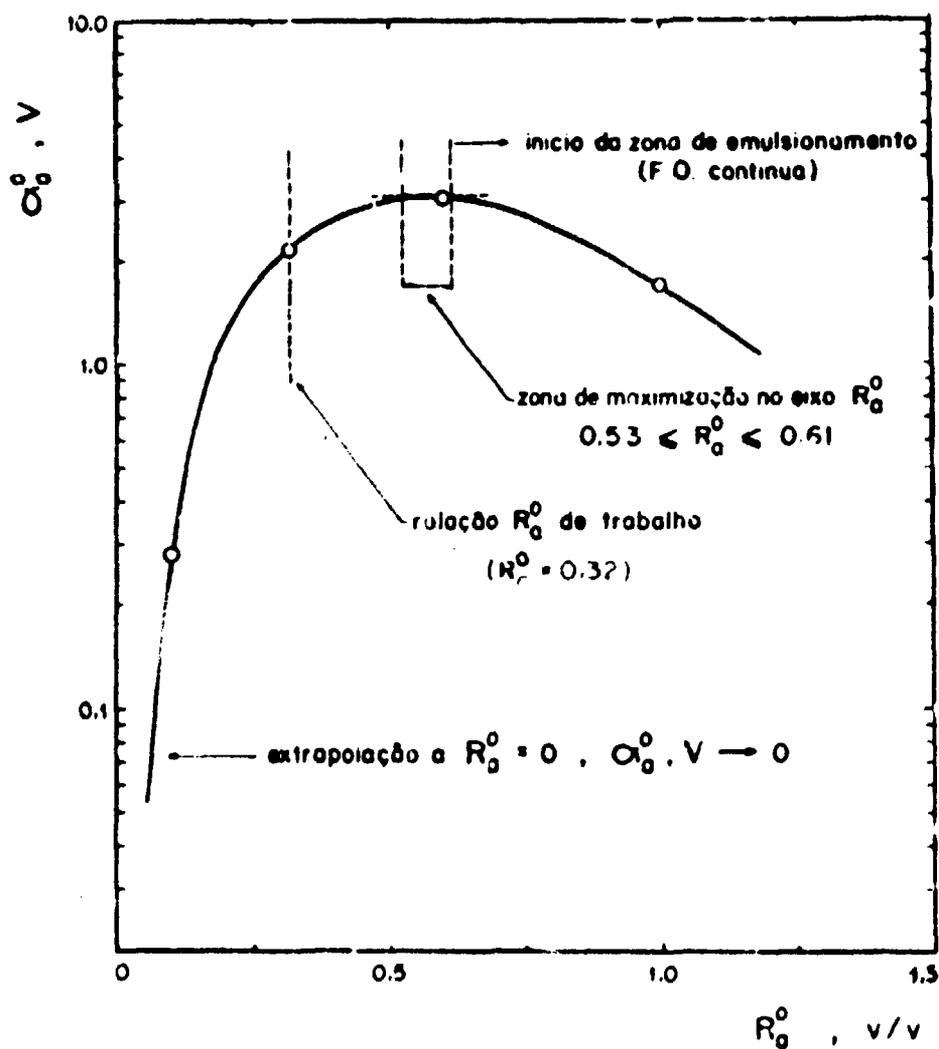


Figura 4.16 Busca do Máximo no Eixo  $R_o^0$ .  
 Fase Aquosa: 40 mgV/l, 0,25N  $H_2SO_4$ .  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 338.  
 Temperatura: 30°C. Dados: Tabela C.9.

**Ácido Sulfúrico** – No estudo da extração do urânio, molibdênio e vanádio foi verificado o aparecimento de emulsões aquosas contínuas em baixas concentrações ácidas e a segregação de uma segunda fase orgânica em concentrações de ácido mais elevadas. Imaginou-se, então, que este comportamento seria devido principalmente ao ácido sulfúrico, pouco interferindo a presença dos demais elementos. Para que esta suposição fosse confirmada, preparou-se um diagrama de equilíbrio para soluções puras de ácido sulfúrico, apresentado na Figura 4.17. A interpretação deste gráfico confirmou em grande parte o comportamento observado na extração daqueles elementos, entretanto, a segunda fase orgânica, quando da presença do urânio, molibdênio e vanádio, ocorre em concentrações ácidas inferiores a 0,5N, ao passo que para o ácido sulfúrico o aparecimento se dá acima deste valor. As emulsões aquosas contínuas igualmente ocorrem em concentrações ácidas inferiores à verificada para o ácido sulfúrico, quando da extração do urânio, molibdênio e vanádio.

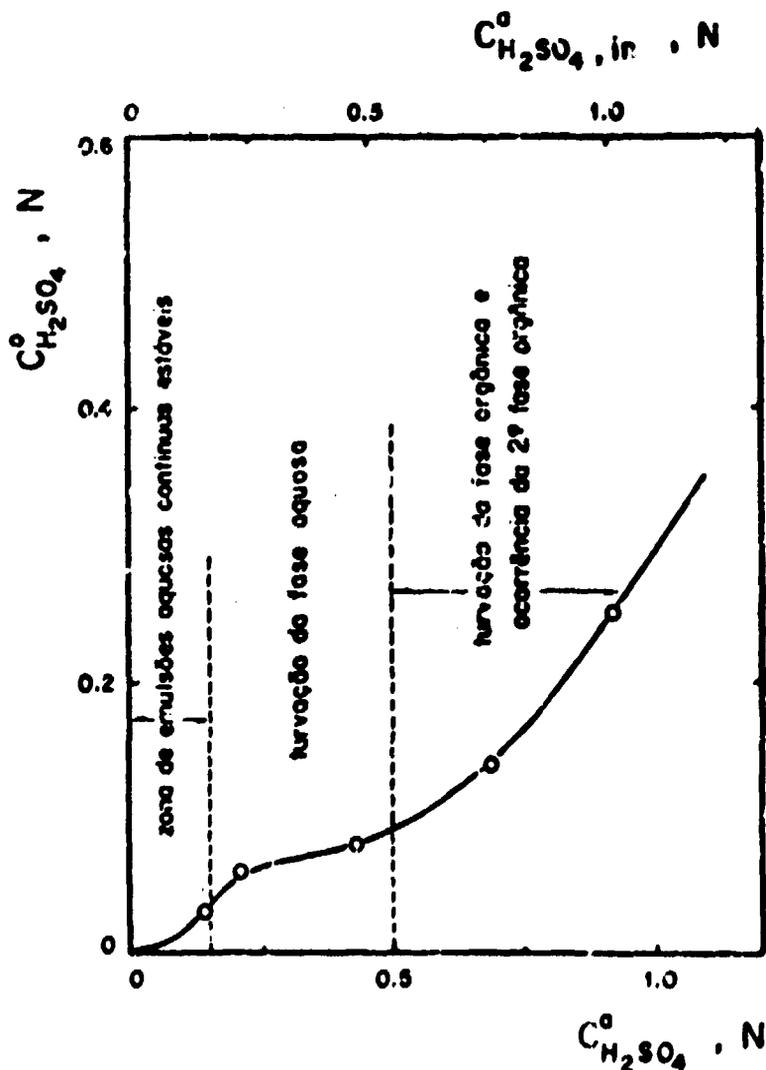


Figura 4.17 Diagrama de Equilíbrio na Extração do Ácido Sulfúrico. Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ . Temperatura: 30°C. Dados: Tabela D.1.

Em conclusão às observações qualitativas sobre a extração em meio sulfúrico, pode-se dizer que a ocorrência de emulsões de fase aquosa contínua e o aparecimento de uma segunda fase orgânica são principalmente relacionadas, em cada caso, com as concentrações de ácido sulfúrico prevalentes.

#### IV.2 – Soluções de Dois Componentes

Dando continuidade à investigação do comportamento do urânio, molibdênio e vanádio na extração, procedeu-se ao estudo da influência da presença de cada um dos elementos sobre os coeficientes de distribuição dos outros (interações binárias). As determinações foram feitas, em todos os casos, em torno das concentrações prováveis das lixívias. Os resultados são apresentados na forma de gráficos, nas Figuras 4.18 a 4.22.

Por uma análise das Figuras 4.18 e 4.19, pode-se verificar que a presença de molibdênio aumenta consideravelmente os coeficientes de distribuição do urânio, sendo que no caso do vanádio há inicialmente um aumento dos coeficientes de distribuição do urânio, havendo em seguida uma diminuição progressiva com o aumento das concentrações de vanádio.

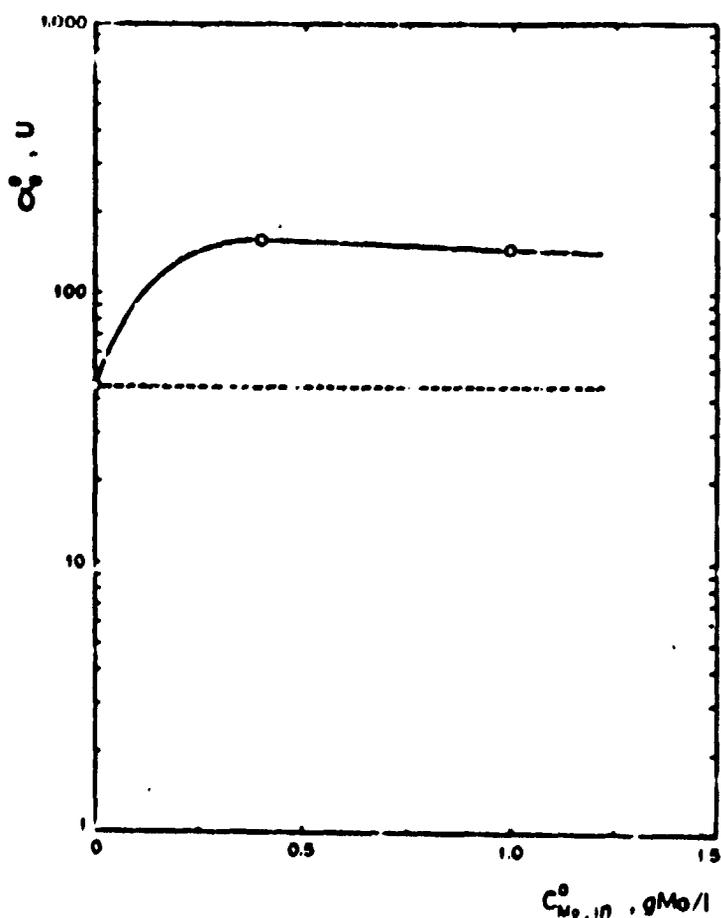


Figura 4.18 Interação Urânio-Molibdênio.  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^0 = 0,25N$ .  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Temperatura  $30^\circ C$ .

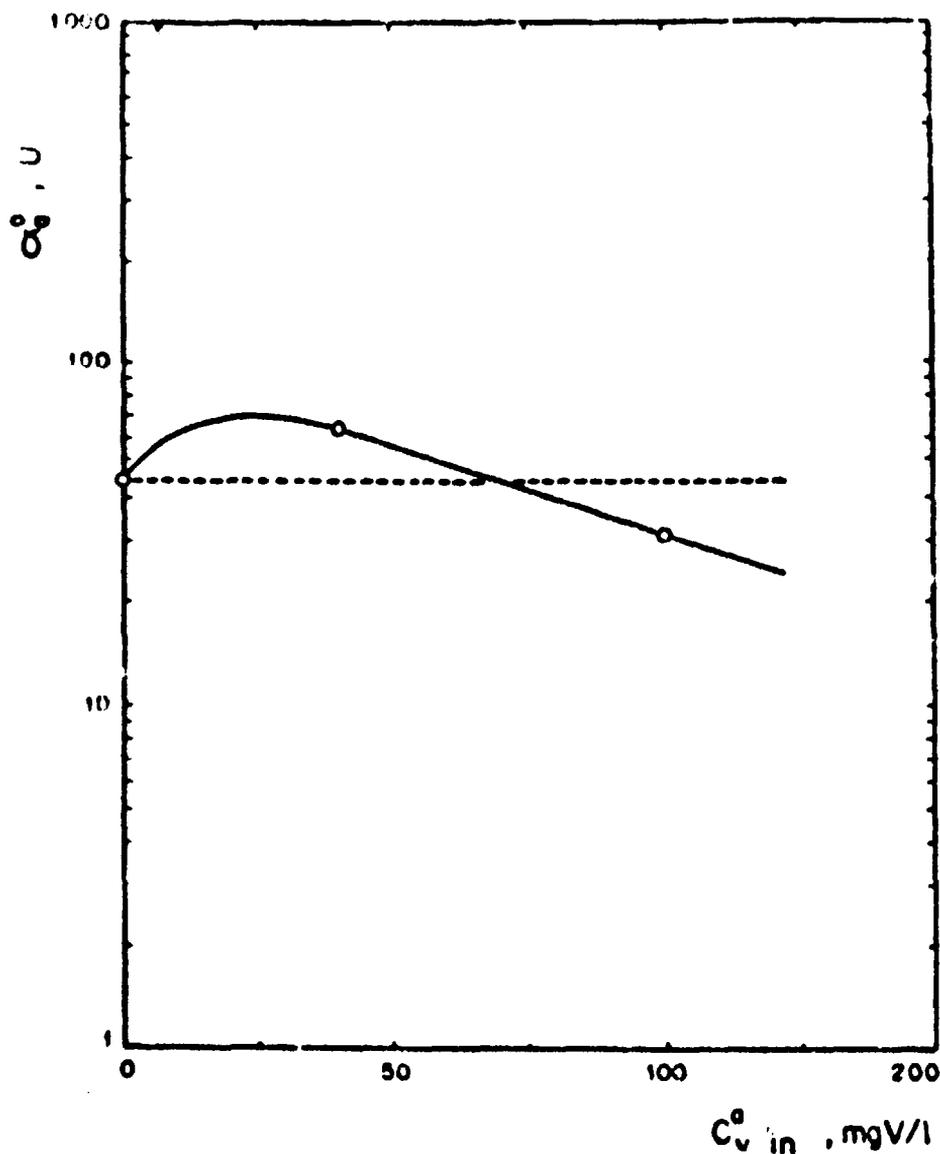


Figura 4.19 Interação Urânio-Vanádio.

Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^0 = 0,25N$ .

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.

$R_0^0 = 0,32$ . Temperatura:  $30^\circ C$ .

A elevação dos coeficientes de distribuição do urânio em presença do molibdênio pode ser justificada pela formação de um complexo da forma  $Mo_nU_m$ <sup>(26)</sup>; de coeficiente de distribuição intermediários àqueles do urânio e do molibdênio, o mesmo talvez, sendo válido para o vanádio<sup>(26)</sup>, mas certamente neste caso os complexos formados nas concentrações de vanádio superiores a 70 mgV/l têm um coeficiente de distribuição intermediário àqueles obtidos com soluções puras de urânio e vanádio. Concluiu-se, portanto, que a presença tanto do molibdênio quanto do vanádio, nas concentrações prováveis das lixívias, são benéficas ao urânio, resultando num aumento da eficiência de extração deste elemento.

As interações entre o molibdênio e o urânio e entre o molibdênio e o vanádio, como indicadas nas Figuras 4.20 e 4.21, são visivelmente desfavoráveis ao molibdênio. No caso do urânio, os coeficientes de distribuição obtidos para o molibdênio chegam a ser 10 vezes menores do que os obtidos nas soluções puras; quanto ao vanádio, o decréscimo nos coeficientes de distribuição do molibdênio não é tão marcante sendo da ordem de duas a três vezes menor do que os obtidos em soluções puras de molibdênio.

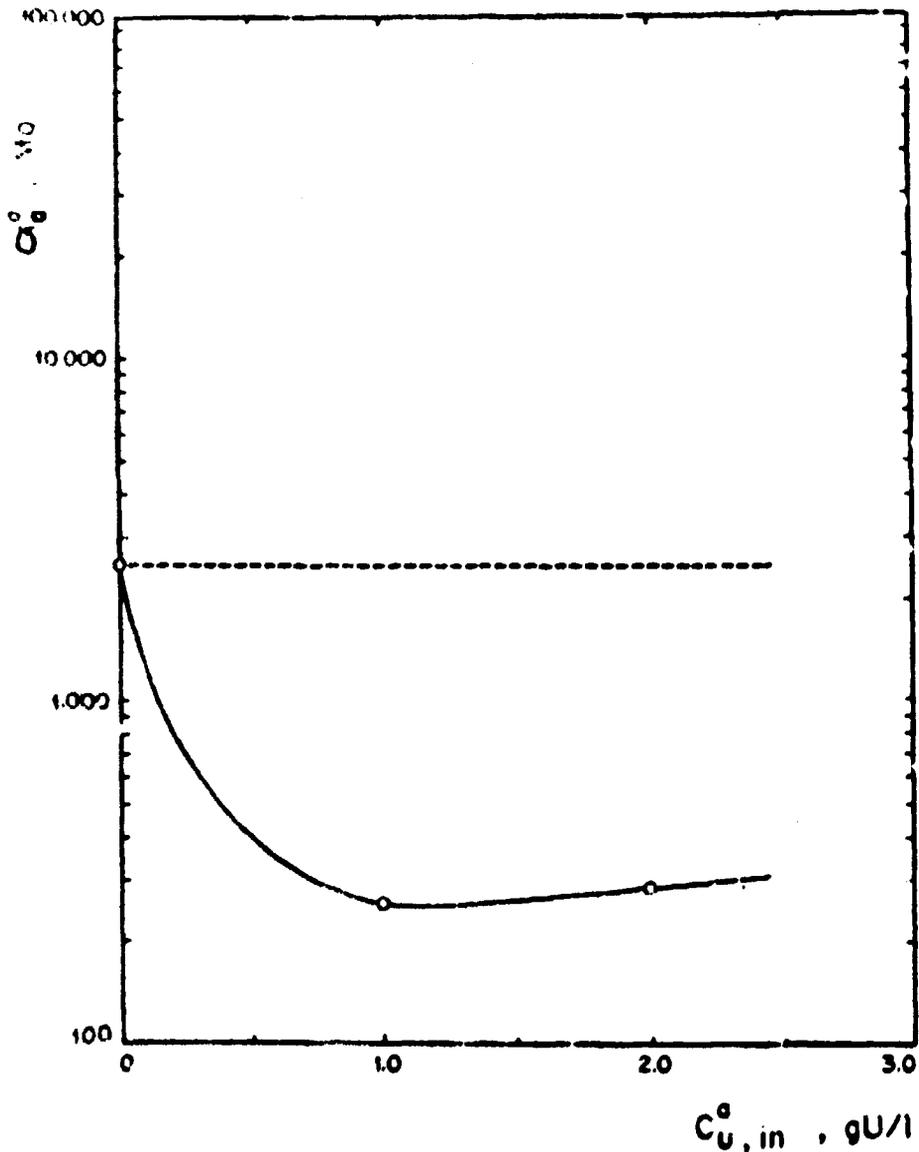


Figura 4.20 Interação Molibdênio-Urânio.  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_0^o = 0,32$ .  
 Temperatura:  $30^\circ C$ .

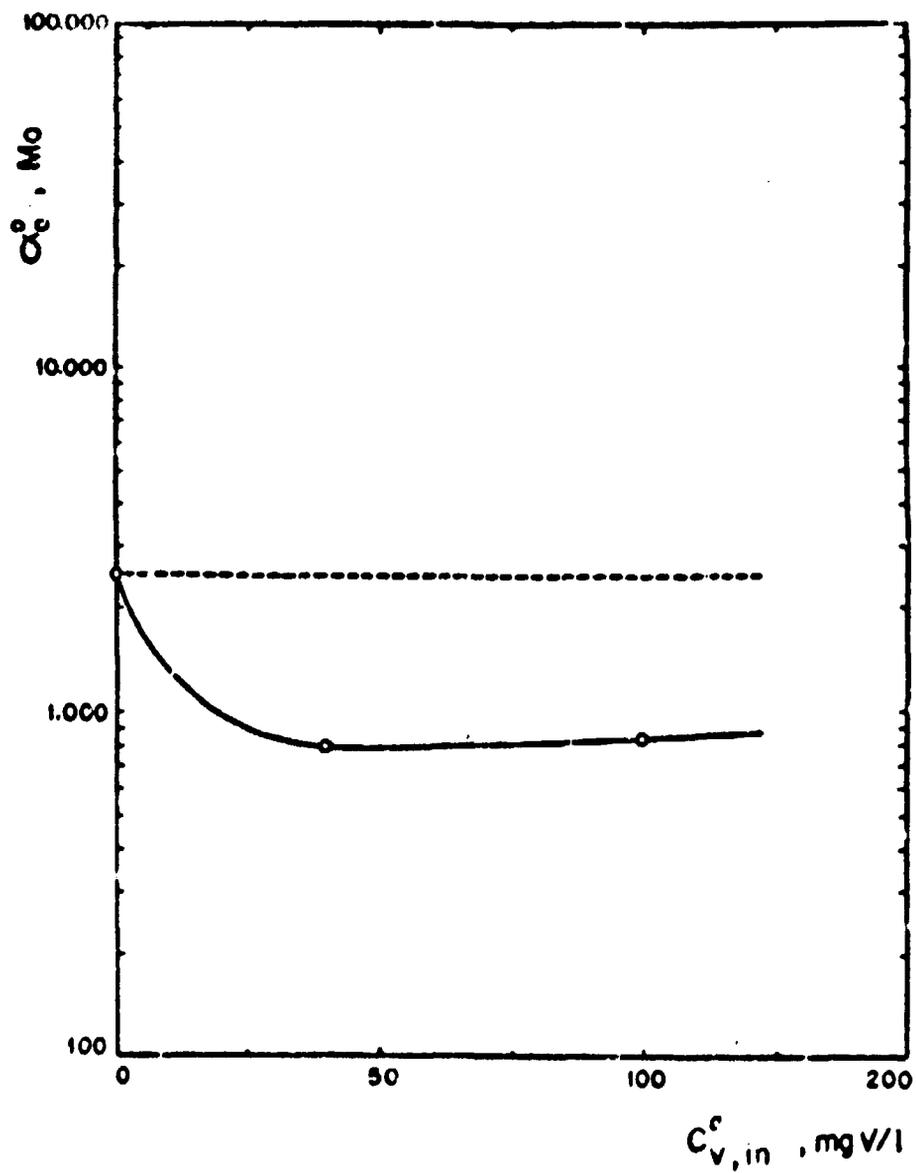


Figura 4.21 Interação Molibdênio-Vanádio.  
Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^0 = 0,25N$ .  
Fase Orgânica: 7,5% Alamina 336.  $R_0^0 = 0,32$ .  
Temperatura:  $30^\circ C$ .

Nas Figuras 4.22 e 4.23 são indicadas as interações V-U e V-Mo, podendo-se ver que em ambos os casos há vantagens nítidas para a extração do vanádio. Os coeficientes de distribuição obtidos nesses casos são superiores em cerca de três a cinco vezes, aos obtidos em soluções puras de vanádio.

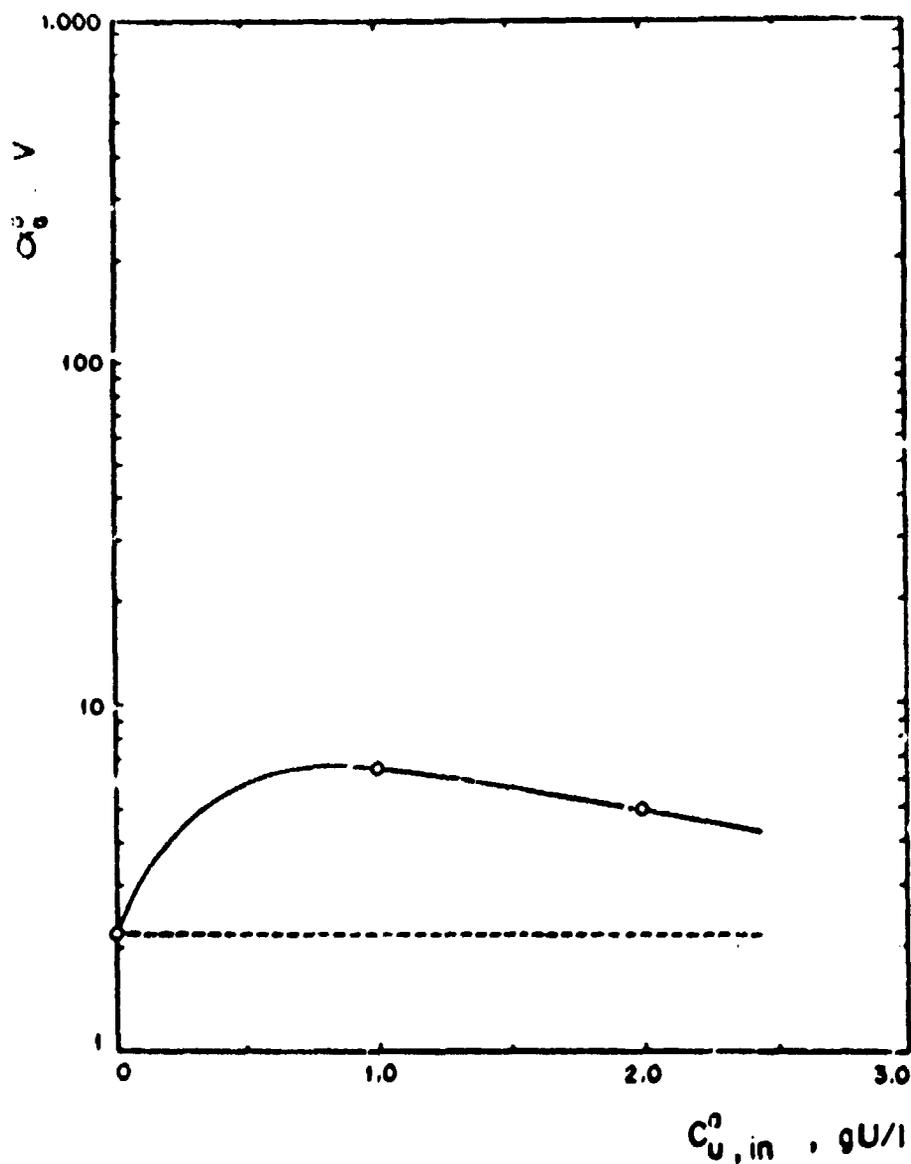


Figura 4.22 Interação Vanádio-Urânio.

Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^0 = 0,25N$ .

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .

Temperatura:  $30^\circ C$ .

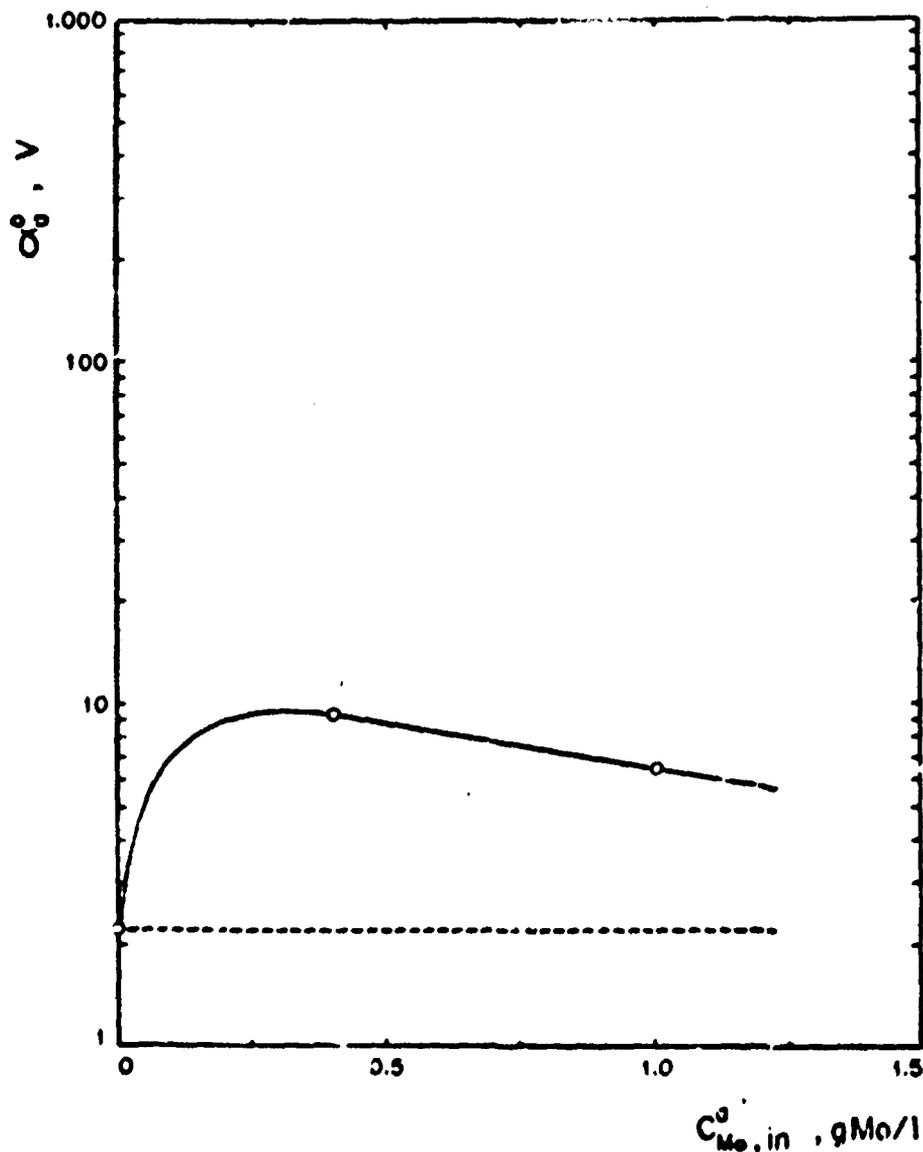


Figura 4.23 Interação Vanádio-Molibdênio.  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_0^o = 0,32$ .  
 Temperatura:  $30^\circ C$ .

Em conclusão a este estudo sumário de interações binárias, pode-se dizer, que em regra geral, os coeficientes de distribuição para um dado elemento em presença de outro são intermediários entre os valores obtidos em soluções puras. Este comportamento desfavorece a extração do molibdênio, mas por outro lado, favorece a extração do urânio e do vanádio, que seriam elementos limitantes na extração, quando da ocorrência simultânea desses elementos.

### IV.3 – Soluções de Três Componentes

Nesta seção são investigados diversos esquemas de separação do urânio, molibdênio e vanádio, utilizando-se misturas sintéticas dos três elementos. A medida de observação foi a percentagem de extração de cada elemento.

Em princípio, pode-se estabelecer diversos esquemas de separação, a saber:

- a) **Extração fracionada** de cada elemento, seguida de re-extração para uma fase aquosa.
- b) **Extração semi-fracionada**, ou seja, extração de dois elementos de cada vez seguida de:
  - b.1 – re-extração fracionada de cada elemento,
  - b.2 – re-extração total dos dois elementos e posterior separação química.
- c) **Extração conjunta** dos três elementos, acompanhada de:
  - c.1 – re-extração fracionada de cada elemento,
  - c.2 – re-extração semi-fracionada (dois elementos de cada vez) com separação química posterior,
  - c.3 – re-extração total seguida de separação química.

No caso da re-extração fracionada, diversos foram os re-extratantes investigados. Após uma análise dos esquemas estudados, indicou-se o esquema de processamento mais adequado, com vista à utilização em processos industriais.

**Extração fracionada** – A separação dos três componentes por extração fracionada foi tentada em duas condições, utilizando-se uma solução sintética nas concentrações da lixívia e variando-se somente a relação volumétrica entre as fases\*:

- 1)  $C_A^o = 7,5 \text{ v\%}$  e  $R_3^o = 0,32$  (condições estabelecidas para a extração do urânio – Seção IV.1)
- 2)  $C_A^o = 7,5 \text{ v\%}$  e  $R_3^o = 0,6$ .

Os resultados experimentais estão indicados na Tabela 4.1. Como pode ser previsto, não foi possível uma separação do urânio do molibdênio, considerando-se que, pelos resultados obtidos na Seção 4.2, a associação destes dois elementos traz como consequência, níveis de recuperação muito semelhante para ambos. As percentagens de extração, em um estágio, foram de 96,2% para o urânio e 98,8% para o molibdênio, para  $R_3^o = 0,32$ , e de 95,8% e 99,6%, respectivamente para o urânio e o molibdênio, para  $R_3^o = 0,6$ . Em virtude do baixo potencial utilizado em ambos os casos não houve extração do vanádio ocorrendo portanto uma separação efetiva deste elemento. Nesta experiência as fases aquosas iniciais foram constituídas de uma solução sulfúrica 0,25N, contendo 1,0 gU/l, 0,4 gMo/l e 40 mgV/l.

Nas condições da primeira extração ( $R_3^o = 0,32$ ) não houve aparecimento de uma segunda fase orgânica, nem ocorrência de emulsões, havendo uma separação de fases bastante satisfatória. No segundo caso apareceu uma segunda fase orgânica passível de ser eliminada com adição de pequenas quantidades de álcoois superiores à fase orgânica.

\* Nos dois casos o potencial da solução foi ajustado com solução sulfúrica de sulfato ferroso de forma a se obter um potencial de +450 mv, com referência a um eletrodo de Pt/calomelano. O potencial escolhido corresponde aproximadamente ao das lixívias sulfúricas de minérios de urânio.

**Extração semi-fracionada** Neste caso procedeu-se à extração conjunta do urânio e do molibdênio mantendo-se o vanádio propositadamente reduzido. As condições de extração utilizadas foram as estabelecidas para o urânio em soluções puras (Seção 4.1). A separação do urânio e molibdênio foi em seguida investigada por: 1) re-extração total com solução de carbonato de sódio 20 gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ℓ, acompanhada da separação do urânio por precipitação, à quente, do uranato de sódio, 2) re-extração fracionada, utilizando-se como re-extratante soluções de ácido sulfúrico 0,25N, ácido nítrico 0,5N, cloreto de sódio 1M em meio sulfúrico 0,1N e ácido acético 0,2M.

Tabela 4.1.

Dados de Recuperação do Urânio, Molibdênio e Vanádio por Extração Fracionada

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336 em Varsol

Fase Aquosa: C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 0,25N, E<sub>r</sub> = + 450 mv.

Temperatura: 30°C. N<sub>0</sub> = 1.

Elemento	C <sub>E,in</sub> <sup>a</sup> (gE/ℓ)	C <sub>E,fin</sub> <sup>o</sup> (gE/ℓ)	C <sub>E,fin</sub> <sup>a</sup> (mgE/ℓ)	α <sub>a,E</sub> <sup>o</sup>	P <sup>o</sup> (%)	R <sub>a</sub> <sup>o</sup> (v/v)
U	1,00	3,00	38,1	79	96,2	
Mo	0,40	1,24	4,85	255	98,8	0,32
V	0,04		40,0		~ 0	

Elemento	C <sub>E,in</sub> <sup>a</sup> (gE/ℓ)	C <sub>E,fin</sub> <sup>o</sup> (mgE/ℓ)	C <sub>E,fin</sub> <sup>a</sup>	α <sub>a,E</sub> <sup>o</sup> (	P <sup>o</sup> (%)	R <sub>a</sub> <sup>o</sup> (v/v)
U	1,00	1,60	41,6	38	95,8	
Mo	0,40	0,66	1,58	421	99,6	0,6
V	0,04	—	40,0	—	~ 0	

Os resultados experimentais estão reportados nas Tabelas 4.2 e 4.3. As fases aquosas tinham a mesma composição das usadas anteriormente, mas o potencial foi ajustado por redução com ferro metálico até +120 mv (com relação a um eletrodo de Pt/calomelano). Antes de se iniciar as contactações o ferro foi separado da solução o que ocasionou uma elevação brusca do potencial, de maneira que o vanádio permaneceu, durante a extração, parcialmente na forma pentavalente.

Examinando-se a Tabela 4.2 pode-se verificar que tanto o urânio quanto o molibdênio tiveram uma alta percentagem de extração, o mesmo ocorrendo com o vanádio. Comparando-se estes resultados com aqueles da Tabela 4.1, concluiu-se que para não haver extração de vanádio esta operação deve ser realizada mantendo-se certa quantidade de redutor em solução (por exemplo Fe<sup>2+</sup>). Da mesma forma que no caso anterior, não adicionou-se octanol à fase orgânica de extração.

A re-extração do urânio e do molibdênio com solução de carbonato de sódio a 20 g/ℓ foi total, em 2 estágios, enquanto que somente cerca de 58,7% do vanádio foi re-extraído da fase orgânica. A recuperação do urânio desta fase aquosa de re-extração foi superior a 99%, tendo sido feita por

precipitação do uranato de sódio a 60°C, utilizando-se um excesso de 30% de NaOH sobre o estequiométrico. O molibdênio e o vanádio permaneceram em solução.

Tabela 4.2

Dados de Recuperação do Urânio, Molibdênio e Vanádio por Extração Semi-Fracionada

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336

Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4} = 0,25N$ ,  $R_a^0 = 0,32$  - Re-extração com

Carbonato de Sódio 20g  $Na_2CO_3/l$ ,  $R_a^0 = 2$

Temperatura: 30°C

Elemento	Extração $N_e = 1$					Re-extração $N_e = 2$
	$C_{E,in}^a$ (gE/l)	$C_{E,in}^o$ (gE/l)	$C_{E,in}^a$ (mgE/l)	$\alpha_{a,E}^o$	$p^o$ (%)	$R_E$ (%)
U	1,00	2,96	54,2	54,8	95,0	100
Mo	0,40	1,23	5,79	213	98,4	100
V	0,04	0,01	36,9	0,27	7,9	58,7

Obs: O potencial da fase aquosa de extração foi ajustado com ferro metálico a + 120 mv (em relação a um eletrodo Pt/calomelano)

— A percentagem de recuperação do urânio da fase aquosa de re-extração, por precipitação do uranato de sódio, foi de 99%.

Os dados de re-extração fracionada são mostrados na Tabela 4.3. Com a solução de ácido sulfúrico 0,25N não se conseguiu qualquer separação, em um estágio com  $R_a^0 = 1$ , dando recuperações baixas tanto para o urânio quanto para o molibdênio. O ácido nítrico 0,5N re-extraiu satisfatoriamente o urânio (91%), em dois estágios de  $R_a^0 = 1$  cada, mas houve também uma re-extração de cerca de 12% do molibdênio. A solução sulfúrica 1M em cloreto de sódio e 0,1N em ácido sulfúrico re-extraiu parcialmente o urânio e praticamente não re-extraiu o molibdênio, em dois estágios de re-extração, podendo ser usada de maneira satisfatória para a separação dos dois elementos. No caso da re-extração com ácido nítrico e com cloreto de sódio em meio sulfúrico houve a ocorrência de uma segunda fase orgânica, assim, para estes casos procedeu-se a uma re-extração adicional em presença de 3% de octanol na fase orgânica residual. Esta terceira re-extração promoveu uma recuperação total de cerca de 93,8% do urânio e de 56,1% do molibdênio no caso do ácido nítrico e de cerca de, respectivamente, 84,4% e 49,6% de urânio e molibdênio, no caso do cloreto de sódio em meio sulfúrico. Concluiu-se então que a re-extração

com ácido nítrico ou com cloreto de sódio deve ser processada em presença de álcoois superiores, contudo a separação de urânio do molibdênio neste caso não é eficiente. Quanto ao ácido acético os resultados não foram satisfatórios.

Tabela 4.3.

Dados de Recuperação do Urânio e Molibdênio por Reextração Fracionada.  
Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  
Temperatura: 30°C

## Sem Octanol

Re-extra- tante	R <sub>U</sub> (%)	R <sub>Mo</sub> (%)	R <sub>a</sub> <sup>o</sup> (v/v)	N <sub>e</sub>	obs.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25N	1,20	2,80	1	1	—
HNO <sub>3</sub> 0,5N	91,0	12,1	1	2	2a. F.O. na 2a. re-extração
NaCl 1M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1N	68,5	0,09	1	2	2a. F.O. na 2a. re-extração
HAc 0,2M	5,41	0,05	1	2	—

## Com Octanol

Re-extra- tante	R <sub>U</sub> (%)	R <sub>Mo</sub> (%)	R <sub>a</sub> <sup>o</sup> (v/v)	N <sub>e</sub>	obs.
HNO <sub>3</sub> 0,5N	33,5	50	1	1	—
NaCl 1M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1N	50,5	50	1	1	—

Re-extra- tante	R <sub>U</sub> (%)	R <sub>Mo</sub> (%)	R <sub>a</sub> <sup>o</sup> (v/v)	N <sub>e</sub>	obs.
HNO <sub>3</sub> 0,5N	93,8	56,1	1	3	adição de octanol após a 2a. re-extração
NaCl 1M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1N	84,4	49,6	1	3	"

**Extração conjunta** A extração conjunta dos três constituintes foi investigada com o vanádio totalmente oxidado (potencial da mistura = +800 mv). A solução utilizada foi a mesma dos casos anteriores. A extração foi conduzida em dois estágios com 7,5% de Alamina 336 e  $R_D^0 = 0,32$ , dando recuperações de 98,1% de urânio, 99,7% de molibdênio e 99,9% de vanádio. Estes dados são bastante satisfatórios, indicando uma elevação considerável no coeficiente de distribuição do vanádio.

A separação dos três elementos foi estudada em seguida por duas técnicas: 1) **re-extração total** dos três elementos com solução de carbonato de sódio seguida da separação do urânio por precipitação do uranato de sódio e da separação do molibdênio do vanádio por precipitação do molibdênio, em meio ácido, na forma de  $MoS_3$  (trissulfeto de molibdênio), 2) **re-extração fracionada** do vanádio com um agente redutor fraco seguida da re-extração conjunta do urânio e do molibdênio com  $Na_2CO_3$  e precipitação posterior do uranato de sódio.

A re-extração total dos três elementos foi efetuada primeiramente com solução de carbonato de sódio 30g  $Na_2CO_3/l$ . Neste caso houve recuperação total do urânio e do molibdênio, porém, a recuperação do vanádio não ultrapassou 59%. Em vista disto, procedeu-se a uma segunda re-extração utilizando-se uma solução de carbonato de sódio 100g  $Na_2CO_3/l$ . As recuperações de urânio e de molibdênio foram totais, e a recuperação do vanádio elevou-se para 96%. Nos dois casos re-extraíu-se em dois estágios com um  $R_D^0 = 2$  por estágio. A precipitação do uranato de sódio da fase aquosa de re-extração permitiu uma recuperação de 99% do urânio. A separação do molibdênio do vanádio foi feita borbulhando-se gás sulfídrico, à quente, em meio ácido (pH = 2-2,5). A recuperação do molibdênio, por este método, é superior a 98%, restando mais de 99% do vanádio no filtrado.

A re-extração fracionada do vanádio foi investigada usando-se uma solução 0,05M de sulfato ferroso em meio sulfúrico 0,06N, em dois estágios e com um  $R_D^0 = 2$ , para cada estágio. O vanádio foi re-extraído preferencialmente obtendo-se uma recuperação de 61,9%, mas cerca de 2,5% do molibdênio e 2,0% do urânio foram também re-extraídos. Pode-se obter maiores percentagens de recuperação para o vanádio utilizando-se soluções mais concentradas de sulfato ferroso, mas mesmo assim o processo é pouco satisfatório devido às re-extrações parciais de urânio e molibdênio. No caso de se tolerar pequenas perdas de urânio e de molibdênio, a re-extração dos mesmos pode ser efetuada com soluções de carbonato de sódio 30g  $Na_2CO_3/l$  seguindo-se uma precipitação de uranato de sódio, como já indicado anteriormente.

A análise conjunta dos diversos esquemas pesquisados permite as seguintes conclusões:

1) a extração fracionada dos diversos componentes não pode ser feita satisfatoriamente devido a forte interação entre o urânio e o molibdênio;

2) a extração semi-fracionada do urânio e molibdênio, com o vanádio reduzido para uma posterior extração, dá resultados satisfatórios, podendo-se fracionar o urânio e o molibdênio após a extração por precipitação do uranato de sódio;

3) a re-extração conjunta dos três elementos, com o vanádio totalmente oxidado, é de interesse em vista da elevada recuperação dos componentes, devida as fortes interações U-Mo, U-V e V-Mo, no entanto a separação dos três componentes requer um esquema mais elaborado. A linha de precipitação do  $MoS_3$ , apesar de permitir valores elevados de recuperação, não é muito atraente em aplicações industriais devido aos problemas de manipulação do  $H_2S$  e eliminação do enxôfre quando se visa a produção de concentrados de molibdênio. Outros esquemas de separação serão sugeridos na Seção IV.5.

#### IV.4 – Soluções de Multi-Componentes: Lixívias

A composição química das soluções obtidas por lixiviação sulfúrica do minério do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, MG., varia consideravelmente, dependendo da amostra do minério e

principalmente do tratamento a que a mesma é submetida. Considerando-se a faixa de concentrações obtidas para o minério, pode-se inferir uma composição média para as lixívias conforme indicado a seguir.

Constituinte	Concentração, g/l
U	1,0
Mo	0,4
V	0,04
Fe	6,0
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50,0

Nesta seção procedeu-se à verificação da aplicabilidade das conclusões obtidas nos estudos precedentes ao fracionamento dos três constituintes principais: urânio, molibdênio e vanádio.

O esquema de separação adotado consistiu da extração conjunta do urânio e molibdênio, seguida então da extração do vanádio. As etapas do esquema foram as seguintes:

- 1) extração conjunta do urânio e molibdênio, com o vanádio reduzido;
- 2) lavagem da fase orgânica com água para re-extrair o ferro;
- 3) re-extração do urânio e do molibdênio com solução de carbonato de sódio a 30 gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l;
- 4) separação do urânio do molibdênio por precipitação do uranato de sódio;
- 5) oxidação do vanádio na fase aquosa residual;
  - a) com KClO<sub>4</sub> em presença de ar,
  - b) com KMnO<sub>4</sub> (ou MnO<sub>2</sub>);
- 6) extração do vanádio;
- 7) re-extração do vanádio com solução de sulfato ferroso 0,1M + ácido sulfúrico 1N.

O estudo foi realizado em seis lixívias e os dados de recuperação dos três elementos estão reportados na Tabela 4.4.

Todas as lixívias apresentavam um potencial inicial variando entre +400 a +450 mv (com referência a um eletrodo Pt/calomelano). Para que o vanádio não fosse extraído juntamente com o urânio e o molibdênio, o potencial foi reduzido a +150 mv com ferro metálico, procedendo-se à extração imediatamente, para não ocorrer uma elevação indesejável do potencial. As condições de extração utilizadas foram:  $C_{H_2SO_4, in}^a = 0,25N$ ,  $C_A^o = 7,5\%$ ,  $R_a^o = 0,32$ , número de estágios  $N_e = 2$ . Após a extração, procedeu-se a uma lavagem da fase orgânica com água, para eliminar a pequena parcela de Fe<sup>+3</sup> extraído

A re-extração do urânio e do molibdênio foi feita com solução de carbonato de sódio 30 gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l, em dois estágios com um  $R_e^o = 2$ . O urânio foi separado do molibdênio por precipitação do uranato de sódio, à quente. Em todos os casos estudados a recuperação de urânio foi total, enquanto que a do molibdênio variou em torno de 98,5%. Um cálculo do número de estágios teóricos de extração para recuperações superiores a 99,5% do molibdênio, indicou a necessidade de três estágios de equilíbrio.

Tabela 4.4.

Dados de Recuperação do Urânio, Molibdênio e Vanádio em Lixírias  
Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336. Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4} = 0,25N$

Temperatura: 30°C.  $R_a^o = 0,32$ .  $N_e = 2$ .

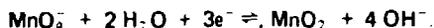
Re-extratantes:  $Na_2CO_3$  30g/ $Na_2CO_3/\ell$  (U e Mo)

$FeSO_4$  0,1 M +  $H_2SO_4$  1N (V)

$R_a^o = 2$ .  $N_e = 2$ .

Nº da Lixíria	$C_{U,in}^a$ (gU/ $\ell$ )	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/ $\ell$ )	$C_{V,in}^a$ (mgV/ $\ell$ )	$R_U$ (%)	$R_{Mo}$ (%)	$R_V$ (%)	Observações
1	0,769	0,589	3,2	100	98,3	52,1	oxidação da F.A. para a extração do V com $KClO_4$
2	0,885	0,495	21,6	99,6	98,5	58,7	oxidação da F.A. para a extração do V com $KClO_4$
3	0,923	0,463	27,7	100	98,1	59,6	oxidação da F.A. para a extração do V com $KClO_4$
4	0,558	0,230	17,3	100	98,7	53,3	oxidação da F.A. para a extração do V com $KMnO_4$
5	0,780	0,315	28,1	100	98,1	49,8	oxidação da F.A. para a extração do V com $KMnO_4$
6	0,853	0,344	32,4	99,3	99,7	50,8	oxidação da F.A. para a extração do V com $KMnO_4$

Para a extração do vanádio fez-se primeiramente uma oxidação do  $V^{+2}$  a  $V^{5+}$ . Nesta operação estudou-se dois agentes oxidantes: o  $KClO_4$  em presença de ar e o  $KMnO_4$ . O  $MnO_4^-$  revelou-se mais eficiente, entretanto há desvantagens na sua utilização devido à precipitação do óxido manganoso, segundo a reação:



Quanto ao perclorato, apesar de mais lenta a reação de redox, não ocorrem problemas de precipitação durante a extração. A extração do vanádio foi realizada nas mesmas condições anteriormente empregadas para o urânio e o molibdênio, e a re-extração foi feita com sulfato ferroso 0,1M em meio sulfúrico 1N ( $N_a = 2$ ,  $R_a = 2$ ). A recuperação do vanádio variou em torno de 55 %; para que haja 99% de recuperação são necessários três estágios de extração e três estágios de re-extração.

A análise dos resultados obtidos com o esquema empregado permite as seguintes conclusões:

- 1) a extração do urânio e do molibdênio deve ser realizada em três estágios, porquanto a associação do urânio com o molibdênio favorece nitidamente a extração do primeiro, e conseqüentemente desfavorece o segundo;
- 2) a oxidação do vanádio deve ser feita com  $KClO_4$ , em presença de ar, ou com outro oxidante diferente do permanganato (v.g.  $MnO_2$ );
- 3) a extração e a re-extração do vanádio deve ser feita em três estágios, devido ao seu baixo coeficiente de distribuição na ausência de molibdênio e urânio.

#### IV.5 – Esquema de Separação

Pela análise dos resultados obtidos nas Seções IV.3 e IV.4 conclui-se que os melhores esquemas de separação do urânio, molibdênio e vanádio são:

- 1) extração seletiva do urânio e molibdênio, com o vanádio reduzido, seguida da separação química do urânio do molibdênio. O vanádio que permanece na fase aquosa residual é oxidado e extraído, sendo posteriormente re-extraído para uma fase aquosa.
- 2) extração conjunta dos três elementos seguida de re-extração total e separação química.

Nesta seção estas conclusões são resumidas através dos esquemas de separação das Figuras 4.24 a 4.27. Em todos os casos podem ser obtidas recuperações de cada elemento superiores a 98%. A concepção básica adotada na preparação destes esquemas foi a obtenção de concentrados comerciáveis de cada elemento. A co-precipitação do vanádio e do molibdênio com ferro, em meio alcalino, conforme indicado nos esquemas, não permite recuperações elevadas do vanádio e do molibdênio (Veja Figuras 4.25 e 4.26), daí a necessidade de se proceder a uma reciclagem dos filtrados. O método da co-precipitação foi testado satisfatoriamente neste estudo. A precipitação do  $V_2O_5$  com ácido sulfúrico ("red cake"), técnica usual de recuperação do vanádio foi igualmente testada, todavia em virtude das baixas concentrações existentes não se conseguiu resultados satisfatórios.

Em nenhum caso comparou-se a economia dos esquemas indicados, por conseguinte, uma análise dessa natureza provavelmente indicará o melhor esquema a ser utilizado.

**1º Esquema.** Este esquema (Figura 4.24) mostra a separação do urânio, molibdênio e vanádio por extração semi-fracionada do urânio e molibdênio, seguida de extração do vanádio. Primeiramente



faz-se uma redução do vanádio com ferro metálico a fim de evitar a sua extração. Em seguida procede-se à extração em dois estágios com um  $R_a^o = 0,32$ , para se obter maiores recuperações do urânio e do molibdênio. A re-extração destes elementos é feita com uma solução de carbonato de sódio  $30g Na_2CO_3/l$ , em dois estágios de  $R_a^o = 2$ , seguindo-se a separação do urânio da fase aquosa de re-extração por precipitação à quente do uranato de sódio (DUS-produto final). Nesta operação há uma recuperação, quase que total do urânio ( $> 99\%$ ). Ao filtrado alcalino que contém os íons molibdato, adiciona-se ferro trivalente para a co-precipitação do molibdênio com ferro. Esta operação permite recuperação de até 91% do molibdênio para uma relação  $Fe/Mo = 3/1$ , como é ilustrado no gráfico da Figura 4.25. A fim de se aumentar a recuperação do molibdênio recicla-se o filtrado, parte para a etapa precedente (co-precipitação com  $Fe^{3+}$ ) e parte para a etapa de extração. As etapas seguintes são de secagem e de calcinação, obtendo-se um concentrado de óxidos de molibdênio e ferro.

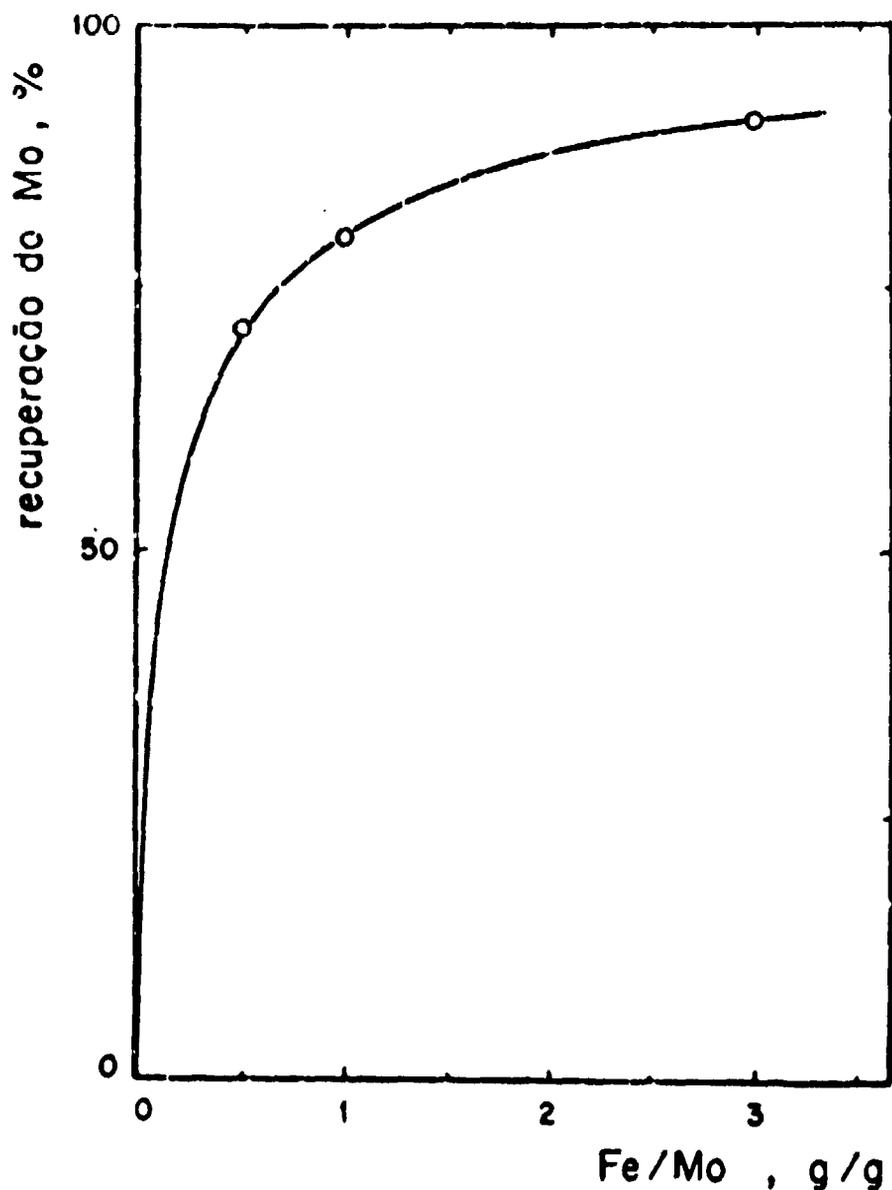


Figura 4.25 Recuperação do Molibdênio por Co-precipitação com Ferro

A fase aquosa de extração contendo vanádio quadrivalente e submetida à oxidação com oxido de manganês e em seguida procede-se à extração e re-extração do vanádio. A re-extração é feita com solução de carbonato de sódio  $100\text{g Na}_2\text{CO}_3/\ell$  em dois estágios com um  $R_a^\circ = 2$ . Analogamente ao molibdênio, separa-se o vanádio por co-precipitação com ferro trivalente e adição de hidróxido de sódio. A recuperação do vanádio é da ordem de 87,5% com uma relação  $\text{Fe}/\text{V} = 9/1$  (Figura 4.26), havendo portanto necessidade de reciclagem do filtrado como no caso do molibdênio. O produto final é um concentrado de óxidos de vanádio e ferro.

**2º Esquema** A separação dos constituintes neste caso, é feita por extração total e re-extração total (Figura 4.27). Na extração são empregados dois estágios de  $R_a^\circ = 0,32$  e na re-extração dois estágios de  $R_a^\circ = 2$ . A solução re-extratante é constituída de carbonato de sódio  $30\text{g Na}_2\text{CO}_3/\ell$ . A etapa posterior consiste da separação do urânio para obtenção do uranato de sódio. Na precipitação de DUS deve-se utilizar o mínimo de hidróxido de sódio para que não haja um consumo muito grande de ácido quando da acidificação do filtrado, até  $\text{pH} = 2,5$  para precipitação do trissulfeto de molibdênio. O produto desta operação, de um lado leva a obtenção do trióxido de molibdênio, forma final de aproveitamento do molibdênio, e do outro lado, à obtenção de um concentrado de óxidos de vanádio e de ferro. Os detalhes de obtenção deste último concentrado estão descritos no esquema anterior.

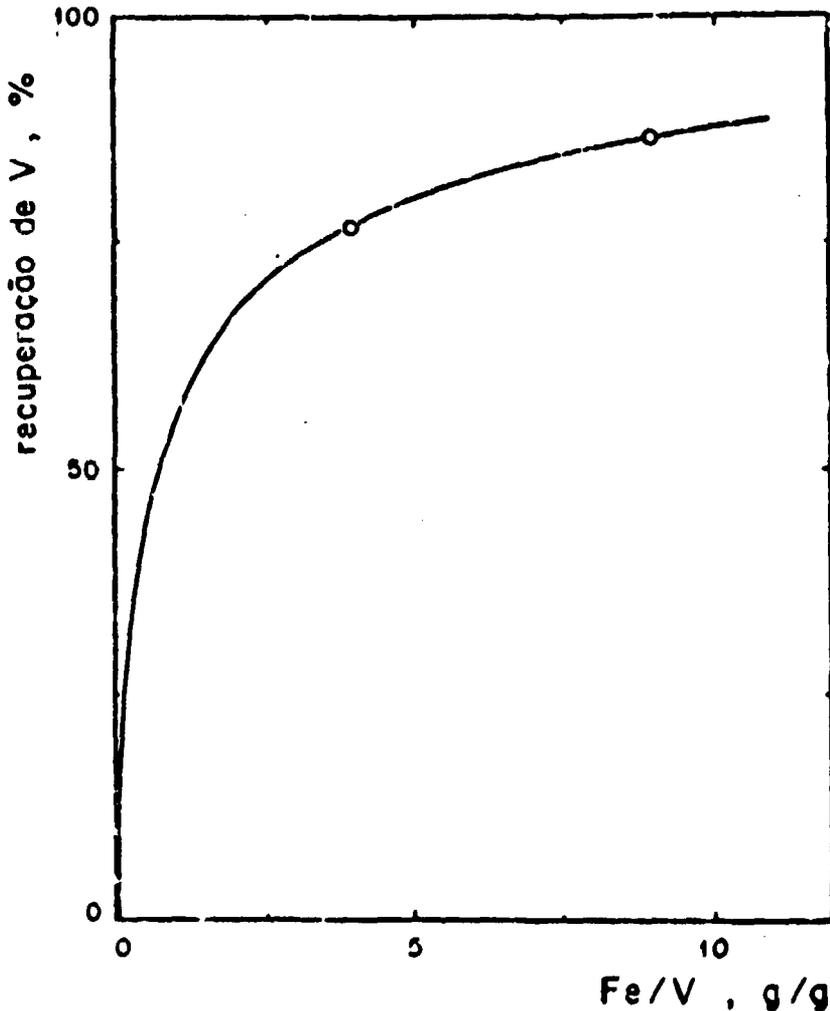


Figura 4.26 Recuperação do Vanádio por Co-precipitação com Ferro.

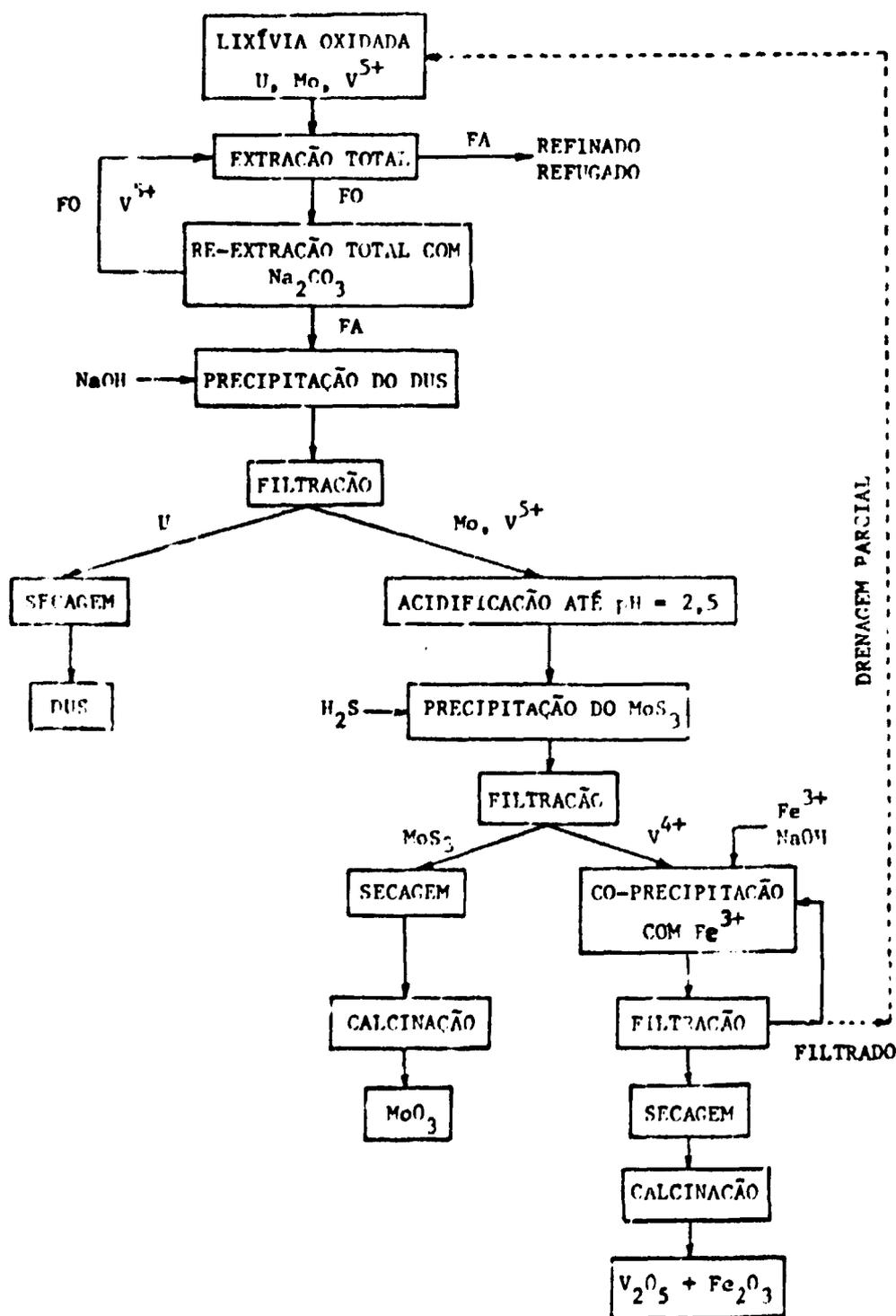


Figura 4.27 Separação por Extração Total (II).

3º Esquema. O urânio, o molibdênio e o vanádio são separados por extração total, como no caso anterior, todavia a separação molibdênio-vanádio é conduzida por extração seletiva do Mo. A extração seletiva é precedida de redução da solução até +120 mv (com relação ao Pt/calomelano). A re-extração do molibdênio é feita por meio de uma solução de carbonato de sódio 30g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l em um estágio de R<sub>g</sub><sup>0</sup> = 1. A fase orgânica é reciclada como anteriormente após a re-extração. O produto final do molibdênio é um concentrado de óxidos de ferro e molibdênio. O vanádio é recuperado diretamente da fase aquosa residual por co-precipitação com ferro trivalente obtendo-se, igualmente, um produto final contendo óxidos de ferro e vanádio.

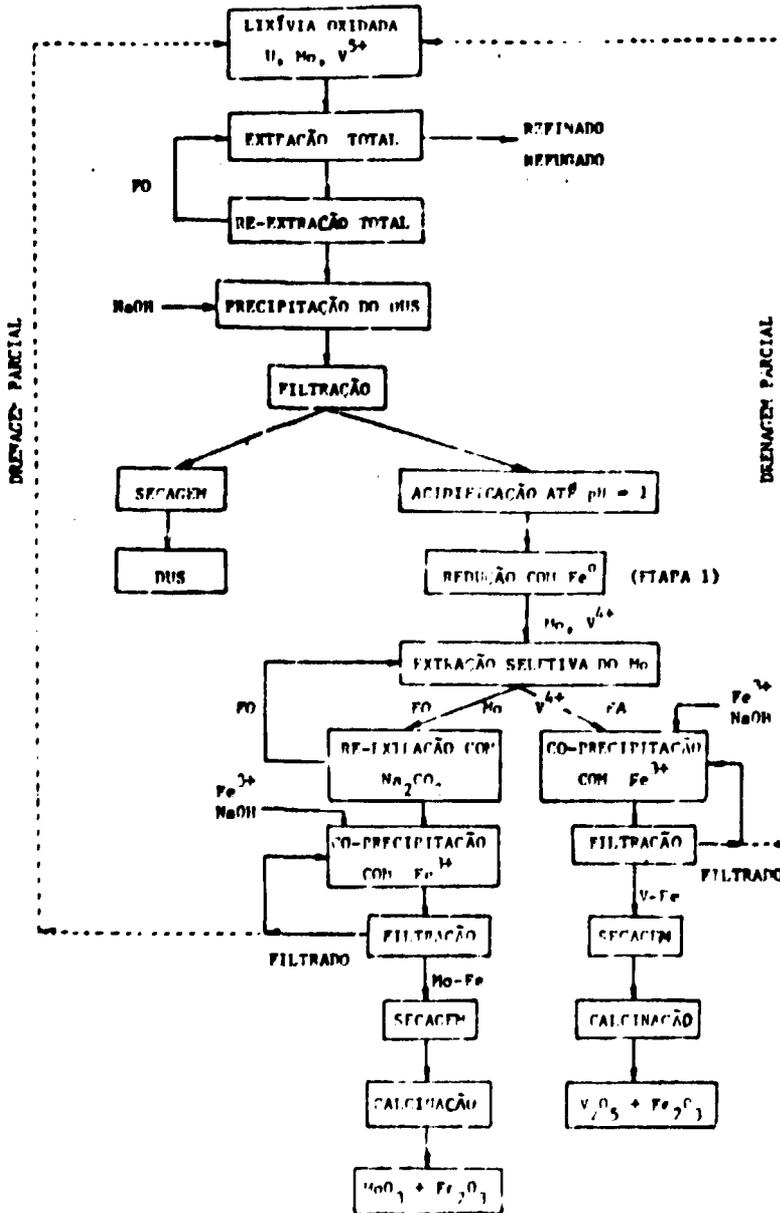


Figura 4.28 Separação por Extração Total (II).

4º Esquema. Este esquema consiste de uma variação do anterior, no que se refere à linha de obtenção dos produtos finais de molibdênio e vanádio. A sequência de operações é ilustrada na Figura 4.29. Na etapa de redução com Fe (Etapa 1, Figura 4.28) o potencial é ajustado até abaixo de 0 mv (com relação ao Pt/calomelano) de modo a se reduzir a maior parte do Mo ao estado trivalente. Em seguida procede-se à extração seletiva do molibdênio e à re-extração com solução de carbonato de sódio. O molibdênio é separado da fase aquosa de re-extração por acidificação até pH = 6, e adição de amônia, levando à precipitação do  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  (26), que por secagem e calcinação transforma-se no trióxido de molibdênio (produto final). O outro ramo de processamento leva à separação do vanádio na forma de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . A separação do vanádio é feita por precipitação do  $\text{V}(\text{OH})_2$  por adição de amônia até pH = 8 (28). Segue-se então a filtração, secagem e calcinação.

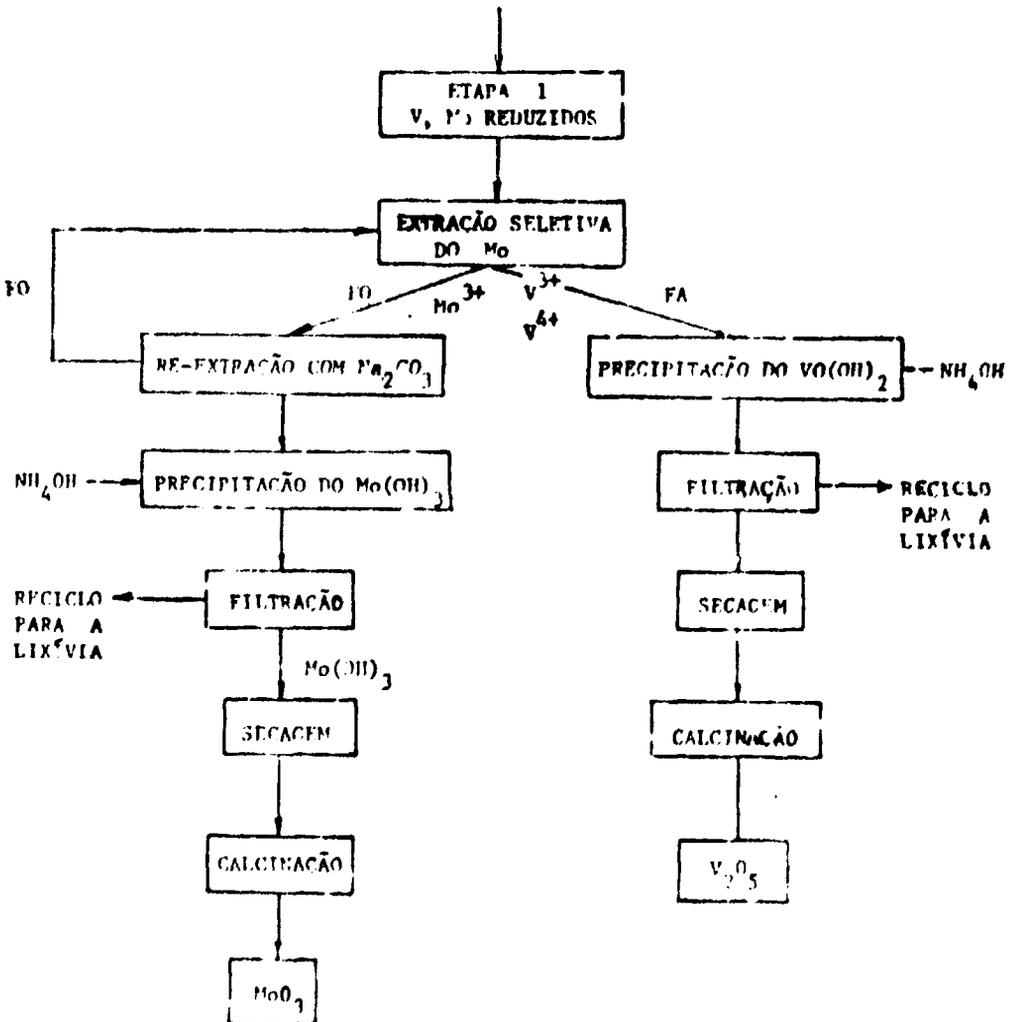


Figura 4.29 Separação por Extração Total (Variação do 3º esquema).

## V – CONCLUSÕES

Entre as principais conclusões tiradas no decorrer deste estudo, ressaltam-se as seguintes:

- 1) A sistemática de investigação dos efeitos primários em soluções puras, seguida do estudo de interações entre os constituintes em soluções binárias e em soluções ternárias permite uma visualização e compreensão bastante satisfatórias do comportamento dos diversos constituintes na extração.
- 2) A Alamina 336, em um diluente inerte, como extratante para o urânio, molibdênio e vanádio dá resultados bastante satisfatórios desde que as limitações naturais que ocorrem, de aparecimento de uma segunda fase orgânica e ocorrência de emulsões estáveis aquosas em certas condições, sejam observadas.
- 3) O Varsol, como diluente para a Alamina 336 provou ser satisfatório, contudo faz-se necessária a adição de álcoois superiores à fase orgânica, nas condições da lixívia, para que se evite o aparecimento de uma segunda fase orgânica.
- 4) As melhores condições de extração a 30°C obtidas para uma solução contendo 1g U/l foram: 0,25N de ácido sulfúrico na fase aquosa inicial, 7,5 v% da Alamina 336 na fase orgânica e 0,32 de relação volumétrica entre as fases. A percentagem de extração do urânio, nestas condições, em um estágio, é superior a 98%. A re-extração do urânio da fase orgânica com 30g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l, em 2 estágios, é total.
- 5) O molibdênio dá os maiores coeficientes de distribuição dentre os três elementos, podendo-se obter, em alguns casos, coeficientes superiores a 4800, sendo facilmente re-extraído por meio de uma solução de carbonato de sódio.
- 6) O vanádio é extraído satisfatoriamente por meio da Alamina 336 em Varsol. Os coeficientes de distribuição, neste caso, são grandemente favorecidos pela presença do urânio e do molibdênio, permitindo níveis de recuperação superior a 99%, em dois estágios de contactação. A sua re-extração pode ser feita, satisfatoriamente com soluções de carbonato de sódio de concentração da ordem de 100g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l, com recuperação superior a 95% em dois estágios. Soluções de redutores fracos, tais como sulfato ferroso re-extraem satisfatoriamente o vanádio permitindo uma separação parcial deste elemento do urânio e do molibdênio.
- 7) A recuperação do molibdênio e do vanádio das soluções de re-extração pode ser feita por co-precipitação com ferro trivalente em meio alcalino, obtendo-se tanto no caso do vanádio quanto no do molibdênio, recuperações superiores a 90%, em um estágio.
- 8) O fracionamento do urânio, molibdênio e vanádio por extração de lixívias de minério pode ser efetivamente efetuado pelos esquemas propostos.

## VI – NOMENCLATURA

- $C_A^o$  – Concentração de Alamina 336 na fase orgânica (v%)
- $C_{E,in}^a$  – Concentração do elemento na fase aquosa inicial (gE/ℓ . ou mgE/ℓ)
- $C_{H_2SO_4,in}^a$  – Concentração do ácido sulfúrico na fase aquosa inicial (N)
- $C_{U,in}^a$  – Concentração do urânio na fase aquosa inicial (g U/ℓ)
- $C_{Mo,in}^a$  – Concentração do molibdênio na fase aquosa inicial (g Mo/ℓ)
- $C_{V,in}^a$  – Concentração do vanádio na fase aquosa inicial (g V/ℓ ou mgV/ℓ)
- $C_{H_2SO_4}^a$  – Concentração do ácido sulfúrico na fase aquosa final (N)
- $C_U^a$  – Concentração do urânio na fase aquosa final (mg U/ℓ)
- $C_{Mo}^a$  – Concentração do molibdênio na fase aquosa final (mg Mo/ℓ)
- $C_V^a$  – Concentração do vanádio na fase aquosa final (mgV/ℓ)
- $C_U^o$  – Concentração do urânio na fase orgânica (gU/ℓ)
- $C_{Mo}^o$  – Concentração do molibdênio na fase orgânica (gMo/ℓ)
- $C_V^o$  – Concentração do vanádio na fase orgânica (mgV/ℓ)
- $C_{H_2SO_4}^o$  – Concentração do ácido sulfúrico na fase orgânica (N)
- $R_a^o$  – Relação volumétrica entre as fases (v/v)
- $E_{in}^a$  – Potencial de redução da fase aquosa inicial, com relação a um eletrodo Pt / calomelano (mv)
- $E$
- $E_f^a$  – Potencial de redução da fase aquosa final, com relação a um eletrodo Pt/calomelano (mv)
- $P^o$  – Extração do elemento para a fase aquosa (%)
- $\alpha_a^o$  – Coeficiente de distribuição (  $C_E^o / C_E^a$  )

$R_E$	– Recuperação do elemento na re-extração (%)
$N_e$	– Número de estágios de extração ou de re-extração
HAc	– Ácido Acético
F.A.	– Fase aquosa
F.O.	– Fase orgânica
aq.	– Aquosa
org.	– Orgânica

## APÊNDICE A

- Tabela A 1 – Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,35N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$
- Tabela A 2 – Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$
- Tabela A 3. – Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,3N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$
- Tabela A 4 – Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,4N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$
- Tabela A 5 – Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,5N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$
- Tabela A 6 – Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 1,5N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$
- Tabela A 7. – Condições de Formação da 2ª Fase Orgânica  
 Temperatura:  $30^\circ C$
- Tabela A 8 – Coeficientes de Distribuição do Urânio em Função da Concentração da Alamina 336 na  
 Fase Orgânica:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Temperatura:  $30^\circ C$
- Tabela A 9 – Coeficientes de Distribuição do Urânio em Função da Concentração de Alamina 336 na  
 Fase Orgânica:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  $C_A^0 = 7,5\%$ .  
 Temperatura:  $30^\circ C$

Tabela A.1.

Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $F_a^U = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,035N$   
 Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{U,in}^a$ (gU/l)	$pH_{in}$	$C_U^o$ (gU/l)	$C_U^a$ (mgU/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,U}^o$	obs.
1U. 1	0,50	1,8	1,48	25,6	96,7	55,6	emulsão de F. A. contínua
1U. 2	1,00	1,8	2,89	73,6	92,6	39,5	emulsão de F.A. contínua
1U. 3	1,50	1,8	3,91	248	83,4	15,7	emulsão de F.A. contínua

Tabela A.2

Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^O = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$   
 Temperatura: 30°C.

Exp.	$C_{U,in}^a$ (gU/l)	$pH_{in}$	$C_U^o$ (gU/l)	$C_U^a$ (mgU/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,U}^o$	obs.
2U. 1	0,25	0,9	0,757	7,00	97,2	108	—
2U. 2	0,50	0,9	1,51	18,0	96,4	83,9	—
2U. 3	0,75	0,9	2,22	40,0	94,7	55,5	—
2U. 4	1,50	0,9	4,18	163	89,1	25,6	—

Tabela A.3

Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,3N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$

Exp.	$C_{U,in}^a$ (gU/l)	$pH_{in}$	$C_U^o$ (gU/l)	$C_U^a$ (mgU/l)	$p^o$ (%)	$\alpha_{a,U}^o$	obs.
3U. 1	0,25	0,7	0,707	23,6	87,7	30,8	F.A. levemente turva
3U. 2	0,50	0,7	1,37	62,3	87,5	22,1	F.A. levemente turva
3U. 3	1,00	0,7	2,56	182	81,8	14,0	F.A. levemente turva
3U. 4	1,50	07	3,66	330	78,0	11,1	F.A. levemente turva

Tabela A.4.

Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $P_a^o = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,3N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$

Exp.	$C_{U,in}^a$ (gU/l)	$pH_{in}$	$C_U^o$ (gU/l)	$C_U^a$ (mgU/l)	$p^o$ (%)	$\alpha_{a,U}^o$	obs.
4U. 1	0,25	0,6	0,70	25,9	89,6	27,1	F.A. levemente turva
4U. 2	0,50	0,6	1,33	75,4	84,9	17,7	F.A. levemente turva
4U. 3	1,00	0,6	2,42	225	77,5	10,7	F.A. levemente turva
4U. 4	1,50	0,6	3,08	515	65,7	5,9	F.A. levemente turva

Tabela A.5.

Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,5N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$

Exp.	$C_{U,in}^a$ (gU/l)	$pH_{in}$	$C_U^o$ (gU/l)	$C_U^a$ (mgU/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,U}^o$	obs.
5U. 1	0,25	0,5	0,666	37,0	85,2	18,0	2ª F.O.
5U. 2	0,50	0,5	1,13	137	72,6	8,3	2ª F.O.
5U. 3	1,00	0,5	1,87	419	58,1	4,5	2ª F.O.
5U. 4	1,50	0,5	2,55	685	54,3	3,7	2ª F.O.

Tabela A.6.

Dados de Equilíbrio na Extração do Urânio  
 Fase Orgânica: 5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 1,5N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$

Exp.	$C_{U,in}^a$ (gU/l)	$pH_{in}$	$C_U^o$ (gU/l)	$C_U^a$ (mgU/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,U}^o$	obs.
6U. 1	0,25	—	0,584	63,0	74,8	9,3	2ª F.O.
6U. 2	0,50	—	1,04	151	69,8	7,2	2ª F.O.
6U. 3	0,75	—	1,45	287	61,7	5,1	2ª F.O.
6U. 4	1,00	—	1,75	441	55,9	4,0	2ª F.O.
6U. 5	1,50	—	2,53	692	53,9	3,7	2ª F.O.

Tabela A 7

Condições de Formação de 2a Fase Orgânica

Temperatura: 30°C

$C_{U_{in}}^a$ (gU.l)	$C_{H_2SO_4}^a$ (N)	$R_a^o$ (v/v)	$C_A^o$ (v%)
0	0,2	0,32	5
0,25	0,5	0,32	5
0,25	1,5	0,32	5
0,50	0,5	0,32	5
0,50	1,5	0,32	5
0,75	1,5	0,32	5
1,00	0,9	0,32	5
1,00	1,0	0,32	5
1,00	1,0	0,32	5
1,50	0,85	0,32	10
1,50	1,5	0,32	5

Tabela A.8.

Coeficientes de Distribuição do Urânio em Função  
da Concentração de Alamina 336 na Fase  
Orgânica.  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  $R_a^o = 0,32$   
Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{U,in}^a$ (gU/l)	$C_A^o$ (v%)	$C_U^o$ (gU/l)	$C_U^a$ (mgU/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,U}^o$	obs.
1UA. 1	1,00	1	0,672	785	21,5	0,9	—
1UA. 2	1,00	5	2,88	77,0	92,3	40,0	—
1UA. 3	1,00	10	3,11	62,0	93,8	50,1	F.A. levemente turva

Tabela A.9.

Coeficientes de Distribuição do Urânio em Função da Relação  
Volumétrica entre as Fases.  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  $C_A^o = 7,5 v\%$   
Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{U,in}^a$ (gU/l)	$R_a^o$ (v/v <sub>i</sub> )	$C_U^o$ (gU/l)	$C_U^a$ (mgU/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,U}^o$	obs.
1UR. 1	1,00	1	0,975	24,8	97,5	39,3	emulsão de F.O. contínua
1UR. 2	1,00	0,32	2,95	57,1	94,3	51,7	—
1UR. 3	1,00	0,1,	7,38	262	76,8	28,2	—

## APÊNDICE B

- Tabela B.1.** – Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,006N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela B.2.** – Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,09N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela B.3.** – Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,15N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela B.4.** – Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela B.5.** – Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,35N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela B.6.** – Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,45N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela B.7.** – Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,7N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela B.8.** – Influência de Álcoois Superiores nos Coeficientes de Distribuição do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ .  
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,45N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela B.9.** – Condições de Formação da 2ª. Fase Orgânica  
 Temperatura: 30°C

Tabela B.10 – Coeficientes de Distribuição do Molibdênio em Função da Concentração de Alamina 336 na Fase Orgânica.  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^a = 0,25\text{N}$ .  $R_a^o = 0,32$   
Temperatura: 30°C

Tabela B.11. – Coeficientes de Distribuição do Molibdênio em Função da Relação Volumétrica entre as Fases.  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^a = 0,25\text{N}$ .  $C_A^o = 7,5 \text{ v\%}$   
Temperatura: 30°C

Tabela B.1.

Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,006N$   
 Temperatura: 30°C

Exp	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/ℓ)	$pH_{in}$	$C_{Mo}^o$ (gMo/ℓ)	$C_{Mo}^o$ (mgMo/ℓ)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
1M. 1	0,25	5,8	0,775	2,03	99,2	380	emulsão de F.A. contínua estável
1M. 2	0,75	5,8	2,24	32,3	95,7	69,5	emulsão de F.A. contínua estável
1M. 3	1,50	5,8	4,42	85,6	94,3	51,7	emulsão de F.A. contínua estável
1M. 4	3,00	5,8	8,37	322	89,3	26,0	emulsão de F.A. contínua estável

Tabela B.2.

Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,09N$   
 Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/ℓ)	$pH_{in}$	$C_{Mo}^o$ (gMo/ℓ)	$C_{Mo}^o$ (mgMo/ℓ)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
2M. 1	0,25	1,2	0,78	1,31	99,5	595	emulsão de F.A. contínua
2M. 2	0,75	1,2	0,75	1,50	89,8	1560	emulsão de F.A. contínua
2M. 3	1,50	1,2	4,67	2,32	99,8	2013	emulsão de F.A. contínua
2M. 4	3,00	1,2	9,36	4,11	99,9	2280	emulsão de F.A. contínua estável

Tabela B.3.

Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,15N$ 

Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$pH_{in}$	$C_{Mo}^o$ (gMo/l)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
3M. 1	0,25	1,1	0,779	0,725	99,7	1082	F.A. e F.O. turvas
3M. 2	0,75	1,1	2,34	1,35	99,8	1733	F.A. e F.O. turvas
3M. 3	1,50	1,1	4,68	1,46	99,9	3205	emulsão de F.A. contfua

Tabela B.4.

Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$ Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25 N$ 

Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$pH_{in}$	$C_{Mo}^o$ (gMo/l)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
4M. 1	0,25	0,9	0,78	0,51	99,8	1520	2a. F.O.
4M. 2*	0,75	0,9	2,34	0,74	99,9	3160	2a. F.O.
	0,75	0,9	2,34	0,65	99,9	3590	2a. F.O.
4M. 3	1,50	0,9	4,68	1,01	99,9	4640	2a. F.O.
4M. 4	3,00	0,9	9,37	2,76	99,9	3470	2a. F.O.

\* Experiências de reprodutibilidade

Tabela B.5.

Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$ Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,35N$ 

Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$pH_{in}$	$C_{Mo}^o$ (gMo/l)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
5M. 1	0,51	0,65	1,58	1,31	99,7	1200	2a. F.O.
5M. 2	1,52	0,65	3,86	1,39	99,9	2790	2a. F.O.
5M. 3	3,04	0,65	9,36	3,67	99,9	2540	2a. F.O.

Tabela B.6.

Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$ Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,45N$ 

Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$pH_{in}$	$C_{Mo}^o$ (gMo/l)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
6M. 1	0,50	0,55	1,55	3,46	99,3	450	2a. F.O.
6M. 2 *	1,00	0,59	3,11	3,82	99,6	820	2a. F.O.
			3,11	3,67	99,6	840	
6M. 3 *	2,00	0,55	6,23	5,06	99,7	1230	2a. F.O.
			6,23	5,00	99,7	1250	
6M. 4	3,00	0,55	0,36	6,41	99,7	1460	2a. F.O.

\* Experiências de Reprodutibilidade

Tabela B.7.

Dados de Equilíbrio na Extração do Molibdênio

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$ Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,7N^a$ 

Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$pH_{in}$	$C_{Mo}^o$ (gMo/l)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/l)	$p^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
7M. 1	0,51	—	1,56	6,24	98,8	250	2a. F.O.
7M. 2	1,52	—	4,72	8,12	98,9	580	2a. F.O.
7M. 3	3,04	—	9,46	9,56	99,6	990	2a. F.O.

Tabela B.8.

Influência de Álcoois Superiores nos Coeficientes de Distribuição do Molibdênio

Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$ Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,45N$ 

Temperatura: 30°C

## Sem Octanol

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$C_{Mo}^o$ (gMo/l)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/l)	$p^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
6M. 1	0,50	1,55	3,46	99,3	450	2a. F.O.
6M. 2	1,00	3,11	3,82	99,6	820	2a. F.O.
6M. 3	2,00	6,23	5,06	99,7	1230	2a. F.O.
6M. 4	3,00	9,36	6,41	89,7	1460	2a. F.O.

## Com Octanol

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$C_{Mo}^o$ (gMo/l)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/l)	$p^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
6M. $\bar{1}$	0,50	1,54	6,77	98,6	230	—
6M. $\bar{2}$	1,00	3,10	6,97	99,3	450	—
6M. $\bar{3}$	2,00	6,23	7,56	99,6	825	—
6M. $\bar{4}$	3,00	9,35	8,20	99,7	1140	—

Tabela B.9.

Condições de Formação da 2a. Fase Orgânica

Temperatura: 30°C

$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$C_{H_2SO_4}^a$ (N)	$R_a^o$ (v/v)	$C_A^o$ (v%)
0,25	0,25	0,32	7,5
0,75	0,25	0,32	7,5
1,00	0,25	0,32	7,5
1,50	0,25	0,32	7,5
3,00	0,25	0,32	7,5
1,00	0,30	0,32	7,5
2,00	0,30	0,32	7,5
0,51	0,35	0,32	7,5
1,52	0,35	0,32	7,5
2,00	0,35	0,32	7,5
3,04	0,35	0,32	7,5

$C_{Mo,in}^a$ (gMo/l)	$C_{H_2SO_4}^a$ (N)	$R_a^o$ (v/v)	$C_A^o$ (v%)
0,50	0,45	0,32	7,5
1,00	0,45	0,32	7,5
2,00	0,45	0,32	7,5
3,00	0,45	0,32	7,5
0,51	0,70	0,32	7,5
1,52	0,70	0,32	7,5
3,04	0,70	0,32	7,5
0,40	0,25	0,32	5,0
0,40	0,25	0,32	10,0
0,40	0,25	1	7,5
0,40	0,25	0,1	7,5

Tabela B. 10

Coeficientes de Distribuição do Molibdênio em Função da Concentração  
de Alamina 336 na Fase Orgânica.  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$   $R_a^o = 0,32$   
Temperatura  $30^\circ C$

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/ℓ)	$C_A^o$ (v%)	$C_{Mo}^o$ (gMo/ℓ)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/ℓ)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
1MA 1	0,40	1	1,25	6,24	98,4	200	—
1MA 2	0,40	5	1,26	1,50	99,6	840	2a. F.O.
1MA 3	0,40	10	1,62	0,65	99,8	1940	2a. F.O.

Tabela B.11.

Coeficientes de Distribuição do Molibdênio em Função da Relação  
Volumétrica entre as Fases.  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  $C_A^o = 7,5$  v%  
Temperatura  $30^\circ C$

Exp.	$C_{Mo,in}^a$ (gMo/ℓ)	$R_a^o$ (v/v)	$C_{Mo}^o$ (gMo/ℓ)	$C_{Mo}^a$ (mgMo/ℓ)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,Mo}^o$	obs.
1MR 1	0,40	1	0,404	1,09	99,7	370	2a. F.O. e emulsão de F.A. contínua estável
1MR 2	0,40	0,6	0,584	0,14	100	4170	2a. F.O.
1MR 3	0,40	0,32	1,26	0,64	99,8	1970	2a. F.O.
1MR 4	0,40	0,1	4,02	2,96	99,3	1360	2a. F.O.

### APÊNDICE C

- Tabela C.1. – Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,02N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela C.2. – Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,05N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela C.3. – Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,15N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela C.4. – Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela C.5. – Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,5N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela C.6. – Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,75N$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela C.7. – Condições de Formação da 2a. Fase Orgânica  
 Temperatura: 30°C
- Tabela C.8. – Coeficientes de Distribuição do Vanádio em Função da Concentração de Alamina 336 na Fase Orgânica.  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  $R_a^0 = 0,32$   
 Temperatura: 30°C
- Tabela C.9. – Coeficientes de Distribuição do Vanádio em Função da Relação Volumétrica entre as Fases.  
 $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ ,  $C_A^0 = 7,5 v\%$   
 Temperatura: 30°C

Tabela C.1.

Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,02N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$

Exp.	$C_{V,in}^a$ (mgV/l)	$pH_{in}$	$E_{,in}^a$ (mv)	$E_{,f}^a$ (mv)	$C_V^o$ (mgV/l)	$C_V^a$ (mgV/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,V}^o$	obs.
1V. 1	100	2,4	640	640	232	25,8	74,2	9,0	emulsão de F.A. contínua estável
1V. 2	200	2,4	640	640	497	40,8	79,6	12,0	emulsão de F.A. contínua estável

Tabela C.2

Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,05N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$

Exp.	$C_{V,in}^a$ (mgV/l)	$pH_{in}$	$E_{,in}^a$ (mv)	$E_{,f}^a$ (mv)	$C_V^o$ (mgV/l)	$C_V^a$ (mgV/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,V}^o$	obs.
2V. 1	10,0	1,9	690	685	14,1	5,5	45,0	2,6	emulsão de F.A. contínua
2V. 2	50,0	1,9	680	680	78,1	25,0	50,0	3,1	emulsão de F.A. contínua
2V. 3	100	1,9	680	670	203	35,0	65,0	5,8	emulsão de F.A. contínua

Tabela C.3

Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,15N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$

Exp.	$C_{V,in}^a$ (mgV/l)	$pH_{in}$	$E_{,in}^a$ (mv)	$E_{,f}^a$ (mv)	$C_V^o$ (mgV/l)	$C_V^a$ (mgV/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,V}^o$	obs.
3V. 1	50,0	1,1	700	690	66,0 66,0	28,9 28,9	42,2 42,2	2,3 2,3	F.A. levemente turva
3V. 2	100	1,1	695	680	134	57,2	42,8	2,3	F.A. levemente turva
3V. 3	200	1,1	700	690	311	100	50,0	3,1	F.A. levemente turva

\* Experiências de reprodutibilidade

Tabela C.4

Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^o = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$   
 Temperatura:  $30^\circ C$

Exp.	$C_{V,in}^a$ (mgV/l)	$pH_{in}$	$E_{,in}^a$ (mv)	$E_{,f}^a$ (mv)	$C_V^o$ (mgV/l)	$C_V^a$ (mgV/l)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,V}^o$	obs.
4V. 1	10,0	0,9	740	740	14,8	5,26	47,4	2,8	2a. F.O. F.A. e F.O. levemente turvas
4V. 2	50,0	0,9	730	725	64,4	29,4	41,2	2,2	2a. F.O. F.A. e F.O. levemente turvas
4V. 3	100	0,9	730	720	128	59,0	41,0	2,2	2a. F.O. F.A. e F.O. levemente turvas
4V. 4	200	0,9	730	720	258	118	41,0	2,2	2a. F.O. F.A. e F.O. levemente turvas

Tabela C.5.

Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,5N$   
 Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{V,in}^a$ (mgV/l)	$pH_{in}$	$E_{,in}^a$ (mv)	$E_{,f}^a$ (mv)	$C_V^0$ (mgV/l)	$C_V^a$ (mgV/l)	$P^0$ (%)	$\alpha_{a,V}^0$	obs.
5V. 1	50,0	0,5	760	740	54,6	32,5	35,0	1,7	2a. F.O. F.A. e F.O. leve- mente turvas
5V. 2	100	0,5	760	750	112	64,4	35,6	1,7	2a. F.O. F.A. e F.O. leve- mente turvas
5V. 3	200	0,5	760	740	217	131	34,5	1,6	2a. F.O. F.A. e F.O. leve- mente turvas

Tabela C.6

Dados de Equilíbrio na Extração do Vanádio  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Fase Aquosa:  $C_{H_2SO_4}^a = 0,75N$   
 Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{V,in}^a$ (mgV/l)	$pH_{in}$	$E_{,in}^a$ (mv)	$E_{,f}^a$ (mv)	$C_V^0$ (mgV/l)	$C_V^a$ (mgV/l)	$P^0$ (%)	$\alpha_{a,V}^0$	obs.
6V. 1	10,0	—	770	760	13,1	5,8	42,0	2,3	2a. F.O. F.A. levemente turva
6V. 2	50,0	—	770	720	48,1	34,6	30,8	1,4	2a. F.O. F.A. levemente turva
6V. 3	100	—	790	730	88,4	71,7	28,3	1,2	2a. F.O. F.A. levemente turva
6V. 4	200	—	795	745	193	138	31,0	1,4	2a. F.O. F.A. levemente turva

**Tabela C.7.**

Condições de Formação da 2a. Fase Orgânica

Temperatura: 30°C

$C_{V,in}^a$ (mgV/ℓ)	$C_{H_2SO_4}^a$ (N)	$R_a^o$ (v/v)	$C_A^o$ (v%)	$C_{V,in}^a$ (mgV/ℓ)	$C_{H_2SO_4}^a$ (N)	$R_a^o$ (v/v)	$C_A^o$ (v%)
10,0	0,25	0,32	7,5	40,0	0,25	0,32	5
50,0	0,25	0,32	7,5	40,0	0,25	0,32	10
100	0,25	0,32	7,5	10,0	0,18	0,32	7,5
200	0,25	0,32	7,5	20,0	0,19	0,32	7,5
10,0	0,50	0,32	7,5	30,0	0,20	0,32	7,5
50,0	0,50	0,32	7,5	50,0	0,20	0,32	7,5
100	0,50	0,32	7,5	50,0	0,1	0,32	7,5
200	0,50	0,32	7,5	70,0	0,23	0,32	7,5
10,0	0,75	0,32	7,5	80,0	0,24	0,32	7,5
50,0	0,75	0,32	7,5	40,0	0,25	0,1	7,5
100	0,75	0,32	7,5	40,0	0,25	0,6	7,5
200	0,75	0,32	7,5	40,0	0,25	1,0	7,5

Tabela C.8.

Coeficientes de Distribuição do Vanádio em Função da Concentração de Alamina 336  
na Fase Orgânica.  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$   $R_a^o = 0,32$   
Temperatura  $30^\circ C$

Exp	$C_{V,in}^a$ (mgV/ℓ)	$C_A^o$ (v%)	$E_{,in}^a$ (mv)	$E_{,f}^a$ (mv)	$C_V^o$ (mgV/ℓ)	$C_V^a$ (mgV/ℓ)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,V}^o$	obs
1VA 1	40,0	1	750	680	5,31	38,3	4,3	0,14	—
1VA 2	40,0	5	750	680	26,2	31,6	21,0	0,83	2a. F.O. F.A. levemente turva
1VA 3	40,0	10	750	700	50,6	23,8	40,5	2,1	2a. F.O. F.A levemente turva

Tabela C.9.

Coeficientes de Distribuição do Vanádio em Função da Relação Volumétrica entre  
as Fases.  $C_{H_2SO_4}^a = 0,25N$ .  $C_a^o = 7,5$  v%  
Temperatura:  $30^\circ C$

Exp	$C_{V,in}^a$ (mgV/ℓ)	$R_a^o$ (v/v)	$E_{,in}^a$ (mv)	$E_{,f}^a$ (mv)	$C_V^o$ (mgV/ℓ)	$C_V^a$ (mgV/ℓ)	$P^o$ (%)	$\alpha_{a,V}^o$	obs	obs.
1VR 1	40,0	0,1	750	695	11,1	38,9	2,8	0,28	2a. F.O.	
1VR 2	40,0	0,32	750	670	51,5	23,5	41,3	2,2	2a. F.O.	
1VR 3	40,0	0,60	750	670	43,1	14,1	64,8	3,1	2a. F.O.	
1VR 4	40,0	1,00	750	685	25,3	14,8	63,0	1,7	2a. F.O. emulsão de F.O. contínua estável	

## APÊNDICE D

Tabela D.1. – Dados de Equilíbrio na Extração do Ácido Sulfúrico  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Temperatura: 30°C

Tabela D.1.

Dados de Equilíbrio na Extração do Ácido Sulfúrico.  
 Fase Orgânica: 7,5 v% Alamina 336.  $R_a^0 = 0,32$   
 Temperatura: 30°C

Exp.	$C_{H_2SO_4, in}^a$ (N)	$pH_{in}$	$C_{H_2SO_4}^a$ (N)	$C_{H_2SO_4}^o$ (N)	obs.
1H. 1	0,02	2,4	0,02	–	emulsão de F.A. contínua estável
1H. 2	0,15	1,1	0,14	0,03	emulsão de F.A. contínua
1H. 3	0,25	0,9	0,21	0,06	emulsão de F.A. contínua
1H. 4	0,50	0,5	0,43	0,08	emulsão de F.A. contínua 2a. F.O.
1H. 5	0,75	–	0,69	0,14	emulsão de F.A. contínua 2a. F.O.
1H. 6	1,00	–	0,92	0,25	emulsão de F.A. contínua 2a. F.O.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Smith, E.L. e Page, J.E. "The Acid-Binding Properties of Long-Chain Aliphatic Amines", J. Soc. Chem. Ind. (London) 67, 48-51 (1948).
2. Moore F.L., "Liquid-Liquid Extraction with High-Molecular Weight Amines", USAEC Report, NAS-NS-3101 (1960).
3. Coleman C.F., Blake, C.A., Jr e Brown, K.B., "Analytical Potential of Separation by Liquid Ion Exchange", Talanta 9, 297-323 (1962).
4. Brown, K.B., Coleman, C.F., e Col., "The Use of Amines as Extractants for Uranium from Acid Sulfate Liquors: A Preliminary Report", USAEC Report, AEC-4142 (1954).
5. Crouse, D.J. e Brown, K.B., "Amine Extraction Processes for Uranium Recovery from Sulfate Liquors", USAEC Report, ORNL - 1959 (1955).
6. Coleman, C.F., Brown, K.B., Moore, L.G. e Crouse, D.J., "Solvent Extraction with Alkyl Amines", Ind. Eng. Chem 50, 1756 - 62 (1958).
7. Coleman, C.F., "Amine as Extractants - Survey of the Descriptive and Fundamental Extraction Chemistry", USAEC Report, ORNL - 3516 (1963).
8. Arnold, W.D. e Crouse, D.J., "Further Evaluation of Amines as Extractants for Uranium from Sulfate Liquors", USAEC Report, ORNL - 3030 (1961).
9. Himsworth, F.R., "Empirical Methods of Optimization", Third Congress of the European Federation of Chemical Engineering", Symposium on Progress Optimization, Londres, Junho, 1962.
10. Floh, B. e Costa, E.C., "Interpretação de Dados de Equilíbrio na Extração com Solventes", apresentado na XXII Reunião da S.B.P.C., Salvador, Bahia (julho, 1970).
11. Klima, B.B., McLeod, H.M., Jr., Ryon, A.D., Wiethaup, R.R. "Design of an Amine Extraction Demonstration Plant", USAEC Report, ORNL - 1963 (1955).
12. Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J., Ryon, A.D., "Progress Report on Raw Materials for October, 1956", USAEC Report, ORNL - 2245 (1956).
13. Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J., Ryon, A.D., "Progress Report on Raw Materials for August, 1957", USAEC Report, ORNL - 2399 (1957).
14. Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J., Ryon, A.D., "Progress Report on Raw Materials for September, 1957", USAEC Report, ORNL - 2443 (1957).
15. Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J., Ryon, A.D., "Progress Report on Raw Materials for November, 1957", USAEC Report, ORNL - 2466 (1957).
16. Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J., Blake, C.A. e Ryon, A.D., "Solvent Extraction Processing of Uranium and Thorium Ores", Proc. 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genebra 3, 472-487 (1958).
17. Bellingham, A. e Simard, R., "Solvent Extraction Studies on Uranium Bearing Solutions", USAEC Report, NP-6190 (1956).
18. Galkin, N.P., Sudarikov, B.N., Varyatin, U.D., Shiskov, Yu.D., Maierov, A.A., "Technology of Uranium", Report AEC - TR - 6638 (1964).

19. Allen, K.A., "The Equilibria between Tri-n-octylamine and Sulfuric Acid", J. Phys. Chem. 60, 239 (1956).
20. Allen, K.A., "The Equilibria between Di-n-decylamine and Sulfuric Acid", J. Phys. Chem. 60, 943 (1956).
21. Allen, K.A., "Aggregation of Some of the Amine Extractants Species in Benzene", J. Phys. Chem. 62, 1119 (1958).
22. Allen, K.A., "The Uranyl Sulfate Complexes from Tri-n-octylamine Extraction Equilibria", J. Phys. Chem. Soc. 80, 4133 (1958).
23. Mc Dowell, W.S. e Allen K.A., "Dipole Moments of Some Amine Extractants in Benzene", J. Phys. Chem. 63, 747 (1959).
24. Allen, K.A., "The Relative Effects of the Uranyl Sulfate Complexes on the Rate of Extraction of Uranium from Acid Aqueous Sulfate Solution", J. Phys. Chem. 64, 667 (1960).
25. Allen, K.S. e Mc Dowell, W.J., "Anomalous Solvent Extraction Equilibria due to Violence of Agitation", J. Phys. Chem. 64, 887 (1960).
26. Pascal, P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 1960, Tomo 15.
27. Pascal, P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie, Éditeurs, Paris, Tomo 12.
28. Pascal, P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 1960, Tomo 14.
29. Box, G.E.P. e Wilson, K.B., "On the Experimental Attainment of Optimum Conditions", J. Roy. Stat. Soc., B, 13, (1951).
30. Hunter, J.S., "Some Applications of Statistics to Experimentation", Chem. Eng. Prog. Symposium Series 56, 31 (1960).
31. Davies, O.L., Ed., "The Design and Analysis of Industrial Experiments", Oliver and Boyd, Londres, 1956, pg. 495.
32. Blakemore, W.J. e Davies, S.H., Ed., "Optimization Techniques", Chem. Eng. Prog. Symposium Series 60, 50 (1964).
33. Charlot, G., "Les Méthodes de la Chimie Analytique", Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 1966.
34. Bril, K., Federgrün, L. e col. "Métodos Analíticos para o Controle do Processamento Químico de Urânio e Tório", Laboratório de Pesquisas da Orquima S/A, São Paulo, 1961.

