

BR8714066

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES INIS-BR--571
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO PARA A EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM
ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL

Ângela Cristina Ribeiro Nogueira

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre na Área de Concentração em
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

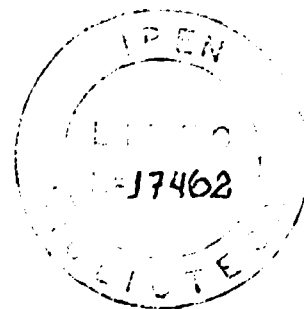
SÃO PAULO
1984

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO PARA A EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM
ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL

Ângela Cristina Ribeiro Nogueira

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".



Orientador: Dr. Alcídio Abrão

SÃO PAULO
1984

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

As

João Luis

As

teus pais e irmãos

A G R A D E C I M E N T O S

- . *A Deus.*
- . *Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e, em particular ao Departamento de Engenharia Química, pela oportunidade concedida de realizar esta dissertação de mestrado.*
- . *O meu profundo reconhecimento:*
- . *Ao Dr. Alcidio Abrão, Chefe do Departamento de Engenharia Química, pelos esclarecimentos, ensinamentos e orientação recebida.*
- . *À M.Sc. Felicitas Martha Wirkner, responsável pelo " Projeto de Recuperação de Urânio de Soluções Fosfatadas ", pela amizade, apoio e pela valiosa colaboração e carinho dedicado durante toda a execução deste trabalho.*
- . *À minha família e em especial à Aparecida de Paula Henrique, pelas orações e estímulo, e Luiz Antonio do Valle Nogueira pela ajuda paciente e prestimosa.*
- . *À M.Sc. Júlia Satie Morita Nobre, pela amizade, sugestões e interesse demonstrado em todas circunstâncias.*
- . *À Cristina Sisti, pela colaboração analítica.*
- . *À Dra. Luámila Federgrün, Dra. Laura Tognoli Atalla e Dra. Maria José Coutinho Nastasi pelos esclarecimentos.*
- . *Aos meus amigos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo carinho com que incentivaram e contribuíram na elaboração desta dissertação.*
- . *A todos aqueles que de uma forma ou de outra participaram e acreditaram na realização deste trabalho.*

SUMÁRIO

	pág.
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
OBJETIVO.....	iii
I- INTRODUÇÃO.....	1
II: CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	05
II.1 - Minerais Fosfatados como Fontes de Urânio.....	05
II.1.1. Origem e Depósitos.....	07
II.1.2. Reservas.....	09
II.1.3. Fontes Potenciais de Urânio.....	11
II.1.4. Aproveitamento de Urânio de Minerais Fosfatados.....	12
II.2. Processos de Produção e Recuperação de Urânio do Ácido Fosfórico Comercial.....	13
II.2.1. Produção de Ácido Fosfórico.....	13
II.2.2. Recuperação de Urânio do Ácido Fosfórico CO.....	19

	pág.
II.3 - Tecnologia da Extração com Solventes.....	29
II.3.1. Definição de Alguns Termos Utiliza <u>dos</u> no Sistema de Extração.....	29
II.3.2. Equipamentos Usados para Extração com Solventes - Misturador-Decanta <u>do</u>	30
II.3.3. Agentes Extratores.....	32
 III- PARTE EXPERIMENTAL.....	 40
III.1. Equipamentos e Instrumentos.....	40
III.2. Materiais.....	46
III.2.1. Reagentes e Produtos Químicos....	46
III.2.2. Fase Aquosa.....	47
III.2.3. Fase Orgânica.....	49
III.2.4. Diluentes.....	49
III.2.5. Padrão de Urânio.....	52
III.3. Métodos Analíticos.....	53
III.3.1. Método Espectofotométrico de De <u>ter</u> minação de Urânio com Arsenazo III.....	53
III.3.2. Método de Determinação de Urânio por polarografia de gota pendente.	56
III.3.3. Método para a Determinação de Urâ <u>n</u> io na Fase Orgânica de Extração do Urânio em Ácido Fosfórico Comer <u>ci</u> al.....	57

	pág.
III.4. Montagem do Sistema de Extração.....	59
III.4.1. Arranjos Experimentais para a Extração em Batelada em Pseudo - Contra-Corrente.....	59
III.4.2. Arranjo Experimental para a Ex tração Contínua.....	64
III.5. Procedimento Experimental para a Extração de Urânio em Ácido Fosfórico.....	67
III.5.1. Definição do Sistema Extrator...	67
III.5.2. Oxidação de Urânio.....	68
III.5.3. Estudo da Extração de Urânio em Batelada.....	69
III.5.4. Cálculo do Número de Estágios de Extração.....	71
III.5.5. Extração Contínua.....	75
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
IV.1. Definição do Sistema Extrator.....	77
IV.1.1. Escolha do Agente Extrator.....	77
IV.1.2. Estudo do Efeito Sinérgico.....	78
IV.1.3. Escolha da Concentração de D2EHPA	81
IV.1.4. Escolha do Diluente.....	85
IV.2. Oxidação do Urânio.....	87

	pág.
IV.3. Estudo da Extração de Urânio.....	88
IV.3.1. Extração de Urânio em Pseudo-Contra-Corrente realizada nas condições descritas pela literatura.....	88
IV.3.2. Determinação do Número de Estágio de Extração.....	93
IV.3.3. Estudo da Influência da Temperatura sobre o Coeficiente de Extração....	96
IV.3.4. Determinação da Relação FO/FA.....	97
IV.3.5. Determinação do Tempo de Equilíbrio.	100
IV.3.6. Variação dos Volumes das FO e FA após o Contacto.....	103
IV.3.7. Estimativa do Número de Estágios Ideais para a Extração em Pseudo-Contra-Corrente nas condições otimizadas.....	103
IV.3.8. Extração em Pseudo-Contra-Corrente nas Condições Otimizadas.....	105
IV.3.9. Número de Estágios Ideais pelo Diagrama de McCabe-Thiele.....	107
IV.4. Extração Contínua em Contra-Corrente nas Condições Otimizadas.....	110
V - CONCLUSÃO.....	116
VI - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

TABELAS

	pág.
I.I. Comparação das Técnicas Existentes para a Recuperação de Urânio do Ácido Fosfórico..	04
II.I. Composição das Rochas Fosfatadas de Diver- sos Países.....	06
II.1.2.1. Reservas Brasileiras de Rochas Fosfatadas.....	10
II.1.2.2. Reservas Mundiais de Minerais ' Fosfatados em 1000 Ton.....	11
II.1.3. Fontes Potenciais de Urânio.....	12
II.1.4. Processamento, Produtos e Sub- produtos das Rochas Fosfatadas..	14
II.2.1.1. Composição do H_3PO_4 antes e de- pois de sua concentração.....	17
II.2.1.2. Produtores de Ácido Fosfórico no Brasil.....	19
II.2.2.1. Comparação dos Processos Usuais para a Recuperação de Urânio em Ácido Fosfórico.....	26

II.2.2.2. Instalações em Escala Industrial e Piloto para a Recuperação de Urânio em Ácido Fosfórico.....	27
II.3.3.1. Propriedades Físicas e Química do Ácido Di-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA).....	33
II.3.3.2. Algumas Propriedades Físicas e Químicas do Óxido de Trioctil-Fosfina (TOPO).....	37
III.2.2.1. Composição Média dos Constituintes presentes na Amostra do Ácido Fosfórico Comercial (H_3PO_4 6M).	47
III.2.2.2. Resultados das Análises de Urânio (VI), P_2O_5 e Densidade nas Amostras de Ácido Fosfórico Proveniente da Arafertil, MG.....	48
III.2.2.3. Resultado das Análises de Urânio nas Amostras de Apatita.....	49
III.2.4.1. Propriedades do Varsol.....	50
III.2.4.2. Análise Típica do Solbrax.....	51
III.2.4.3. Propriedades do Querosene.....	52

	pág.
IV.1.2. Estudo do Efeito Sinérgico do Óxido de Triocetil-Fosfina na Extração de Urânio em Ácido Fosfórico.....	79
IV.1.3. Efeito da Concentração de D2EHPA na Extração de Urânio.....	82
IV.1.4. Comparação da Eficiência dos Di <u>l</u> uentes na Extração de Urânio.....	86
IV.2. Concentrações de NaClO ₃ Adicio <u>n</u> adas e U(VI) Determinadas Nas Amos <u>t</u> ras Oxidadas de H ₃ PO ₄ Comercial... ..	88
IV.3.1. Valores de Equilí <u>b</u> rio, por Está <u>g</u> io, da Extração em Pseudo-Contra-Corren <u>t</u> e Realizada nas Condições Descr <u>i</u> tas pela Literatura.....	91
IV.3.3. Influência da Temperatura Sobre o Coeficiente de Distribuição.....	96
IV.3.4. Influência da Relação de Fases na Extração de Urânio.....	99
IV.3.5. Determinação do Tempo de Equilí <u>b</u> rio de Extração do Urânio em Áci <u>d</u> o Fosfórico.....	101

pág.

IV.3.9.	Valores no Equilíbrio, por Estágio, da 2 ^a Extração em Pseudo-Contra-Corrente.	107
IV.4.1.	Resultado das Análises da Fase Aquosa da 1 ^a Operação em Regime Contínuo.....	111
IV.4.2.	Resultado das Análises da Fase Aquosa da 2 ^a Operação de Extração Contínua...	114

FIGURAS

II.2.1.	Esquema Simplificado da Fabricação de Ácido Fosfórico por Via Úmida.....	18
II.2.2.1.	Processo OPPA (processo contínuo I.M.C.).....	21
II.2.2.2.	Esquema dos Processos D2EHPA/TOPO e OPAP.....	24
II.2.2.3.	Esquema do Processo D2EHPA/TOPO para obtenção de Concentrado de Urânio....	28

	pág.
III.1.3. Câmara de Extração Usada para Extrações em Batelada.....	41
III.1.4.1. Desenho de uma Unidade Misturadora-Decantadora.....	43
III.1.4.2. Misturador-Decantador, Retangular, Construído em PVC, Tipo " Pump-Mix" Usado para Extrações Contínuas.....	44
III.3.1. Curva de Calibração para a Determinação de Urânio por Espectrofotometria de Absorção Molecular (Método do Arsenazo III).....	55
III.4.1.1. Vista da Instalação para a Extração em Batelada.....	61
III.4.1.2. Arranjo Experimental para a Extração em Pseudo-Contra-Corrente.....	62
III.4.1.3. Vista da Montagem para a Extração em Pseudo-Contra-Corrente.....	63
III.4.2.1. Arranjo Experimental da Extração Contínua de Urânio em Ácido Fosfórico Comercial.....	65
III.4.2.2. Vista da Instalação para a Extração Contínua, em Contra-Corrente, de Urânio em Ácido Fosfórico.....	66

	pág.
IV.1.2. Estudo do Efeito Sinérgico do Óxido de Triocil-Fosfina na Extração de Urânio em Ácido Fosfórico.....	80
IV.1.3. Concentração D2EHPA x Coeficiente de Distribuição (D).....	83
IV.3. Curva de Equilíbrio da Extração de Urânio do Ácido Fosfórico em Pseudo-Contra-Corrente nas Condições Descrita pela Literatura (1ª pseudo-contra-corrente).....	90
IV.3.1. Isoterma de Extração do Urânio em Ácido Fosfórico Obtida a Partir dos Dados da 1ª Extração em Pseudo-Contra-Corrente.....	92
IV.3.2. Determinação do Número de Estágios Ideais na Extração de Urânio em Pseudo-Contra-Corrente nas Condições Dadas pela Literatura (1ª pseudo-contra-corrente).	95
IV.3.3. Efeito da Temperatura sobre a Extração de Urânio em Ácido Fosfórico...	98
IV.3.5. Determinação do Tempo de Equilíbrio de Extração.....	102
IV.3.8. Curva de Equilíbrio da Extração de Urânio do Ácido Fosfórico em Pseudo-Contra-Corrente nas Condições Otimizadas (2ª pseudo-contra-corrente).....	106

IV.3.9. Determinação do número de estágios ideais na extração de urânio em pseudo-contra-corrente nas condições otimizadas (2ª pseudo-contra-corrente).....	109
IV.4.2. Curva de Equilíbrio de Extração Contínua de Urânio do Ácido Fosfórico.....	115

ESTUDO PARA A EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL

Ângela Cristina Ribeiro Nogueira

RESUMO

No Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP iniciou-se uma pesquisa para recuperar urânio, como sub-produto, a partir do ácido fosfórico comercial. No presente trabalho descreve-se uma etapa deste processo de recuperação.

Esta etapa consistiu no estudo da otimização dos parâmetros de extração de urânio, entre eles a definição do sistema extrator, oxidação do urânio, influência da temperatura, determinação da relação de fases, tempo de equilíbrio e número de estágios, tomando como base os processos de extração com ácidos dialquilfosfóricos.

Realizou-se o estudo de extração em escala de laboratório, usando câmaras de extração nos experimentos em pseudo contra-corrente e misturadores-decantadores do tipo " Pump-Mix " no processo contínuo. Usou-se como agente extrator a mistura sinérgica D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene. No processo de extração contínua realizada a 45°C obteve-se, para cinco estágios de equilíbrio, um rendimento de 96%.

STUDY FOR THE EXTRACTION OF URANIUM FROM
COMMERCIAL PHOSPHORIC ACID

Angela Cristina Ribeiro Nogueira

ABSTRACT

The process for recovering uranium from wet-process phosphoric acid production is being investigated at the Chemical Engineering Department of IPEN-CNEN/SP.

The present work describes the extraction step for which several parameters, such as choice of the extracting agent, uranium oxidation, temperature, phase volume ratio, equilibrium time and number of stages were studied.

The extracting agent was the synergic mixture constituted by 0.5M D2EHPA/0.125M TOPO in kerosene.

The uranium extraction was performed by using both batch process and continuous as well as discontinuous counter-current processes in bench scale.

An overall yield of 96% was obtained when the extraction experiment was performed at 45°C in a 5-stage continuous extraction process.

OBJETIVO

O ácido fosfórico, produto intermediário das indústrias de fertilizantes, contém urânio dissolvido em baixas, mas significativas concentrações. Afim de recuperar este elemento como sub-produto, iniciou-se no Departamento de Engenharia Química (MQ) do IPEN-CNEN/SP o estudo de um projeto básico de processo para uma unidade piloto de recuperação de urânio do ácido fosfórico comercial fabricado no país.

O trabalho aqui apresentado é uma colaboração para o desenvolvimento deste projeto e tem como objetivo principal otimizar os parâmetros de extração de urânio, utilizando como sistema extrator a mistura sinérgica D2EHPA/TOPO em um diluente alifático.

I - INTRODUÇÃO

A perspectiva de recuperação de urânio, como sub-produto, da produção de derivados fosfatados tem despertado no mundo todo um grande interesse, devido a uma notável valorização deste elemento nos últimos tempos.

Este aumento de preço do urânio no mercado mundial reavivou o interesse das indústrias de fertilizantes para a recuperação de urânio como sub-produto do ácido fosfórico ^(21,34).

O urânio se encontra em pequenas quantidades no mineral Apatita, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, que por sua vez é fonte de fósforo no mineral fosfatado ⁽⁴³⁾. Um dos processos de aproveitamento do fosfato, para ser utilizado na produção de fertilizantes, é o tratamento da rocha fosfatada com H_2SO_4 . O produto obtido é o ácido fosfórico de via úmida, que contém urânio dissolvido ⁽²¹⁾.

No Brasil a produção de ácido fosfórico em termos de P_2O_5 foi estimada em 1 227 000 toneladas por ano ⁽³⁵⁾, com um teor de urânio variando entre 80 a 200 ppm $\text{U}/\text{P}_2\text{O}_5$. Portanto, fazendo-se uma estimativa, verifica-se que poder-se-ia recuperar cerca de 150 toneladas (média de 140 ppm $\text{U}/\text{P}_2\text{O}_5$) por ano de urânio como sub-produto.

As amostras usadas durante a realização deste trabalho foram fornecidas pela indústria de fertilizantes Arafertil, de Araxá, MG, que produz cerca de 190 000 toneladas de ácido fosfórico por ano ⁽³⁵⁾. Este ácido possui uma concentração de urânio em torno de 50 mg/L. Com base nestes dados pode-se estimar um aproveitamento em torno de 28,5 toneladas de urânio por ano, somente nesta indústria.

Afim de se poder aproveitar o urânio de minerais e soluções fosfatadas, desenvolveram-se vários métodos. Estes métodos foram baseados em diversas técnicas como precipitação ^(34, 45), troca iônica ⁽³⁴⁾, extração por solvente ^(01, 34) e membrana líquida ⁽¹⁰⁾.

Publicaram-se vários trabalhos nesta área. Os primeiros estudos se iniciaram na década de 50, onde a técnica de precipitação foi a primeira de aplicação comercial. A BLACKSON CHEMICAL COMPANY, dos E.U.A., convertia o ácido fosfórico em fosfato de sódio e recuperava urânio por precipitação ⁽⁴⁵⁾.

Posteriormente, a DOW CHEMICAL COMPANY desenvolveu um processo por troca iônica, mas devido a problemas técnicos e também por não ser viavelmente econômico este foi abandonado ⁽³⁴⁾.

Estudou-se mais tarde a possibilidade de remover o urânio por extração com solvente. Esta técnica foi desenvolvida inicialmente pela DOW CHEMICAL COMPANY, que utilizou como extrator o ácido octil-pirofosfórico (OPPA).

Por meio de experimentos com diversos extratores aprimorou-se a técnica de extração em soluções fosfatadas. Dos vários sistemas experimentados os mais promissores são OPPA, D2EHPA/TOPO e OPAP^(04,20,24,25,34,40).

Uma análise sucinta das vantagens e desvantagens das técnicas de precipitação, troca iônica e extração com solventes está na tabela I.1⁽²⁰⁾.

No Brasil, dois trabalhos foram apresentados abrangendo estudos de recuperação de urânio do fosforito brasileiro, usando-se as técnicas de extração com solvente^(01,02) e de cromatografia de extração⁽³⁷⁾. Mas não se tem conhecimento, ainda, de algum trabalho publicado envolvendo métodos de aproveitamento de urânio do ácido fosfórico nacional.

Com a finalidade de desenvolver um trabalho neste sentido, iniciou-se no Departamento de Engenharia Química do IPEN um projeto para a recuperação de urânio do ácido fosfórico comercial.

Este estudo é uma adaptação do processo D2EHPA/TOPO (mistura sinérgica do ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico com o óxido de trioctil-fosfina em um diluente alifático) para obtenção de um concentrado de urânio. O processo usual D2EHPA/TOPO consiste em dois ciclos, o de concentração e o de purificação. O processo em estudo no IPEN engloba apenas o ciclo de concentração. Após a extração e lavagem faz-se a reversão e obtêm-se como produto o concentrado de urânio, que posteriormente será tratado pelos métodos de purificação já existentes no Departamento de Engenharia Química.

TABELA 1.1. - COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS EXISTENTES PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DO ÁCIDO FOSFÓRICO⁽²⁰⁾.

TÉCNICA	VANTAGEM	DESVANTAGENS	NOTAS
Precipitação	Requer uma clarificação mínima do ácido. Podem-se usar ácidos muito concentrados.	Baixo rendimento	Usado comercialmente em 1950 mas foi abandonado por não ser economicamente viável.
Extração com Solvente	Solventes bem seletivos e acessíveis.	O ácido necessita de clarificação antes da extração e de um pós-tratamento no final do processo.	Três processos diferentes em uso comercialmente. Não é usado em ácidos muito concentrados.
Troca Iônica	Não necessita de um pré-tratamento rigoroso do ácido fosfórico. Podem-se usar na alimentação ácidos de diferentes concentrações de urânio.	Resinas seletivas não acessíveis. Requer ácido para minimizar a obstrução no sistema de leito fixo.	Existem em escala piloto, mas não comercialmente. Não é economicamente viável.

INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO
 I.P.E.

O presente trabalho englobou a primeira etapa deste projeto, isto é, o estudo da extração de urânio. Este estudo consistiu em otimizar os parâmetros de extração de urânio do ácido fosfórico nacional, usando como agente extrator a mistura sinérgica D2EHPA/TOPO em um diluente alifático.

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1 - MINERAIS FOSFATADOS COMO FONTES DE URÂNIO.

Minerais fosfatados são rochas de composição química indefinida que contêm um alto teor de fósforo^(32,40).

As rochas fosfatadas podem ser aproveitadas, quer diretamente como material fertilizante, quer como insumo básico da indústria de derivados fosfatados⁽³²⁾.

Os dois principais minérios que constituem as rochas fosfatadas são a apatita e o fosforito e em menor expressão estão o alumínio-fosfato e o guano, que também são explorados como material fertilizante^(11,32).

Na tabela II.1. apresenta-se a composição de minerais fosfatados de diversos países⁽³⁷⁾.

TABELA II.1 - COMPOSIÇÃO DAS ROCHAS FOSFATADAS DE DIVERSOS PAÍSES⁽³⁷⁾
TEOR (% EM MASSA)

COMPONENTE (%)	EUA (FLÓRIDA)	MARROCOS	BU-CRAA	BRASIL	ISRAEL
P ₂ O ₅	30 - 36	33,5 - 34,7	35 - 36	22,87	27,2
Fe ₂ O ₃	0,7 - 2,6	0,9	0,15 - 0,22	4,38	0,15
Al ₂ O ₃	0,7 - 3,6	1,0	0,35 - 0,45	6,0 (semiquant)	0,3
CaO	46 - 50	50 - 52,5	50 - 51,8	31,35	52,1
MgO	-	-	-	3,67	0,3
F	2,5 - 4	4,0 - 4,2	3,5 - 4	não detectado	3,2
SiO ₂	2 - 10	2,6 - 10,8	5 - 7,8	20,7	1,5
SO ₄	0,2 - 1,5	1,0	0,8 - 1	não detectado	2,2
U ₃ O ₈ (ppm)	170 - 180	140 - 170	115 - 150	330	180
Ni	-	-	-	0,005 (semiquant)	ausente
Au	-	-	-	0,0001	ausente

(-) dados não disponíveis

II.1.1. ORIGEM E DEPÓSITOS

- APATITA -

Uma grande parte dos minerais fosfatados pertence ao grupo de apatita ($\text{Ca}_5 (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}) (\text{PO}_4)_3$). Nessa fórmula o radical $(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ pode ser constituído totalmente de flúor, de cloro ou de hidroxila ou por u'a mistura, em qualquer proporção, desses elementos^(11,32).

O radical PO_4 pode ser substituído parcialmente por pequenas quantidades de VO_4 , AsO_4 , SiO_4 e CO_3 . O cálcio também pode sofrer substituição parcial pelo magnésio, manganês, estrôncio, chumbo, sódio, urânio, césio ou ítrio⁽³²⁾.

O fosfato de origem apatítica, um composto cristalino de cálcio, forma as jazidas de origem ígnea. Nessas jazidas o mineral está dispersado em rochas do tipo carbonatílico com magnetita como impureza, ou em rochas do tipo granítico^(11,32).

A apatita contém, geralmente, uma certa quantidade de fluoreto que juntamente com o ferro, são os responsáveis pela dificuldade de sua solubilidade em água e em alguns ácidos inorgânicos⁽⁴²⁾.

Os depósitos de minerais apatíticos que tenham sofrido intemperismo químico poderão acarretar resíduos de apatita na superfície e resultando, conseqüentemente, em depósitos fosfatados como o de Jacupiranga (SP), Trauíra e Pirocaua (MA)⁽³²⁾. Os minerais contendo rochas graníticas e pegmatíticas são encontrados nas jazidas de Itambé e Itapira, Bahia⁽¹¹⁾.

Os depósitos mais importantes relacionados com intrusões alcalinas encontram-se nos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Santa Catarina^(11,32).

- FOSFORITO -

O fosforito ocorre em jazimentos sedimentares de origem marinha. Apresenta uma estrutura amorfa ou criptocristalina, característica que o torna mais suscetível ao ataque pelos ácidos no processo de solubilização^(11,32).

Proveniente deste minério é geralmente um fosfato tribásico de cálcio, contendo elevadas quantidades de carbonato de cálcio e quantidades menores de magnésio, cobre, manganês, enxofre, alumínio e traços de urânio^(11,32,40).

Possui fisicamente um aspecto granular, de consistência arenosa ou argilosa.

Os depósitos de fosforito são caracterizados pela sua grande extensão lateral e sua profundidade de varia de um a vários metros.

No Brasil, os principais depósitos de fosforito localizam-se no Nordeste e são similares aos depósitos encontrados na Flórida (EUA)^(11,37).

Puros, ambos os minérios, apatita e fosforito, apresentam um teor variando entre 18 a 42% em P_2O_5 .

- ALUMÍNIO - FOSFATO E GUANO

Além dos depósitos de apatita e fosforito considera-se também fonte de minerais fosfatados, em menor escala, os jazimentos de alumínio-fosfato e dos guano^(11,32).

Os alumínio-fosfatos são materiais de estrutura amorfa, constituídos por fosfato de alumínio hidratado e fosfato de ferro. Estes materiais se originam dos de depósitos de dejetos de aves sobre as rochas contendo feldspato, bauxitas e lateritas⁽³²⁾.

O guano, fosfato de origem orgânica, é rico em alumínio e ferro, mas geralmente apresenta um baixo teor em fósforo. Estes minerais formam depósitos pouco expressivos, apenas em algumas regiões podem ser economicamente explorados⁽³²⁾.

II.1.2. RESERVAS

De acordo com o perfil analítico dos fertilizantes fosfatados⁽³²⁾, o Brasil dispõe de uma reserva de rocha fosfatada estimada em 780 milhões de toneladas com um teor em torno de 12% em P_2O_5 .

Na Tabela II.1.2.1. apresenta-se a reserva de rochas fosfatadas no território Nacional e sua distribuição. As reservas mundiais estão na tabela II.1.2.2.

ESTADOS	MUNICÍPIO	LOCAL	TIPO DE MINÉRIO	RESERVA (TON)	TEOR (P ₂ O ₅) (%)
Santa Catarina	Anitápolis	Rio Pinheiros	Carbonatito-Apatita	-	-
São Paulo	Jacupiranga	Morro de Mina	Carbonatito-Apatita	100 000 000	5
	Jacupiranga	Areia Preta	Carbonatito-Apatita	-	-
	Registro	Mina do Serrote	Carbonatito-Apatita	10 000 000	25
	Registro	Guaviruva	Carbonatito-Apatita	8 000 000	24-36
	Iperô	Ipanema	Gumerito-Apatita	50 000 000	6,8
	Ribeira	Barra de Itapirapuã	-	-	-
	Piedade	Sarapuã	-	-	-
	Ilha de Alcatraz	-	Guano	-	-
	Ilha de Castilhos	-	Guano	20 000 000	12
Minas Gerais	Araxã	Barreiro	Carbonatito-Apatita	92 000 000	20
	Tapira	-	Carbonatito-Apatita	-	-
	-	Mata da Corda	Tufito-Apatita	-	-
	Abaeté	Cedro	Apatita (veio)	1 000 000	40
	Patos de Minas	Pirubinha	Fosforito	200 000 000	12
Rio de Janeiro	Rio de Janeiro	Ilha Caparras	Guano	10 000	5,5
	-	Ilha Ancoras	Guano	100 000	9,2
Bahia	Ipirã	Panelas	Apatita	500 000	30
	Arq. Abrolhos	-	Guano	50 000	9,2
Paraíba	Monteiro	Diversos	-	108 062	33
Pernambuco	Olinda Paulista	Diversos	Fosforito	30 000 000	22
Fernando de Noronha	-	Ilha Rata	Guano	500 000	12,5
Maranhão	Cândido Mendes	Ilha Trauíra	Bauxita fosforosa	15 500 000	26
	Godofredo Viana	Chapada Pirocaua	Bauxita fosforosa	-	-
Mato Grosso	Corumbã	Mandiorê	Guano	2 800 000	15
Goiás	Catalão-Ouvidor	Chapadão	Carbonatito-Apatita	250 000 000	5
	Catalão-Ouvidor	Catalão II	Carbonatito-Apatita	-	-
TOTAL DO BRASIL	-	-	-	780 568 062	

TABELA II.1.2.2. RESERVAS MUNDIAIS DE MINERAIS FOSFATADOS
EM 1 000 000 TON⁽³²⁾

PAIS	TONELADAS
Marrocos	21 000
Estados Unidos	13 526
URSS	7 568
Tunísia	2 000
Argélia	1 000
Brasil	750
Ilhas Oceano Pacífico e Índico	182
Egito	179
23 outros países	670
TOTAL.....	46 875

II.1.3. FONTES POTENCIAIS DE URÂNIO

São consideradas fontes potenciais de urânio as ocorrências de urânio associadas a outros elementos. A possibilidade de sua recuperação depende de vários fatores, razão pela qual os valores apresentados na Tabela II.1.3., não estão ainda incluídos nas reservas brasileiras de urânio.

Entre as várias ocorrências se destacam como fontes potenciais de urânio⁽⁴⁷⁾:

- urânio associado ao pirocloro e à apatita de Araxá, MG.
- urânio associado ao fosforito de Olinda, PE.
- urânio associado ao ouro de Jacobina, BA.
- urânio associado ao caldasito de Poços de Caldas, MG.

TABELA II.1.3. - FONTES POTENCIAIS DE URÂNIO⁽⁴⁷⁾
(TON. DE U_3O_8).

OCORRÊNCIA	URÂNIO ASSOCIADO	TEOR DE URÂNIO (%)	RESERVA ESTIMADA (ton)
Araxá, MG	Apatita	0,01	20 000
		0,01 - 0,05	100 000
Olinda, PE	Fosforito	0,02	50 000
Jacobina, BA	Ouro	0,02	-
Poços de Caldas, MG	Caldasito	0,03	300

II.1.4. APROVEITAMENTO DE URÂNIO DE MINERAIS FOSFATADOS.

Os métodos mais conhecidos para a decomposição das rochas fosfatadas dividem-se em três categorias básicas : processo de redução térmica, calcinação (desfluoração) e lixiviação ácida (acidulação), sendo o ú

timo método, geralmente, o mais utilizado^(40,43).

Na tabela II.1.4. apresentam-se resumidamente o processamento, produtos e sub-produtos da rocha fosfatada⁽⁴³⁾.

No trabalho de Almeida⁽⁰²⁾, recuperou-se urânio do fosforito brasileiro, em escala laboratório, pelo processo de extração com solvente. Partiu-se de lixívias clorídricas e extraiu-se o urânio com u'a mistura orgânica EHPA-TBP-VARSOL, obtendo um rendimento de 80% para o urânio.

Nobre⁽³⁷⁾ também recuperou urânio do fosforito do Nordeste; o processo usado foi cromatografia de extração. A partir de lixívias clorídricas recuperou-se urânio pela mistura orgânica EHPA-TBP-VARSOL no sistema U (VI) - H_3PO_4 , com um bom rendimento.

II.2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO E RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DO ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL.

II.2.1. PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

Existem dois processos para a produção de ácido fosfórico: por via úmida e por via seca.

O ácido fosfórico obtido pelo processo por via úmida é o mais correntemente empregado, apesar de conter muitas impurezas que limitam sua aplicação em diversas áreas. Para se obter um ácido de maior pureza desenvolveu-se o processo por via seca, a partir da queima direta do fósforo elementar^(35,43).

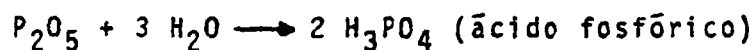
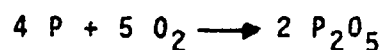
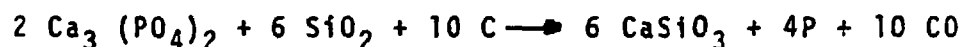
TABELA 21.1.4 - FERTILIZANTE, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA ROCHA FOSFATADA⁽¹⁾.

PROCESSO	MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES	PRODUTOS PRINCIPAIS E DERIVADOS	SUBPRODUTOS
Acidulação	Rocha fosfatada, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, amônia, cloreto de potássio.	Superfosfato, ácido fosfórico (via úmida), superfosfato triplo, fosfato monopotássico.	Compostos de flúor, vanádio, urânio (limitado).
Redução em forno elétrico.	Rocha fosfatada, fluxo silicoso, coque (para a redução), energia elétrica, água para condensação.	Fósforo, ácido fosfórico, superfosfato triplo, diversos sais de Na, K, NH ₄ e Ca; pentóxido de fósforo e haletos de fósforo.	Compostos de flúor, monóxido de carbono, escória (para uso em estradas), ferro fosforoso, vanádio.
Calcinação ou desfluoração	Rocha fosfatada silicosa, água ou vapor de água, combustível.	Fosfato desfluorado	Compostos de flúor.

- VIA SECA

O processo por via seca consiste na produção do fósforo elementar, pela redução térmica do fosfato de cálcio em forno elétrico. Este em seguida sofre oxidação e o óxido é absorvido em água, obtendo-se o ácido fosfórico.

As reações desenvolvidas no processo podem ser representadas pelas seguintes equações:



Por este processo se obtém o ácido denominado na prática de "super fosfórico", ou seja o ácido na sua forma mais concentrada, com um teor de 76% em P_2O_5 ⁽³²⁾.

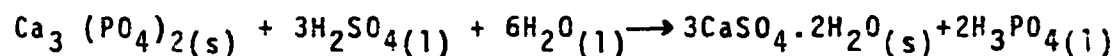
- VIA ÚMIDA

O processo por via úmida do ácido fosfórico, em geral, se realiza em grande escala. Visa, principalmente, obter um produto intermediário para a produção de fertilizantes.

Este processo engloba as seguintes etapas^(32, 35, 42):

- Digestão da rocha fosfatada com um ácido mineral.

A apatita finamente moída contendo um teor mínimo de 30% em P_2O_5 e um total de Fe_2O_3 e Al_2O_3 inferior a 3%, é atacada com ácido sulfúrico, segundo a reação:



Antes da dissolução ácida adiciona-se à apatita uma pequena quantidade de ácido fosfórico, para evitar a oclusão de partículas de rocha pelo sulfato de cálcio formado e conseqüentemente uma reação de baixo rendimento.

- Filtração da parte sólida (gesso) e separação do H_3PO_4 .

O ácido fosfórico é separado do sulfato de cálcio por filtração a vácuo; o urânio solubilizado acompanha o H_3PO_4 .

- Concentração do ácido fosfórico.

Obtém-se um ácido diluído (30% P_2O_5), o qual é concentrado até cerca de 54% em P_2O_5 , por evaporação.

A recuperação de urânio fica limitada ao processo por via úmida, porque se obtém inicialmente um ácido diluído com o qual se dará o início do processo de recuperação. No processo por via seca, além de se obter um ácido muito concentrado, o que dificulta a extração de urânio.

nio, devido a formação de complexos estáveis^(12,26), há ainda o inconveniente de uma certa quantidade de urânio permanecer na escória do forno, como silicato de urânio refratário, difícil de ser recuperado⁽³⁴⁾.

Um esquema simplificado, representando o processo de obtenção do ácido fosfórico está na fig. II.2.1.⁽³⁴⁾.

A seguir na tabela II.2.1.1. apresenta-se a composição média do ácido fosfórico, obtido pelo processo úmido, antes e após a etapa de concentração do ácido⁽³²⁾.

TABELA II.2.1.1. COMPOSIÇÃO DO H_3PO_4 ANTES E DEPOIS DE SUA CONCENTRAÇÃO⁽³²⁾.

COMPOSIÇÃO (% MASSA)	ÁCIDO NÃO CONCENTRADO (ÁCIDO FILTRADO)	ÁCIDO CONCENTRADO	
		(SEM CLARIFICAR)	(CLARIFICADO)
P_2O_5	30,2	53,5	53,8
H_3PO_4	41,7	73,9	74,3
CaO	0,1	0,6	0,1
Fe_2O_3	1,1	2,3	1,4
Al_2O_3	1,9	2,3	0,8
SO_3	3,1	3,3	2,6
F	2,0	1,4	0,5
Sólidos	-	4,0	1,9

No Brasil, a capacidade instalada para a produção de ácido fosfórico até 1981, acha-se na tabe

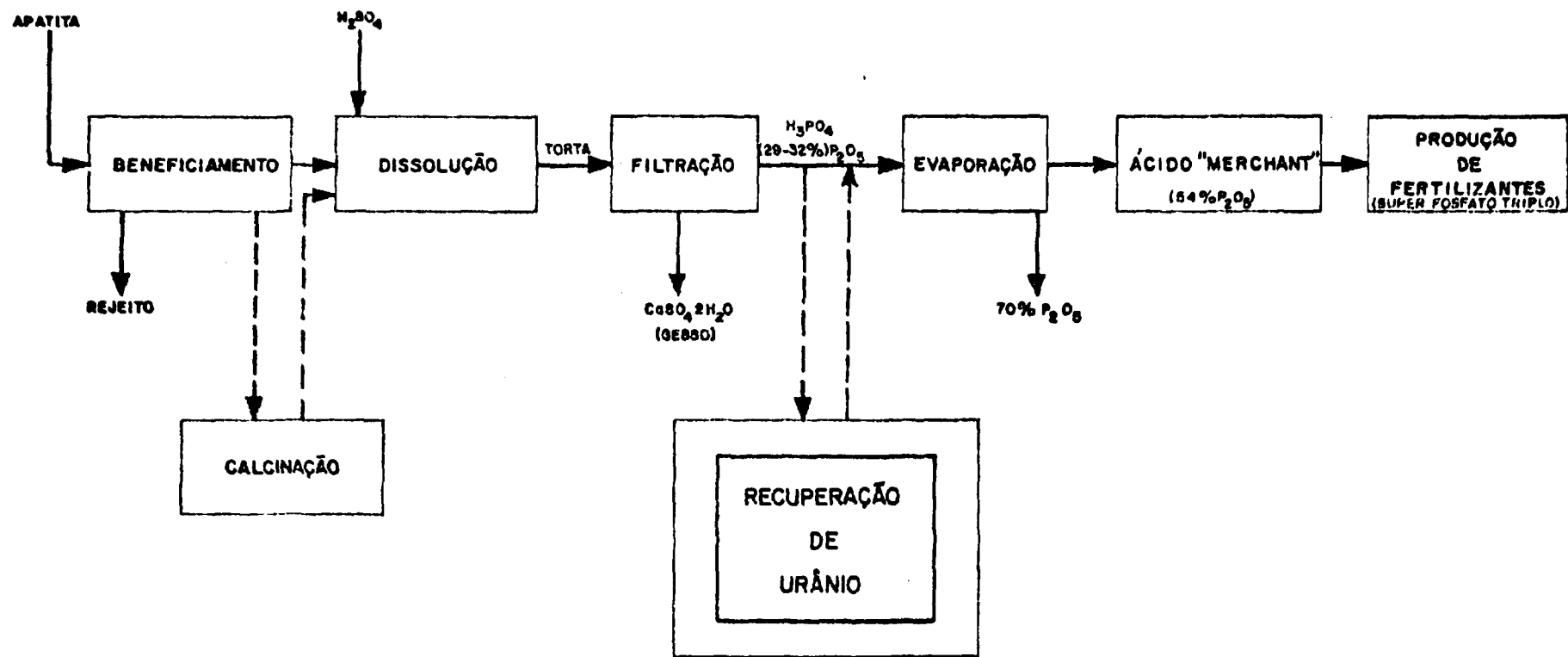


Figura 11.2.1 - Esquema simplificado da fabricação de ácido fosfórico por via úmida

1a II.2.1.2. (35).

TABELA II.2.1.2 - PRODUTORES DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO BRASIL (35).

EMPRESA	LOCALIZAÇÃO	CAPACIDADE INSTALADA (1 000 ton/a de P ₂ O ₅)
Ultrafertil	Piaçaguera-SP	72
Quimbrasil	Jacupiranga-SP	75
Copebrás	Cubatão-SP	100
Arafertil	Araxá-MG	190
Valefertil	Uberaba-MG	300
ICC	Imbituba-SC	110
ILM	Rio Grande-RS	215
Caraiba Metais	Camaçari-BA	165
TOTAL.....		1 227

II.2.2. RECUPERAÇÃO DE URÂNIO EM ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL.

Os processos mais usados para a recuperação do urânio em ácido fosfórico foram os seguintes :

- PROCESSO OPPA -

É o mais antigo dos processos de recuperação. Utiliza como agente extrator u'a mistura preparada no local, contendo pentóxido de fósforo e um álcool alquílico

(usualmente octil-, decil- ou capril-) para formar o ester correspondente^(3, 5, 14, 34, 46).

O agente extrator apresenta alto coeficiente de extração (20-40), mas é altamente instável. Extrai preferencialmente o urânio (IV). O urânio é reduzido no ácido fosfórico com ferro metálico e após a redução procede-se à extração. Lava-se o extrato orgânico com ácido sulfúrico e assim remove-se o cálcio extraído, o qual precipita como gesso. Em seguida trata-se o extrato orgânico com ácido fluorídrico para precipitar o urânio como UF_4 ^(3, 5, 31, 34).

Este processo foi usado na década de 1950 para recuperar urânio em duas indústrias de fertilizantes, mas foi abandonado devido a vários fatores, sendo citados aqui, os mais críticos^(30, 31, 34, 45):

- Difícil separação de fases e formação de emulsões que requerem o uso de centrífugas de alto custo para a separação.
- Decomposição de quantidades significativas de extrator.
- Perda de diluente.
- Extraente pouco seletivo, obtendo produto impuro. O diagrama simplificado do processo OPPA está na fig.II.2.2.1.⁽³⁴⁾.

- PROCESSO
D2EHPA TOPO^(24, 26, 27, 31, 34, 40, 45, 48)

Este processo consiste em dois ciclos de extração: o ciclo de concentração e o ciclo de purificação. Usa-se como extrator o ácido di-(2-etilhexil) - fosfórico.

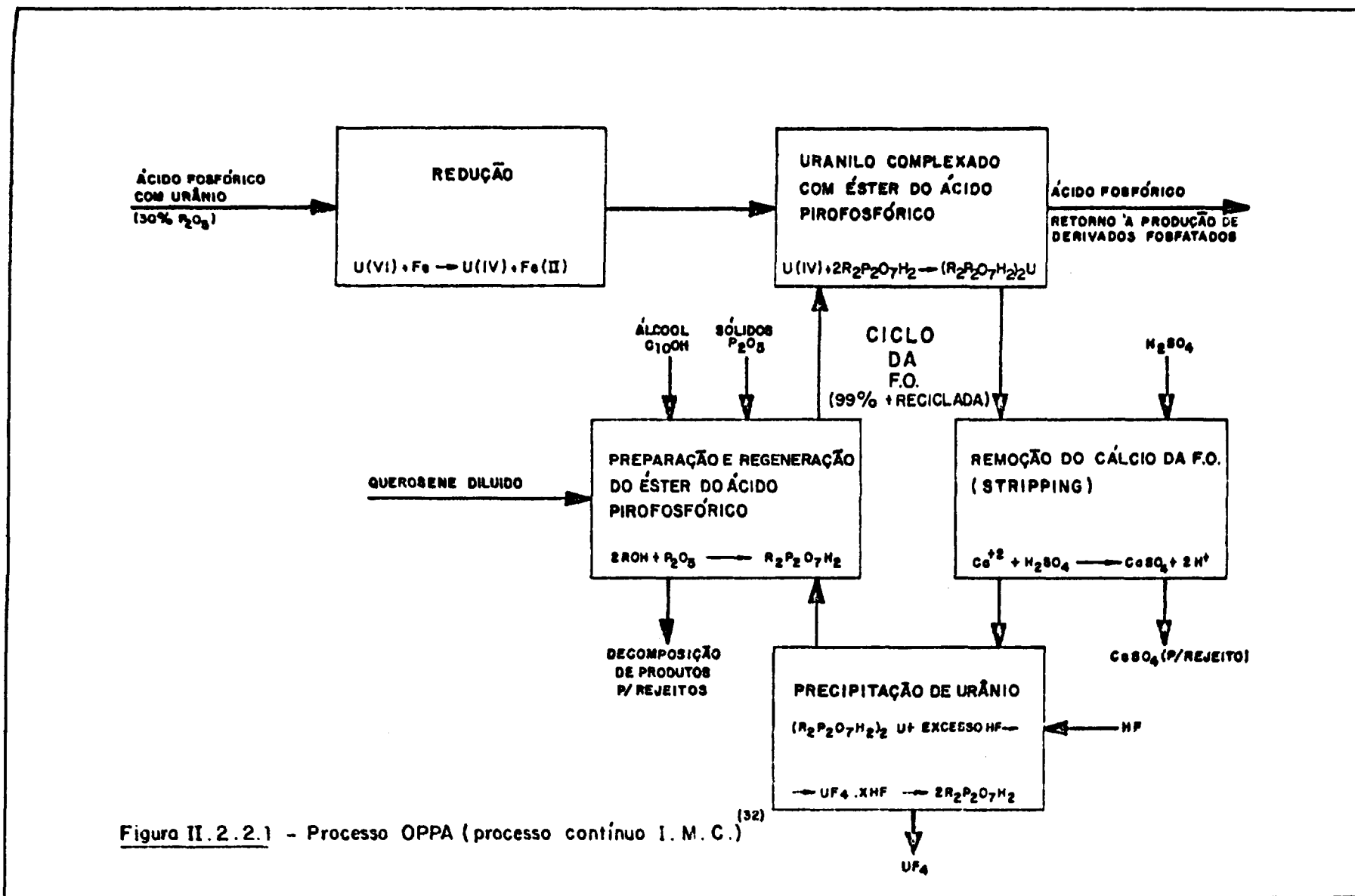


Figura II.2.2.1 - Processo OPPA (processo contínuo I. M. C.)

co (D2EHPA) em mistura com o óxido de trioctil-fosfina (TOPO) que atua como agente sinérgico. Esta mistura extrai preferencialmente o U (VI).

No 1º ciclo usa-se como agente extrator D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M e no 2º ciclo D2EHPA 0,3M-TOPO 0,075%, ambos em um diluente alifático.

Antes da extração oxida-se todo o urânio a U (VI) com NaClO_3 , H_2O_2 ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Controla-se a oxidação completa do U (VI) pela monitoração do Fe^{+2} no ácido fosfórico.

Recupera-se o urânio pelo contato do solvente carregado de urânio com ácido fosfórico 6M proveniente da própria usina. A este ácido adicionou-se previamente ferroso (Fe^{+2}) para reduzir o urânio a U (IV).

No 2º ciclo, de purificação, o urânio contido no H_3PO_4 da reversão é oxidado com NaClO_3 ou H_2O_2 e as condições de extração são ajustadas de tal forma a saturar a fase orgânica, minimizando a extração de impurezas. A fase orgânica carregada de urânio é lavada com H_2O para remover resíduos de ácido fosfórico. Em seguida faz-se a reversão com carbonato de amônio; obtém-se como produto o precipitado de tricarbonato de amônio e urânio.

O esquema do processo D2EHPA/TOPO está apresentado na Fig. 11.2.2.2.

- PROCESSO OPAP

É o processo mais recente. No ciclo de concentração usa-se como agente extrator u'a mistura comercial de ácido mono e dioctilfenil-fosfórico (MOPPA e DOPPA) em querosene^(4,16,34). O poder de extração de mistura é cerca de 15 vezes maior o de cada componente isoladamente. O OPAP extrai U (IV), que é a espécie predominante no ácido fosfórico recém produzido. Reverte-se o urânio sob a forma de U (VI) usando-se como oxidante NaClO_3 em H_3PO_4 10M da própria usina. Em seguida dilui-se o H_3PO_4 10M carregado de urânio para a concentração 6M e procede-se ao ciclo de purificação que é análogo ao do processo D2EHPA/TOPO descrito no item anterior⁽³³⁾.

O processo OPAP apresenta ainda muitos problemas como :

- (a) - Formação de emulsão que provoca perda de fase orgânica.
- (b) - Diminuição da extração de urânio por envenenamento do reagente (material envenenado ainda é desconhecido).
- (c) - Perda dos principais reagentes da mistura, pela formação de um complexo com o íon fêrrico, que cristaliza.
- (d) - Perda seletiva de MOPPA para a fase orgânica.

Na figura II.2.2.2. está o esquema do processo OPAP⁽²⁴⁾.

ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS PROCESSOS USUAIS OPPA, D2EHPA/TOPO E OPAP.

Na Tabela II.2.2.1 tem-se uma comparação dos processos usuais para a recuperação de urânio em ácido fosfórico⁽²⁰⁾.

Entre os dois processos mais atuais, D2EHPA/TOPO e OPAP, escolheu-se o processo D2EHPA/TOPO porque além de se ter um agente extrator extremamente estável, este processo é usado com sucesso para recuperação de urânio em várias usinas de ácido fosfórico em diversos países (Tabela II.2.2.2)⁽²⁰⁾.

O processo OPAP está ainda em estudo, mas é promissor, pois poderá apresentar três vantagens potenciais sobre o processo D2EHPA/TOPO^(16, 20, 34):

- OPAP é um extrator de menor custo.
- possui maior poder de extração de urânio.
- extrai o U (IV), que é o estado de oxidação predominante no ácido recém-produzido.

PROCESSO D2EHPA/TOPO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DO IPEN.

Como já se mencionou no Capítulo I, está em desenvolvimento no Departamento de Engenharia Química do IPEN um projeto para a recuperação de urânio em ácido fosfóri

TABELA 11.2.2.1. COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS USUAIS PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO EM ÁCIDO FOSFÓRICO.

MÉTODOS	VANTAGENS	DESVANTAGENS	NOTAS
Processo OPPA	<ul style="list-style-type: none"> - Reagente barato com alto poder de extração. - Requer pouca clarificação do ácido. - Extrai U(VI), portanto, não requer sua oxidação. 	<ul style="list-style-type: none"> - Extrai U(IV), portanto, requer a redução do U(VI) na alimentação. - Requer um agente de reextração forte. - Solvente instável, principalmente em presença de HF. - Difícil separação de fases. 	Instalações comerciais operam em 1950.
Processo D2EHPA / TOPO	<ul style="list-style-type: none"> - Reagente estável, com boa separação de fases. - Menor viscosidade que o OPPO e OPAP. - Extrai U (VI). - Não extrai o Vanádio. 	<ul style="list-style-type: none"> - Reagente caro com coeficiente de distribuição relativamente baixo para U (VI) em comparação ao OPPO para o U(IV). - Requer oxidação do U(IV). 	Muitas instalações operando com processo em vários países.
Processo OPAP	<ul style="list-style-type: none"> - Reagente mais barato que D2EHPA/TOPO. - Alto coeficiente de distribuição para U (IV). - Mais estável que o OPPO. - Aplicável em ácidos concentrados. - Extrai U (IV). 	<ul style="list-style-type: none"> - Sofre hidrólise e solubiliza o MOPPA. - Separação de fases ruim. - Alta viscosidade e a perda pode ser relativamente alta devido a formação de emulsão. - Extrai Fe^{3+}, que pode levar à perda de reagente. - Requer H_3PO_4 concentrado para a reversão. - Reagente instável sujeito a envenenamento. 	Uma única instalação em operação atualmente.

PAISES	COMPANHIA	CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO (ton.).	PRODUÇÃO DE URÂNIO (ton/a)	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO (mg/L)	SISTEMA USADO	DATA DE INÍCIO DE OPERAÇÃO.	NOTAS
U S A e CANADÁ	Gardiner Inc. (USA). associada a Uginé Pechiney Kuhlman (França).	500 000	193-204	140-149	OPPA Obtendo UF ₄ como "concentrado".	Em operação desde 1979.	Rocha não calcinada. Ácido clarificado. Misturadores-decantadores
	Freeport Uranium Recovery Co.	750 000	265	129	D2EHPA/TOPO	Em operação desde 1978.	Rocha não calcinada. Ácido clarificado. Misturadores-decantadores
	Wyoming Minerals Co.	500 000	154-164	112-119	D2EHPA/TOPO	Em operação desde 1978.	Rocha não calcinada. Ácido Clarificado. Misturadores-decantadores,
	Exxon Research and Engineering Co.	-	-	-	Membrana líquida D2EHPA/TOPO	Entrou em operação em 1979.	Estudo em escala piloto da EXXON.
	International Minerals and Chemicals Co (IMC).	1315 000	480	133	D2EHPA/TOPO	Entrou em operação 1980/1981.	Rocha calcinada; Ácido Clarificado; Carvão ativo para remover matéria orgânica; Misturadores-decantadores circulares.
BELGICA	Society de Prayon Metalurgie Hoboken Over Peet (IMC)	140 000	40	104	D2EHPA/TOPO	Entrou em operação em 1980.	2 ciclos
FRANÇA	Rhone Poulenc.	300 000	-	130	D2EHPA/TOPO	Escala Piloto (1979)	Capacidade da piloto 1 m ³ /h. Misturadores-decantadores e colunas foram examinados. Escala industrial, sendo aguardada.
ESPAÑA	Junta de Energia Nuclear (JEN)	-	100	120-140	D2EHPA/TOPO	Escala industrial projetada para 1981.	Operação na planta piloto 7 m ³ /d.
ISRAEL	Israeli Atomic Energy Comission	-	-	-	OPAP	120 L/h planta piloto (1979). Escala Industrial em projeto	Ácido dihidratado e clarificado por floculação. Misturadores-decantadores gravitacionais. Rocha tratada com HCl.

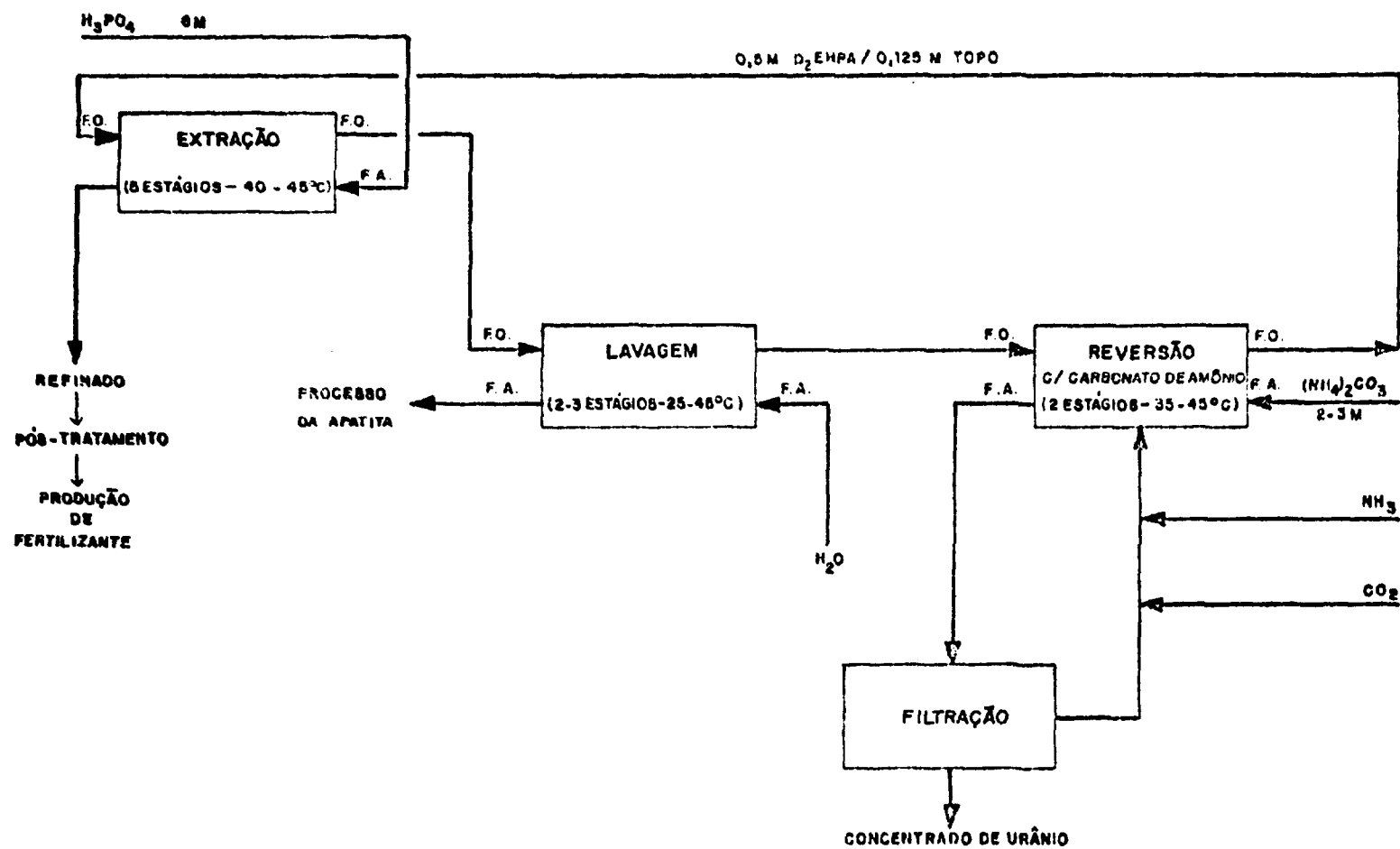


Figura II 2.2.3 - Esquema do processo $D_2EHPA/TOPO$ para obtenção de concentrado de urânio

co comercial uma adaptação do processo D2EHPA/TOPO. O esquema simplificado deste processo apresenta-se na fig. II.2.2.3.

II.3. TECNOLOGIA DA EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

A tecnologia de extração com solventes é uma técnica desenvolvida e utilizada mundialmente. Dentre as várias vantagens que esta técnica apresenta tem-se : o baixo custo energético envolvido, operação relativamente simples e facilidade de " scale-up ", isto é, a partir de dados otimizados em laboratório projetar uma instalação industrial.

II.3.1. DEFINIÇÃO DE ALGUNS TERMOS UTILIZADOS NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO.

Para se fazer uma avaliação prática de um sistema de extração emprega-se o coeficiente de distribuição, D. Define-se este coeficiente como a distribuição total ou estequiométrica do soluto entre as fases orgânica (FO) e aquosa (FA).

$$D = \frac{\text{Concentração total do soluto na FO}}{\text{Concentração total do soluto na FA}}$$

Uma outra grandeza prática, muito importante, para a medida de distribuição do soluto num sistema de extração é a porcentagem de extração (%E). É a quantidade total do soluto, expressa em %, que se encontra na fase org

gânica após a extração.

$$\%E = \frac{\text{Massa de soluto na FO} \times 100}{\text{Massa de soluto inicialmente presente na FA}}$$

Relaciona-se com D pela seguinte expressão :

$$\%E = \frac{100 D}{D + (VA/VO)}$$

onde :

VA = Volume da FA

VO = Volume da FO

No caso particular de VA = VO ,

tem-se :

$$\%E = \frac{100 D}{D + 1}$$

II.3.2. EQUIPAMENTOS USADOS PARA EXTRAÇÃO COM SOLVENTES - MISTURADOR-DECANTADOR.

Nos processos de recuperação de urânio em ácido fosfórico a técnica mais utilizada, como se mencionou anteriormente, é a extração com solventes. Os equipamentos utilizados em tal técnica e sua escolha para um dado processo é um fator de suma importância.

Basicamente são três os tipos de contactores utilizados na área nuclear: colunas pulsadas, misturadores-decantadores e centrífugas.

No desenvolvimento deste trabalho a escolha do equipamento deu-se com base na literatura e também levando em conta que para estudos de extração contínua os misturadores-decantadores apresentam maior soma de características desejáveis, ou seja^(17,41):

- todos os estágios podem funcionar com a mesma velocidade nos agitadores, implicando em simplicidade de operação.
- facilidade de se coletar amostras durante o processo.
- possibilidade de se interromper a operação, sem afetar o equilíbrio termodinâmico do sistema de extração, sendo esta sua principal característica sobre os demais contactores.

Um arranjo experimental deste equipamento constitui-se de uma bateria de vários estágios, podendo ser um arranjo horizontal ou vertical (cascata)^(17,41).

Nos dois tipos de arranjos, horizontal e vertical, cada estágio compreende uma câmara de mistura e uma câmara de separação de fases. Os misturadores-decantadores são colocados de forma alternada emparelhando-se uma câmara de mistura entre duas câmaras de separação de fases. Em ambos arranjos a alimentação das fases, orgânica e aquosa, se dá na câmara de mistura.

O arranjo horizontal é constituído de uma bateria de misturadores-decantadores, geralmente do tipo " Pump-Mix ". A agitação na câmara de mistura é mecânica por meio de motores e o escoamento das fases de um estágio para o outro se dá pelo bombeamento induzido pelas pás do agitador⁽¹⁷⁾.

No arranjo vertical tem-se agitação na câmara de mistura por meio de motor ou ar comprimido e na câmara de separação de fases o escoamento das fases, leve e pesada, para o estágio adjacente, ocorre por gravidade e por bombeamento a ar, respectivamente^(17,41).

II.3.3. AGENTES EXTRATORES

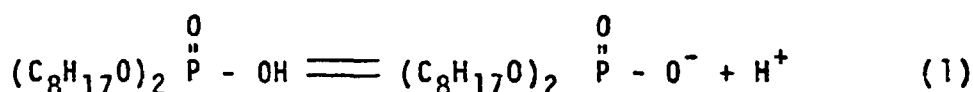
II.3.3.1.- ÁCIDO DI-(2-ETILHEXIL)-FOSFÓRICO-(D2EHPA).

O ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico, comumente representado por D2EHPA, é um agente extrator usado comercialmente para a recuperação de muitos metais, entre eles o urânio.

O D2EHPA sozinho ou em mistura com outros extratores, como o óxido de trioctil-fosfina (TOPO), tem sido muito utilizado na extração de actinídeos, lantanídeos e metais de transição⁽¹⁹⁾.

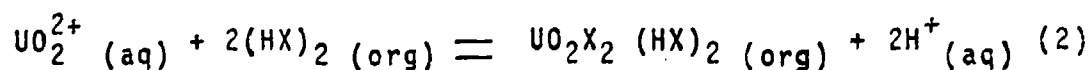
- MECANISMO DE EXTRAÇÃO

O mecanismo de extração do ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico tem sido muito estudado. O D2EHPA como um ácido extrator tem a facilidade de se desprotonar e formar um ânion como mostra a reação abaixo⁽¹⁸⁾:

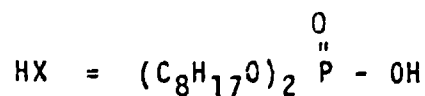


O ânion é hidrófobo e forma um quelato com o cátion da fase aquosa, arrastando-o para a fase orgânica.

Bunus e Col⁽¹²⁾ apresentaram em seu trabalho o gráfico $\log D \times \log (D2EHPA)$, na ausência de TOPO, de onde se obteve uma linha reta com inclinação +2. Concluíram, então, que no caso particular da extração do U(VI) usando apenas D2EHPA em meio fosfórico, o coeficiente de distribuição do U(VI) aumenta linearmente com a concentração de D2EHPA e que a extração se expressa segundo a equação:



onde :



Verifica-se, portanto, pela reação (2), que para cada íon urânio extraído tem-se um complexo formado com duas moléculas do agente extrator HX e um deslocamento de dois íons de hidrogênio.

A constante de equilíbrio da reação (2) é dada pela seguinte relação :

$$K_{ex} = \frac{[UO_2X_2 (HX)_2] [H^+]^2}{[UO_2^{2+}] [HX]^2} = D \frac{[H^+]^2}{[HX]^2}$$

tem-se então :

$$D = K_{ex} \frac{[HX]^2}{[H^+]^2}$$

e

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log [HX] - 2 \log [H^+] \quad (3)$$

De onde se conclui que o coeficiente de distribuição possui uma dependência de potência 2 sobre a concentração do agente extrator (HX) e a mesma dependência, inversamente proporcional, à concentração do íon hidrogênio, ou seja, a formação do complexo D2EHPA : UO_2 é favorecida pelo decréscimo da $[H^+]$.

Deve-se considerar também o fato do D2EHPA, como a maioria dos agentes extratores, ser dissolvido em um diluente orgânico, sendo o querosene o mais comumente usado. O diluente escolhido deve conter baixa concentração de aromáticos (se possível <5%) para se minimizar a formação de emulsões⁽¹⁸⁾.

II.3.3.2. OXIDO DE TRIOCTIL-FOSFINA (TOPO)

O óxido de trioctil-fosfina, geralmente representado por TOPO, é um agente extrator utilizado comercialmente.

De acordo com os experimentos realizados por Blake e col.⁽⁸⁾, o óxido de trioctil-fosfina é bastante resistente à oxidação, redução e hidrólise. Embora verificando que este óxido sofre degradação quando submetido ao tratamento com agentes oxidantes fortes, tal degradação não impõe limitação alguma importante sobre a vida útil do reagente e da sua utilização no processo de extração.

O TOPO faz parte da família dos compostos organofosforados e possui uma estrutura química estável.

O óxido de trioctil-fosfina em mistura com o ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico em meio fosfórico, atua como agente sinérgico na extração do urânio. O mecanismo desta extração está descrito no ítem II.3.3.3.

Algumas propriedades típicas do TOPO estão na Tabela II.3.3.2.⁽⁸⁾.

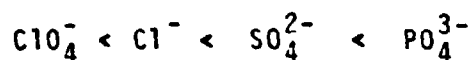
TABELA II.3.3.2. ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO ÓXIDO DE TRIOCTIL-FOSFINA (TOPO)⁽⁸⁾.

PROPRIEDADES TÍPICAS	
Massa molecular teórica	387
Aparência	Cristais brancos
Ponto de Ebulição (°C)	180-185
Ponto de fusão (°C)	51-52
Densidade g/cm ³ a 30°C	0,880
Índice de refração a 25°C	$\alpha = 1,500$ $\gamma = 1,532$
Fósforo (% em massa) (teórica)	8,01
Ácido dialquilfosfínico (%)	0,1

II.3.3.3. EFEITO SINÉRGICO

Pelos estudos desenvolvidos por Hurst e Col.⁽²⁷⁾ sabe-se que o D2EHPA em querosene é um agente extrator efetivo para actinídeos em sistemas nítrico, clo_rídrico e sulfúrico.

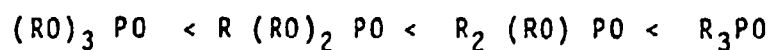
A extração do urânio depende da estabilidade do complexo formado por este elemento com os ânions da fase aquosa. O aumento da estabilidade deste complexo segue a seguinte ordem :



Portanto, a extração do urânio em soluções fosfatadas presume-se não ser muito boa seja qual for o agente extrator usado.

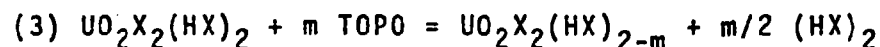
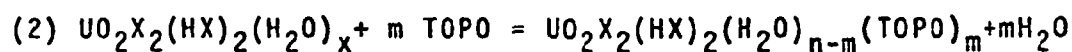
Segundo os estudos realizados por Bunus e Col.⁽¹²⁾ as espécies formadas na fase aquosa são dependentes da concentração do H_3PO_4 , existindo espécies carregadas e não carregadas, tais como $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Verificaram em seguida a influência da concentração deste ácido sobre o coeficiente de distribuição (D) e concluíram que D decresce com o aumento da concentração do H_3PO_4 .

Vários autores^(9, 12, 26) observaram que a adição de um éter fosforado neutro ao D2EHPA aumenta o poder de extração e que este efeito sinérgico obedece a seguinte seqüência:



Concluíram^(9, 12, 26) ser o óxido de trioctil-fosfina (TOPO) o mais indicado para atuar como agente sinérgico junto ao D2EHPA na extração do urânio em soluções fosfatadas.

Bunus e col.⁽¹²⁾ realizaram vários experimentos com a mistura sinérgica D2EHPA/TOPO e propuseram os seguintes mecanismos para explicar o aumento dos coeficientes de distribuição:



Verificaram que os valores de \bar{m} , para concentrações constantes de HX, foram $m = 1$ entre 0,01 - 0,1M de TOPO e $m < 1$ para concentrações entre 0,1 - 1,0M de TOPO.

Outro estudo realizado por estes pesquisadores⁽¹²⁾ foi a extração de urânio com D2HPA/TOPO em meio fosfórico na presença de Fe(II), que reduz U(VI) a U(IV). Verificaram que quando tem-se U(IV) em solução não se observa o efeito sinérgico, o que é justificável, uma vez que os complexos formados com o U(IV) e o fosfato são coordenadamente saturados.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS

III.1.1. ESPECTROFOTÔMETRO

Para as medidas de absorvância usou-se um espectrofotômetro de feixe duplo, modelo UV-VIS356, Marca HITACHI PERKIN-ELMER, Japão*.

III.1.2. PHMETRO

Mediram-se os valores de pH em pHmetro, Marca METROHM, Modelo E-512, com escala única de 0 a 14.

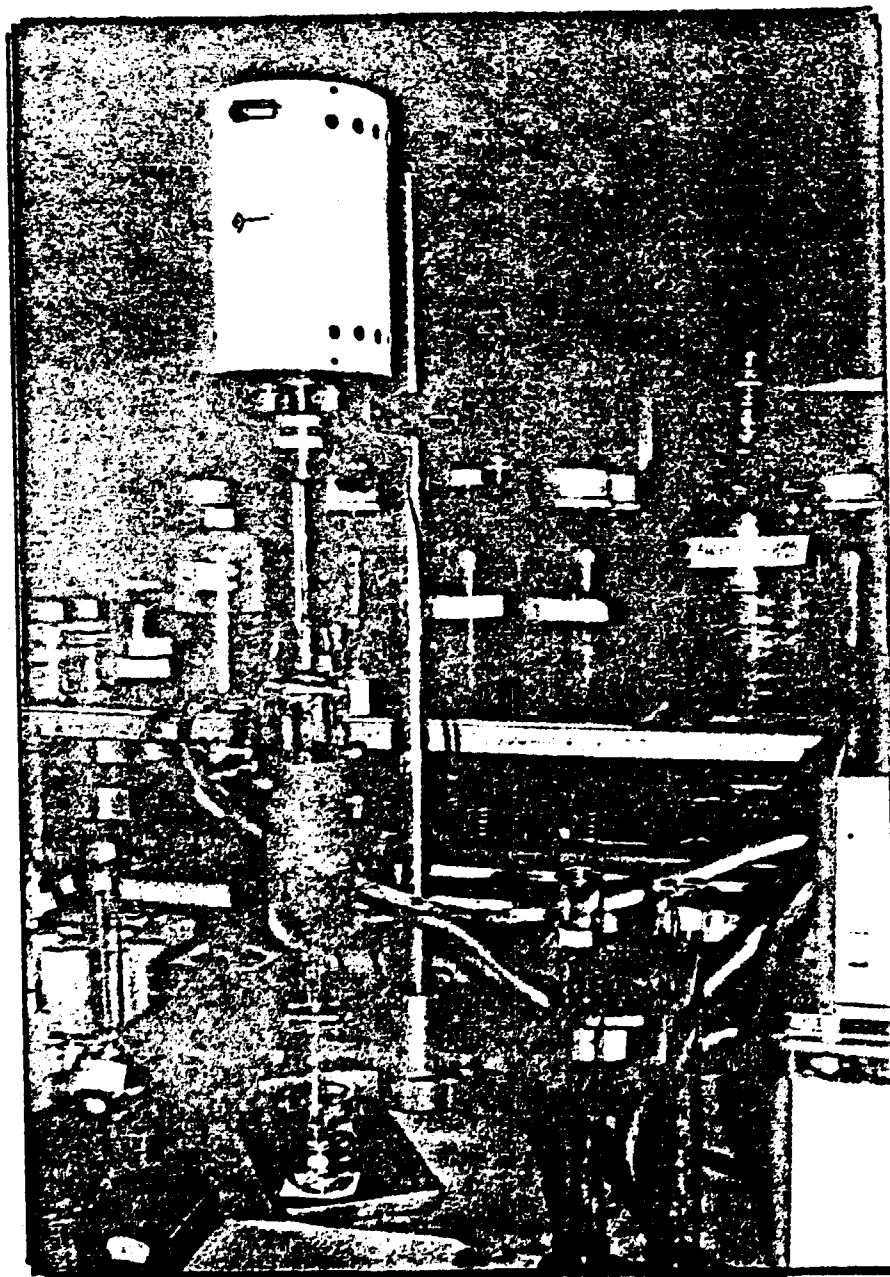
III.1.3. CÂMARA DE EXTRAÇÃO

Empregaram-se na primeira e segunda fases dos experimentos câmaras de extração cilíndricas, de vidro, com camisa de aquecimento e agitação mecânica.

Estas câmaras têm 45 cm de comprimento e 4,0 cm de diâmetro interno, com capacidade de cerca de 50 mL (Fig. III.1.3.).

Fez-se a agitação com motores, modelo To-250-1, Marca QUIMIS, Brasil* e hastes de agitação de vidro.

FIGURA III.1.3. CÂMARA DE EXTRAÇÃO USADA PARA EXTRAÇÕES EM BATELADA.



III.1.4. MISTURADOR-DECANTADOR

Para a terceira fase de experimentos fizeram-se as extrações em uma bateria horizontal de 5 mistu radores-decantadores retangulares, de PVC, com camisa de aqueci mento e agitação mecânica.

Estes misturadores-decantadores fora m confeccionados no próprio M.Q., de acordo com um modelo em cartolina tamanho real fornecido pela engenheira química - M.Sc. Felicitas Martha Wirkner.

Este equipamento consiste das seguin tes partes, como mostram a fig. III.1.4.1. e fig. III.1.4.2.:

- câmara de mistura, medindo 70 x 70 x 70 mm.

- câmara de separação de fases, medindo 70 x 210 x 75 mm.

- câmara de transbordamento das fases, medindo 70 x 80 x 55 mm.

Estas câmaras estão interligadas por vários tubos, de borracha, que permitem a passagem independen te das fases aquosa (FA) e orgânica (FO).

A agitação é mecânica por meio de mo tores, marca SINGER, Brasil*, e hastes de agitação de PVC.

(*) Dados fornecidos pelos fabricantes.

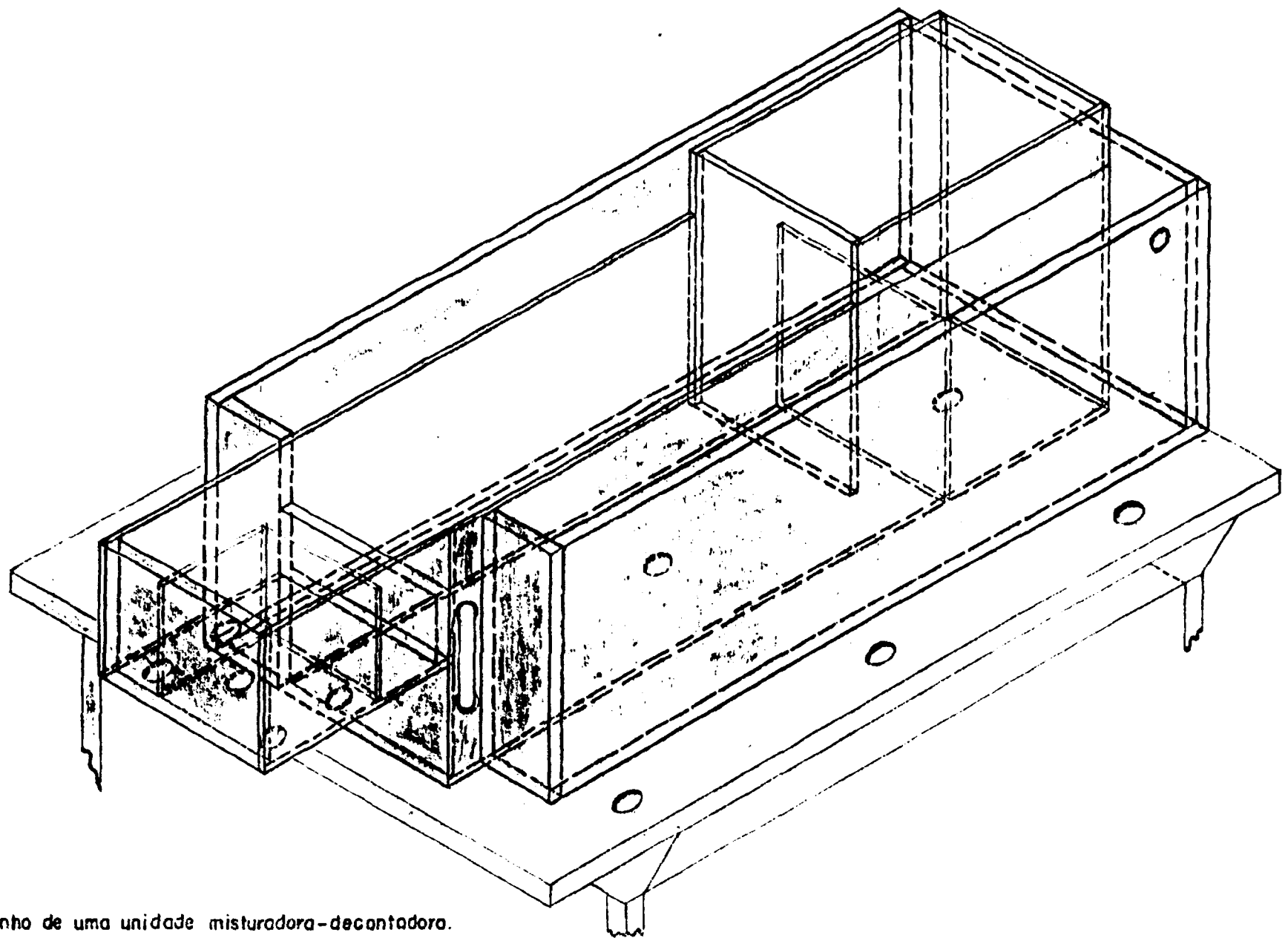
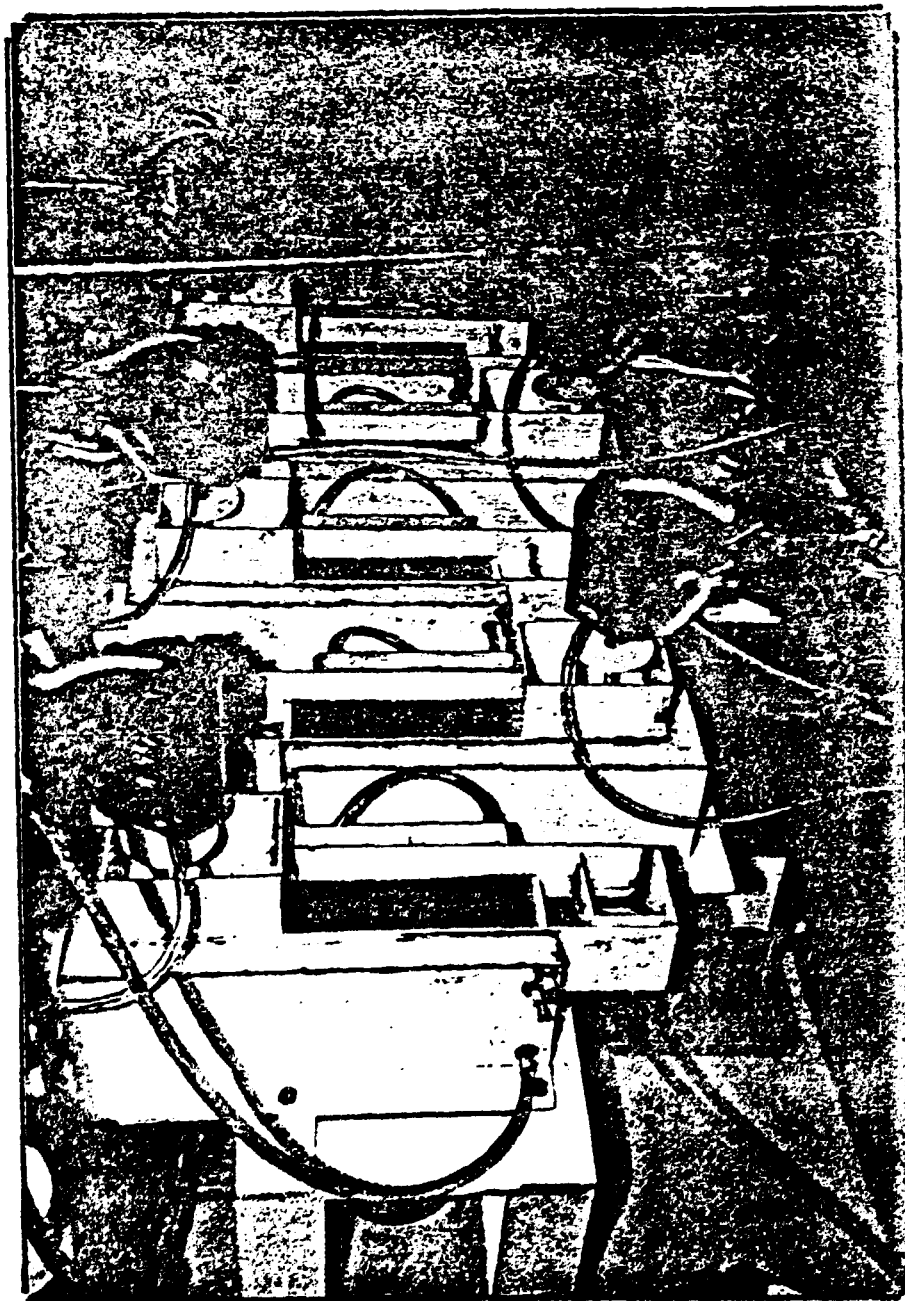


Fig III 1.4.1 - Desenho de uma unidade misturadora-decantadora.

FIGURA III.1.4.2. MISTURADOR-DECANTADOR, RETANGULAR, CONSTRUI
DO EM PVC, TIPO " PUMP-MIX " USADO PARA EX
TRAÇÕES CONTÍNUAS.



PEM

III.1.5. BANHO TERMOSTÁTICO

Manteve-se o aquecimento das câmaras de extração e dos misturadores-decantadores com banho termostático, Marca QUIMIS, Brasil*, cuja variação de temperatura cobre o intervalo 0 - 100°C.

III.1.6. CONTROLADORES DE VELOCIDADE (VARIVOLS)

Manteve-se a rotação das hastes de vidro com controladores de velocidades, Modelo 250V-1, Marca QUIMIS, Brasil*, com saída de voltagem variando de 0 - 100%.

Controlou-se a rotação das hastes de PVC com um controlador de velocidade (varivol), Modelo VM-115, nº 1812, da SOCIEDADE TÉCNICA PAULISTA S/A e com saída de voltagem variando de 0 - 100%.

III.1.7. TERMÔMETRO

Controlou-se a temperatura no interior das câmaras por um termômetro de mercúrio 0 - 150°C, Marca NIKKEI.

(*) Dados fornecidos pelos fabricantes.

III.1.8. CRONÔMETRO

Para o controle dos tempos de agitação e separação de fases usou-se um cronômetro, JEWELS , Alemanha.

III.2. MATERIAIS

III.2.1. REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS

- Ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA) - grau comercial.
 - Óxido de trioctil-fosfina (TOPO) - grau comercial.
 - Fosfato de tri-n-butila (TBP), da MERCK.
 - Querosene bruto, PETROBRÁS.
 - Varsol bruto, ESSO STANDARD DO BRASIL.
 - Solbrax bruto, PETROBRÁS.
 - Ácido fosfórico, grau alimentício.
 - Diuranato de amônio nuclearmente puro, IPEN, M.Q.
 - Outros reagentes como ácidos, bases, sais e éter de petróleo são de origem MERCK, CARLO ERBA e BAKER, todos de grau analítico.
-

III.2.2. FASE AQUOSA

A fase aquosa utilizada foi o ácido fosfórico de processo úmido, produto intermediário das indústrias de fertilizantes.

Durante a realização deste trabalho utilizou-se o ácido fosfórico proveniente da indústria de fertilizantes ARAFÉRTIL, localizada em Araxá, MG. Oito amostras foram fornecidas por esta indústria ao IPEN.

A composição média dos elementos constituintes de um ácido fosfórico industrial tipo está na tabela III.2.2.1. Os resultados das análises de urânio, P_2O_5 e densidades das amostras de ácido fosfórico nacional podem ser vistos na tabela III.2.2.2.

TABELA III.2.2.1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS CONSTITUINTES PRESENTES NAS AMOSTRAS DO ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL (H_3PO_4 6M)⁽²⁶⁾.

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (g/L)
PO_4	5 - 6 M
Fe	7 - 12
Ti *	-
U	0,14 - 0,19
Ca	2 - 4
Al	3 - 6
V	0,1 - 0,3
F	21 - 30
SO_4	19 - 33

(*) Presente, mas não determinado.

TABELA III.2.2.2. RESULTADOS DAS ANÁLISES DE URÂNIO (VI), P_2O_5 E DENSIDADE NAS AMOSTRAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO PROVENIENTE DA ARAFÉRTIL, MG.

AMOSTRA	URÂNIO U (mg/L)	FÓSFORO P_2O_5 (%) [*]	DENSIDADE H_3PO_4 (g/cm ³)
3A	43,7	29,40	1,32 (21°C)
3B	52,8	29,40	1,31 (22°C)
3C	47,5	29,28	1,31 (21,5°C)
4A	33,1	30,31	1,31 (21°C)
4B	36,9	29,71	1,31 (21,5°C)
5A	27,1	29,04	1,31 (20,0°C)
5B	25,5	29,82	1,30 (19,5°C)
5C	29,9	29,78	1,32 (22°C)

(*) massa P_2O_5 / massa H_3PO_4 comercial.

Foram fornecidas também pela Arafertil amostras das rochas fosfatadas (Apatita), finalmente moídas, que deram origem a várias amostras de H_3PO_4 comercial. Na Tabela III.2.2.3. estão os resultados das análises de urânio nestas rochas fosfatadas.

TABELA III.2.2.3. RESULTADO DAS ANÁLISES DE URÂNIO NAS AMOSTRAS DE APATITA.

AMOSTRA (Apatita) Nº	CONCENTRAÇÃO U %
3	0,012
4	0,012
5	0,008

Das oito bombonas de 200 litros de ácido fosfórico comercial fornecidas utilizaram-se neste trabalho apenas três, caracterizadas como amostras 3A, 4A e 4B.

III.2.3. FASE ORGÂNICA

Usou-se como sistema extrator a mistura sinérgica do ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA) com óxido de trioctil-fosfina em um diluente alifático, reagentes já mencionados com detalhes no capítulo II. Para as diluições usaram-se relações volumétricas calculadas de acordo com o experimento.

III.2.4. DILUENTES

Experimentaram-se alguns dos diluentes da classe dos hidrocarbonetos alifáticos, entre eles que rosene, varsol e solbrax.

III.2.4.1. TRATAMENTO DOS DILUENTES

Aplicaram-se nos diluentes os tratamentos de rotina utilizados no Departamento de Engenharia Química, descritos a seguir.

- VARSOL -

Tratou-se o varsol com H_2SO_4 concentrado numa relação FO/FA = 10, lavando-se em seguida três vezes com água. A seguir contactou-se o varsol com NaOH 10 M em uma relação FO/FA = 5 e finalmente com H_2O . Houve variação no volume da FO (extração de impurezas e alguma solubilidade).

A tabela III.2.4.1. apresenta as propriedades do varsol⁽³²⁾.

TABELA III.2.4.1. PROPRIEDADES DO VARSOL⁽²³⁾.

Densidade (a 15,5°C, g/cm ³)	0,79
Ponto de fulgor (°C)	42
Curva de ebulição (°C)	160 - 198
Aromáticos (% aproximada)	18
Naftênicos (% aproximada)	40
Parafínicos (% aproximada)	42
Ponto de anilina (°C)	54
Kauri - butanol	36
Viscosidade a 25°C (milipoise)	11,52
Índice de refração a 20°C	1,4379

- SOLBRAX -

O tratamento do solbrax consistiu em 7 contactos com H_2SO_4 concentrado e em seguida mais 4 contactos com NaOH 10%, 1 contacto com NaOH concentrado e lavagem com H_2O desionizada até eliminação do NaOH.

O resultado de uma análise típica do Solbrax, fornecida pela PETROBRÁS, está na tabela III.2.4.2.

TABELA III.2.4.2. - ANÁLISE TÍPICA DO SOLBRAX 17/240.

°API	- 47,7
Densidade	- 0,7850
Enxofre total	- 0,044 % em massa
Ensaio doctor	- negativo
Cor saybolt	- + 25
Ponto de fulgor	- 52°C
DESTILAÇÃO (ASTM)	
P.I.E.	- 170°C
10%	- 184°C
30%	- 192°C
50%	- 199°C
70%	- 206°C
90%	- 220°C
P.F.E.	- 240°C

- QUEROSENE

Tratou-se o querosene com 7 contactos com H_2SO_4 concentrado, 4 contactos com NaOH 10% e um contacto com NaOH concentrado e lavagem com água desionizada até eliminação do NaOH.

Algumas das propriedades físicas e químicas do querosene estão na tabela III.2.4.3.

TABELA III.2.4.3. PROPRIEDADES DO QUEROSENE⁽¹⁹⁾.

PROPRIEDADES QUÍMICAS	PROPRIEDADES FÍSICAS
Mistura de hidrocarbonatos principalmente da série do metano com 10 a 16 átomos de carbono por molécula.	Ponto de ebulição: 177,2°C Ponto de Fulgor: 50,6°C. Densidade: 0,761 g/cm ³

II.2.5. PADRÃO DE URÂNIO

Usou-se como padrão de urânio uma solução de cloreto de urânio preparada a partir de ôxido U_3O_8 proveniente da calcinação do diuranato de amônio (DUA) de pureza nuclear. Pesou-se e dissolveu-se o ôxido em u' amistura de ácido nítrico e clorídrico; após a dissolução levou-se à secura e evaporou-se com HCl várias vezes para eliminar os íons nitratos. Em seguida dissolveu-se com água desionizada e acertou-se a acidez da solução com ácido clorídrico.

III.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

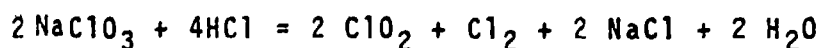
Os métodos de análise descritos a seguir são alguns dentre os vários desenvolvidos e usados rotineiramente no controle analítico do Projeto de Recuperação de Urânio de Soluções Fosfatadas do Departamento de Engenharia Química.

III.3.1. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DE URÂNIO COM ARSENAZO III.

Este método de determinação de microquantidades de urânio por espectrofotometria baseia-se no trabalho de Palei e Col⁽³⁸⁾ sendo adaptado e descrito por Nobre⁽³⁷⁾.

Observou-se quando da aplicação rotineira deste método que os resultados eram insatisfatórios, devido a presença de clorato usado como oxidante de urânio, o qual interfere na formação do complexo colorido Arsenazo III-urânio.

Eliminou-se esta interferência, após uma série de tentativas, usando-se a técnica de destruição do clorato pela adição de HCl concentrado e destilação do cloro formado, conforme a reação^(49, 50):



Posteriormente, removeu-se mais facilmente tal interferência substituindo o ácido clorídrico pelo ácido nítrico concentrado.

- PROCEDIMENTO ANALÍTICO -

- pipetam-se 10 mL de amostra aquecendo-a até quase à secura,
- adicionam-se 10 mL de HNO_3 concentrado deixando a solução em digestão a quente por 1 hora,
- juntam-se mais 15 mL de HNO_3 concentrado aquecendo a solução até a fervura durante 2 horas,
- esfria-se a solução e em balão de 10 mL leva-se a volume com água destilada,
- pipeta-se uma alíquota da solução contendo 5 - 50 μg U em um funil de separação de 60 mL,
- adiciona-se 1 mL de EDTA 0,25M e 10 mL de solução saturada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,
- extrai-se com uma solução de TBP 10% em éter de petróleo ($V_0/V_A = 1$),
- lava-se a fase orgânica ($V_0/V_A = 1$) duas vezes com HCl 6M e uma vez com uma solução de NH_4NO_3 50% (m/v) contendo 0,1% (m/v) em EDTA,
- reverte-se o urânio para a fase aquosa com uma solução de Arsenazo III 0,006% (m/v),
- mede-se a absorbância (A) contra prova branca em 650 nm,
- determina-se a massa de urânio na alíquota pelo coeficiente angular (K) da curva de calibração (Fig. III.3.1).

$$K = \frac{A}{m} \therefore m = \frac{A}{K}$$

onde :

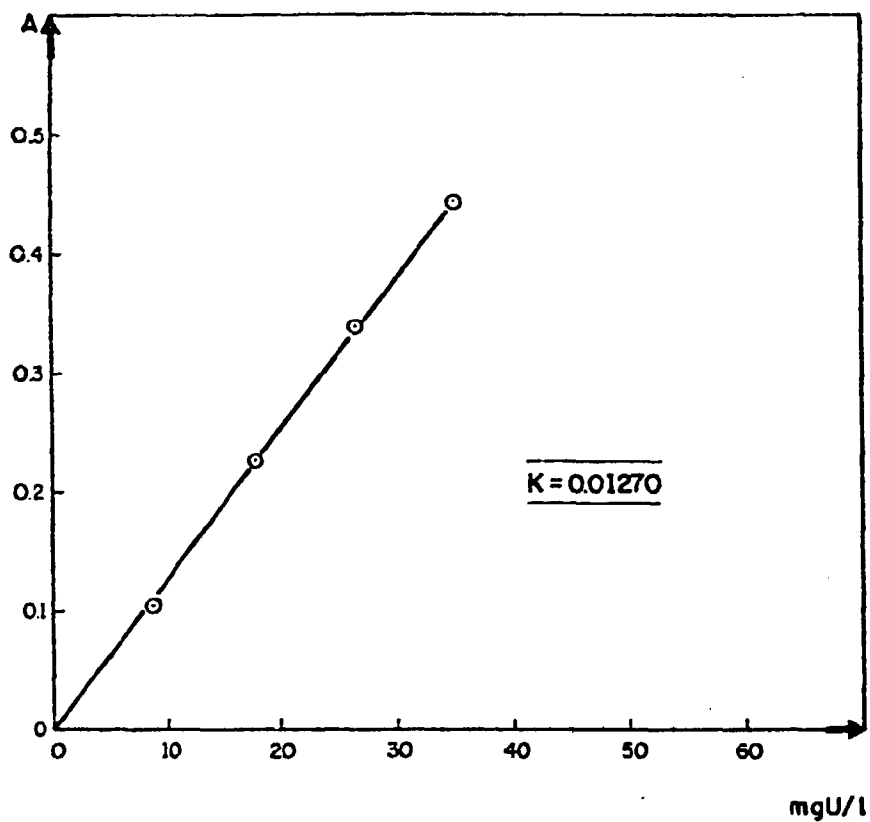


Fig. III.3.1 - Curva de calibração para a determinação de urânio por espectrofotometria de absorção molecular (método do Arsenazo III).

m = massa de urânio

A = absorvância

K = coeficiente angular (para célula de 1 cm)

III.3.2. MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR POLAROGRAFIA DE GOTA PENDENTE⁽²²⁾

A técnica de medida utiliza como eletrodo de trabalho uma pequena gota de mercúrio presa a um tubo capilar, de fácil reprodução devido a um micrômetro ao qual se acopla o capilar, podendo-se controlar sua área com muita precisão. Como eletrodos, de referência e auxiliar, utilizaram-se o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) e um fio de platina, respectivamente.

- PROCEDIMENTO ANALÍTICO -

- adicionam-se 5mL de H_2SO_4 1 M (eletrodo suporte) à célula polarográfica,
- juntam-se 2 mL da amostra (mínimo de 0,1 μg U/mL),
- borbulha-se gás nitrogênio durante 3 minutos,
- durante o registro da curva corrente X potencial mantem-se a atmosfera de nitrogênio,
- varre-se o potencial de 0,0 a - 0,3V x ECS para adeterminação voltamétrica,
- determina-se o urânio pelo método de adição padrão,
- registra-se a primeira curva,

- adiciona-se 0,01 mL de solução padrão 0,5 g U/L, registrando-se a 2ª curva,
- traça-se o gráfico com três adições de padrão,
- coloca-se nova gota de mercúrio para cada registro,
- verifica-se graficamente o valor da corrente para cada programa, prolongando-se a linha de base e traçando-se uma perpendicular ao eixo potencial.

III.3.3. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO NA FASE ORGÂNICA DE EXTRACÃO DO URÂNIO EM ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL.

Devido aos problemas de interferências na determinação direta do urânio, na fase orgânica, por polarografia de gota pendente, desenvolveram-se os seguintes métodos para se determinar urânio no extrato orgânico⁽¹⁵⁾:

- MÉTODO DE REVERSÃO DE URÂNIO DA FASE ORGÂNICA COM RESINA CATIONICA.

Este método consiste em reter o urânio numa resina cationica em meio alcóolico.

- PREPARAÇÃO DA AMOSTRA -

- prepara-se a amostra para ser percolada na resina cationica,
- pipeta-se 1 - 10 mL da amostra,
- adiciona-se um volume de etanol 5 vezes o da amostra,
- agita-se bem e percola-se a solução pela resina.

- PROCEDIMENTO ANALÍTICO

- resina : 5 mL de resina úmida.
- condiciona-se a resina para a forma H^+ com 30 mL de HCl 6M,
- lava-se com água até eliminar o ácido intersticial.
- lava-se a resina com 30 mL de etanol p.a.,
- percola-se a amostra pela coluna, a uma vazão de 1 gota/10s,
- lava-se com 60 mL de etanol,
- elui-se com 50 mL de HCl 6M,
- lava-se em seguida a coluna com água até eliminação do ácido,
- concentra-se o eluído e elimina-se a matéria orgânica residual com $HClO_4/HNO_3$,
- leva-se a volume com água destilada em balão volumétrico,
- analisam-se as alíquotas da solução pelo método do Arsenazo III (Ítem III.3.1).

- MÉTODO DE DESTRUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.

Este método consiste na oxidação da matéria orgânica com HNO_3 e $HClO_4$ concentrados, em frascos de Kjeldahl.

- PROCEDIMENTO ANALÍTICO -

- tomam-se no máximo 2 mL de FO em um frasco de Kjeldahl,
- aquece-se a solução e adicionam-se aos poucos pequenas quantidades de HNO_3 concentrado,

- adicionam-se 3 a 5 gotas de ácido perclórico,
- repetindo-se a operação até destruir toda a matéria orgânica,
- fazem-se análises das alíquotas da solução pelo método do Arsenazo III descrito no item III.3.1.

III.4. MONTAGEM DO SISTEMA DE EXTRACAO

III.4.1. ARRANJOS EXPERIMENTAIS PARA AS EXTRAÇÕES EM BATELADA E EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE.

Para as extrações em batelada e em pseudo-contra-corrente instalaram-se dois arranjos experimentais constituídos de :

- Câmaras de Extração cilíndricas,
- banho termostático,
- motores de agitação,
- controlador de velocidade,
- haste de agitação de vidro,
- termômetro de mercúrio,
- cronômetro.

- EXTRACÃO EM BATELADA -

Na fig. III.4.1.1. está o arranjo experimental montado no laboratório técnico do Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP.

Nesta primeira fase de experimentos realizaram-se as extrações em uma câmara de extração cilíndrica, de vidro, com camisa de aquecimento. Manteve-se o aquecimento da câmara por circulação, em tubos flexíveis de borracha, de água aquecida por um banho termostático. Fez-se a agitação mecânica com um motor, com haste de agitação de vidro, acoplado a um controlador de velocidade.

Controlou-se a temperatura no interior da câmara com um termômetro e para o controle dos tempos de agitação e de separação de fases usou-se um cronômetro.

- EXTRACÃO EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE

O esquema do arranjo experimental para a extração em pseudo-contra-corrente encontra-se na fig. III.4.1.2. e fotografia III.4.1.3. Montou-se este arranjo no laboratório técnico do Departamento de Engenharia Química do IPEN.

A montagem desta segunda fase de experimentos diferiu da primeira pelo fato de que se usaram 6 câmaras de extração cilíndricas ao invés de apenas uma.

O aquecimento, a agitação mecânica, o controle da temperatura no interior das câmaras, do tempo de agitação e de separação de fases, seguiram a mesma linha de montagem da primeira fase de experimentos.

FIGURA III.4.1.1. VISTA DA INSTALAÇÃO PARA EXTRAÇÃO EM BATELADA

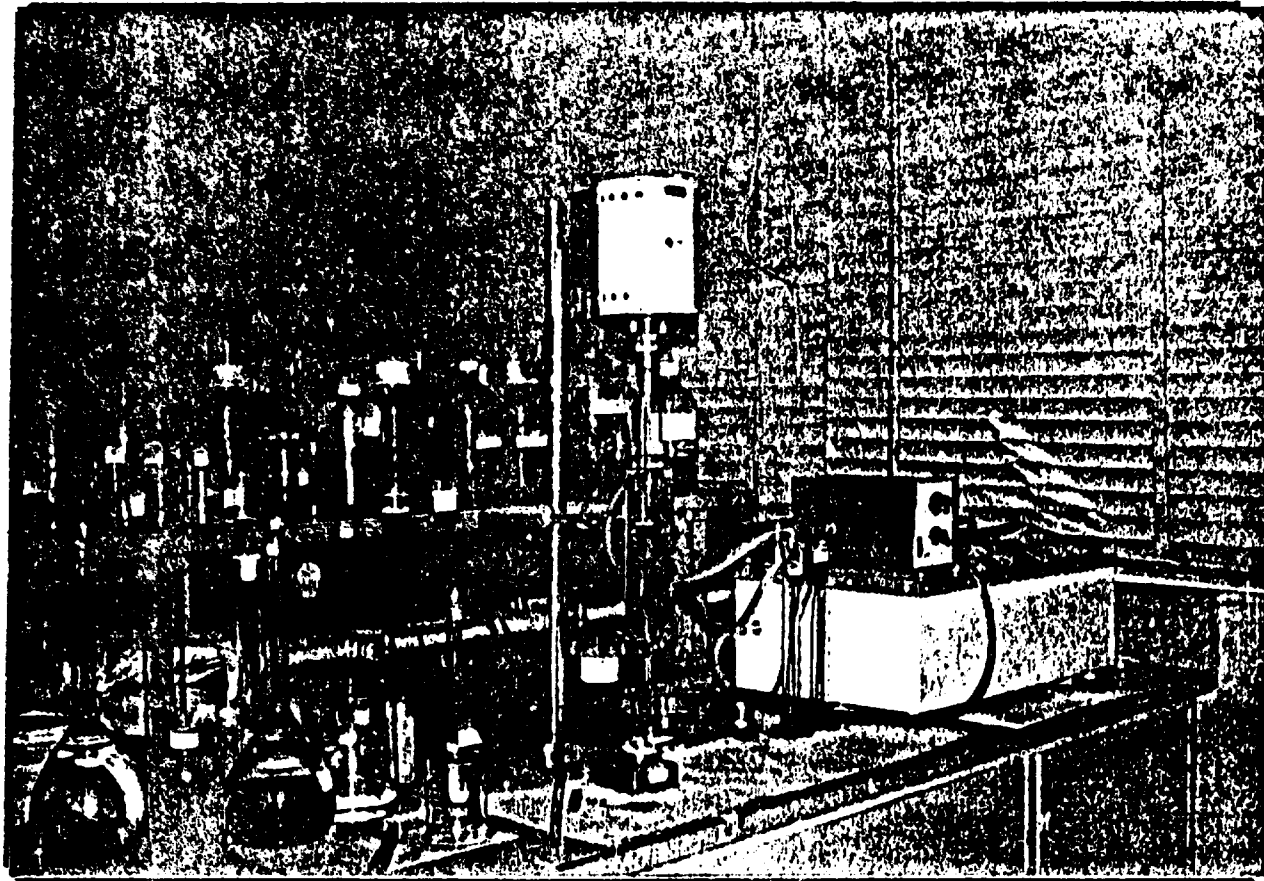


FIGURA III.4.1.2. ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A EXTRAÇÃO EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE

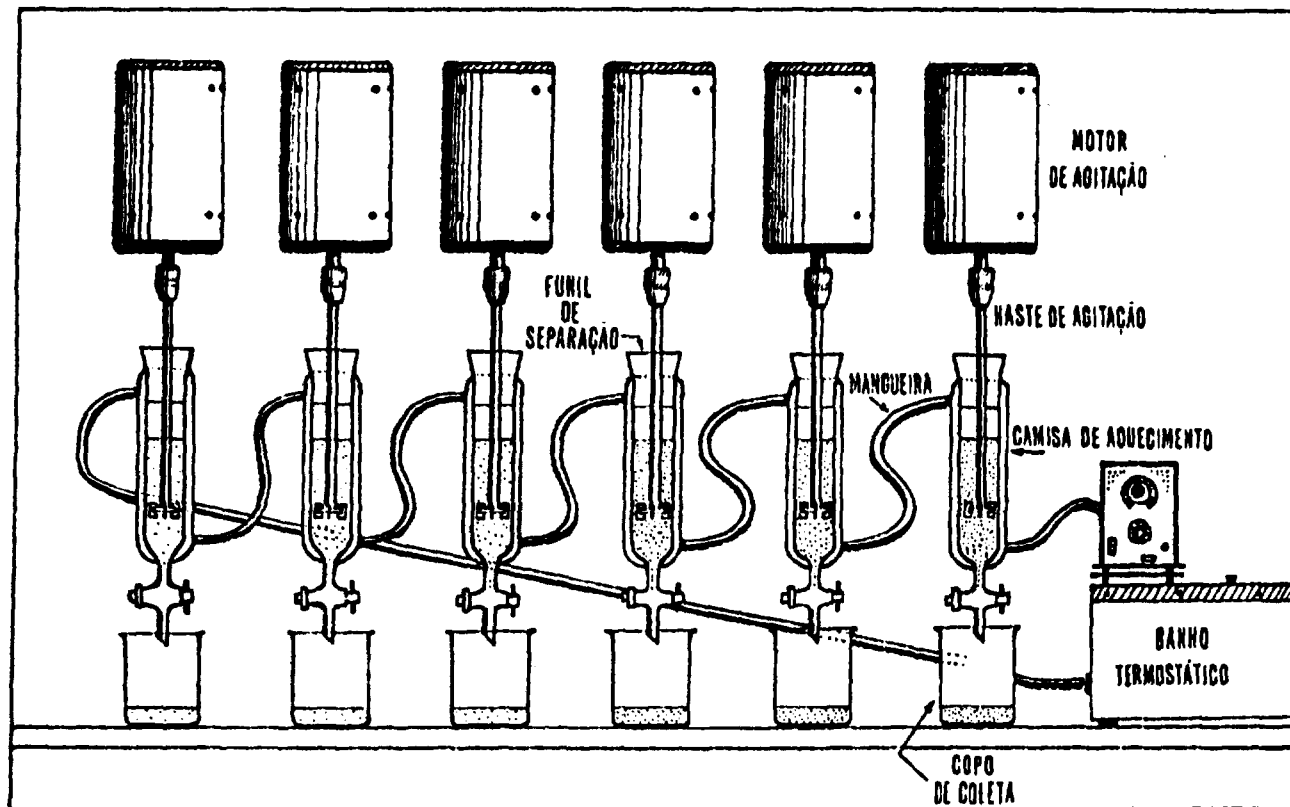
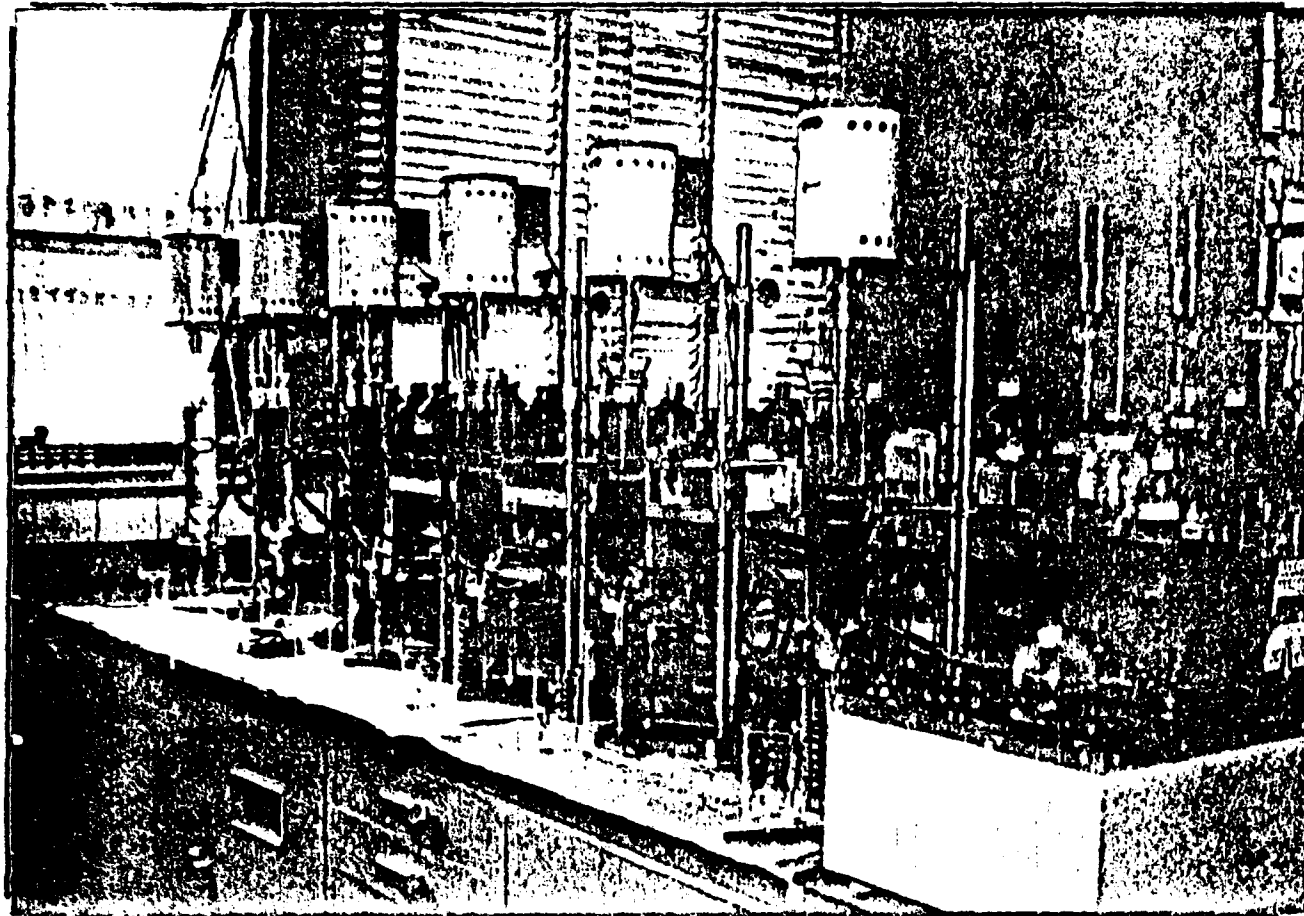


FIGURA III.4.1.3. VISTA DA MONTAGEM PARA A EXTRAÇÃO EM PSEUDO-CONTRA CORRENTE.



III.4.2. ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A EXTRAÇÃO CONTÍNUA,

Para a extração contínua montou-se um arranjo experimental constituído de :

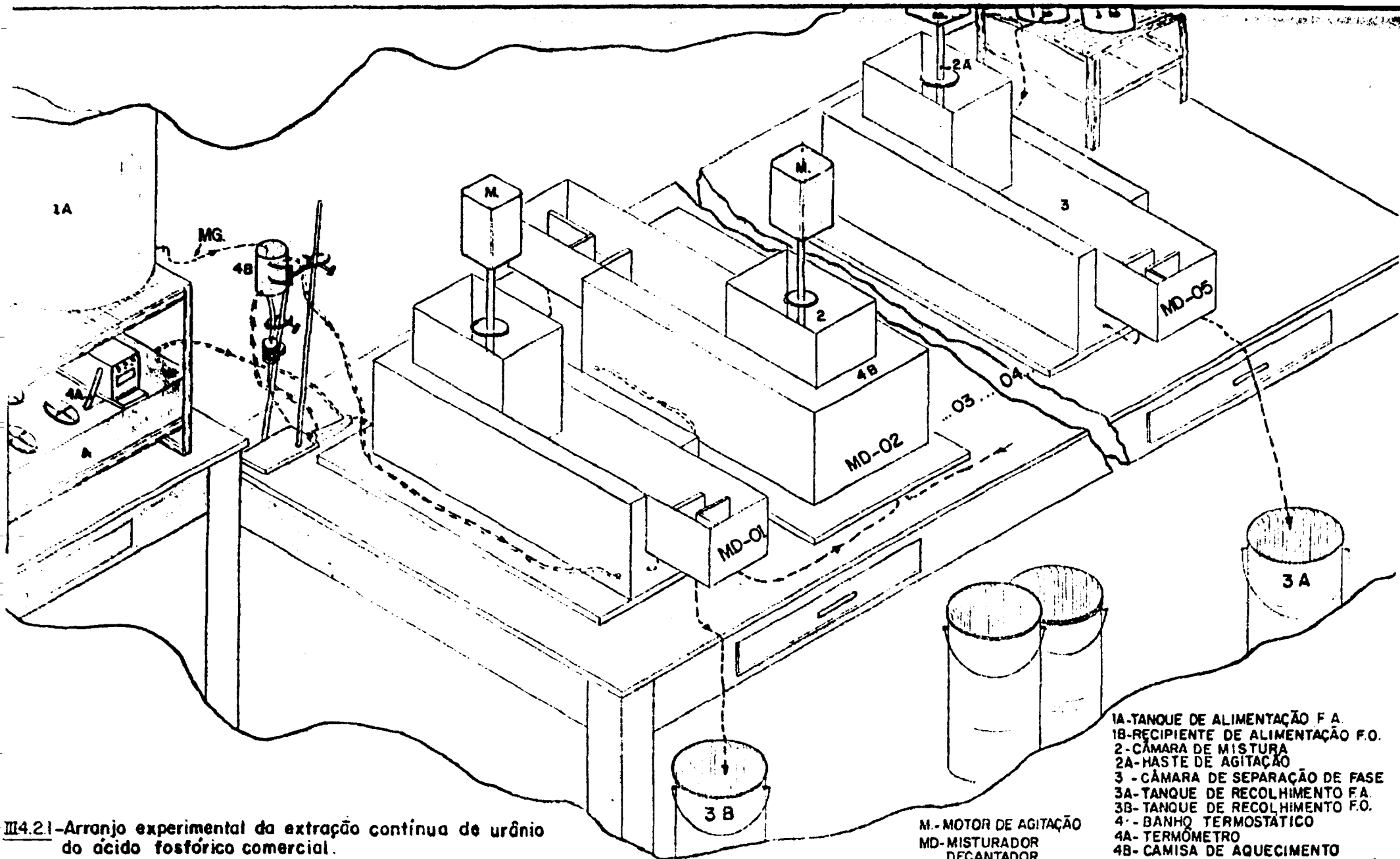
- misturadores-decantadores retangulares, construídos em PVC,
- banho termostático,
- motores de agitação,
- controlador de velocidade,
- haste de agitação, de PVC,
- termómetro de mercúrio,
- cronómetros,

apresentado nas figs. III.4.2.1. e III.4.2.2.

Nesta fase final dos experimentos realizaram-se as extrações em uma bateria horizontal de 5 misturadores-decantadores retangulares, de PVC, com camisa de aquecimento.

Fez-se a agitação mecânica por meio de motores SINGER, com hastes de agitação de PVC, acoplados a um controlador de velocidade.

Fez-se o controle das vazões com cronómetros e da temperatura no interior dos misturadores-decantadores com um termómetro de escala 0 - 150°C.

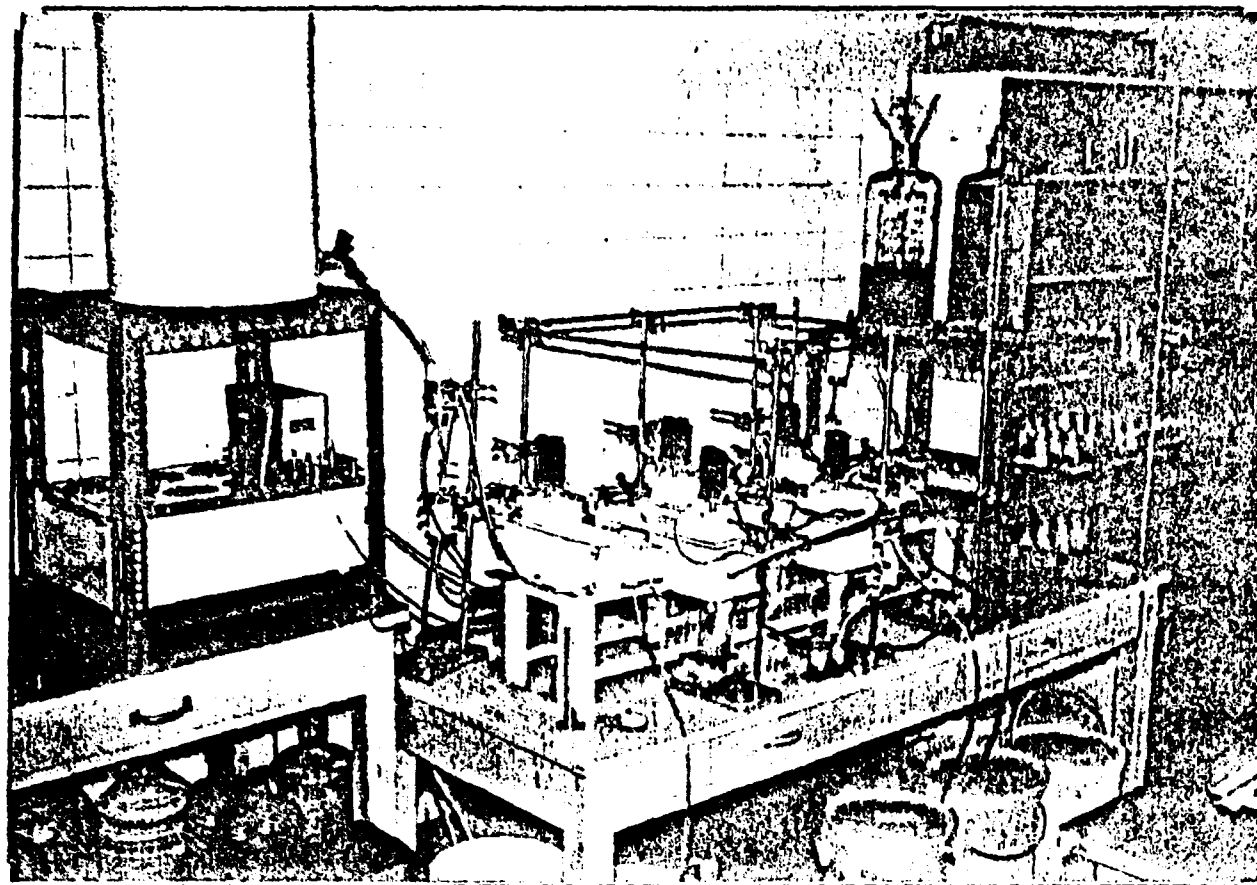


III.4.2.1-Arranjo experimental da extração contínua de urânio do ácido fosfórico comercial.

M.- MOTOR DE AGITAÇÃO
 MD-MISTURADOR
 DECANTADOR
 MG-MANGUEIRA

1A-TANQUE DE ALIMENTAÇÃO F.A.
 1B-RECIPIENTE DE ALIMENTAÇÃO F.O.
 2-CÂMARA DE MISTURA
 2A-HASTE DE AGITAÇÃO
 3 - CÂMARA DE SEPARAÇÃO DE FASE
 3A-TANQUE DE RECOLHIMENTO F.A.
 3B-TANQUE DE RECOLHIMENTO F.O.
 4- BANHO TERMOSTÁTICO
 4A- TERMÔMETRO
 4B- CAMISA DE AQUECIMENTO

FIGURA III.4.2.2. VISTA DA INSTALAÇÃO PARA A EXTRAÇÃO CONTÍNUA, EM CONTRA-CORRENTE, DE URÂNIO EM ÁCIDO FOSFÓRICO.



III.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A EXTRAÇÃO DO URÂNIO EM ÁCIDO FOSFÓRICO.

III.5.1. DEFINIÇÃO DO SISTEMA EXTRATOR

No estudo para a definição do sistema extrator fizeram-se os testes de extração em batelada utilizando-se a montagem do sistema descrita no ítem III.4.1. e figura III.4.1.1.

Para isso contactaram-se, em cada experimento, 80 mL da amostra 3A de H_3PO_4 , contendo 49,0 mg U/L, com 80 mL da mistura sinérgica D2EHPA/TOPO em um diluente alifático. Agitou-se a mistura durante 10 minutos (1140rpm) e manteve-se a temperatura em torno de $45^{\circ}C$.

Após 10 minutos de repouso para a separação das fases, coletaram-se as mesmas em frascos plásticos para posterior análise. Determinou-se o urânio pelo método do Arsenazo III descrito no ítem III.3.1.

III.5.1.1. ESTUDO DO EFEITO SINÉRGICO.

Para este experimento manteve-se a concentração de D2EHPA em 0,5M, variando-se a concentração de TOPO de 0,0 a 1,0M, usando-se o querosene como diluente.

III.5.1.2. ESCOLHA DA CONCENTRAÇÃO DE D2EHPA.

Neste experimento manteve-se a razão molar constante em 4:1 variando-se a concentração de D2EHPA de 0,1 - 1,0M.

III.5.1.3. ESCOLHA DO DILUENTE ALIFÁTICO.

Para a escolha do diluente alifático mantiveram-se todos os parâmetros constantes, variando-se apenas o tipo de diluente, ou seja, fizeram-se testes com os seguintes diluentes :

- solbrax bruto e tratado,
- varsol bruto e tratado,
- querosene bruto e tratado.

III.5.2. OXIDAÇÃO DO URÂNIO

Para a oxidação total do U (IV) a U (VI) no H_3PO_4 adicionou-se 1/6 fórmula grama de $NaClO_3$ por átomo - grama de Fe, quantidade suficiente para converter o urânio ao estado hexavalente extraível.

Fez-se o controle do Fe(II) por espectrofotometria com ortofenantrolina em 510 nm.

III.5.3. ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE URÂNIO

No estudo dos parâmetros da extração de urânio do H_3PO_4 comercial realizaram-se experimentos de extração em batelada e em pseudo-contracorrente. As montagens utilizadas foram descritas no ítem III.4.1. e vistas nas figs. III.4.1.1., III.4.1.2., III.4.1.3.

III.5.3.1. EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM BATELADA.

Para os testes de extração em batelada procedeu-se da seguinte maneira: contactou-se o H_3PO_4 , (amostra 3A), contendo 49,0 mg U/L, com a mistura sinérgica D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene. Nos contactos usou-se agitação mecânica com 1140 rpm. Após 10 minutos de repouso separaram-se as duas fases em frascos plásticos para a determinação de urânio segundo o ítem III.3.1.

- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.

Neste estudo fizeram-se testes de extração em batelada variando-se a temperatura de $25^{\circ}C$ a $60^{\circ}C$ para a determinação do coeficiente de distribuição (D).

- ESCOLHA DA RELAÇÃO DE FASES FO/FA -

Fez-se a escolha da melhor relação de fase para este sistema variando-se FO/FA de 1:1 a 1:5.

- DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO -

Para a determinação do tempo de equilíbrio fizeram-se os experimentos de extração em batelada e escolheram-se os seguintes tempos de contacto para a extração: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 30,0 minutos.

- VARIAÇÃO DOS VOLUMES DAS FASES ORGÂNICA E AQUOSA, APÓS O CONTACTO -

Verificou-se a variação dos volumes sofridas pelas FO e FA nos testes de extração em batelada contactando-se 50 mL de FO e 100 mL FA durante 10, 15, 20, 30 e 60 minutos. Após o contacto, colocou-se a mistura em uma proveta graduada sem tampa observando-se a separação de fases durante 5, 10, 30, 60 minutos e 24 horas. Marcou-se a posição da interface e fez-se a leitura dos volumes correspondentes.

Para evitar perdas pela parede da câmara, fez-se um contacto diretamente na proveta, ou seja, em uma proveta graduada com tampa adicionaram-se 50 mL de FO e 100 mL de FA, agitou-se a mistura durante 10 minutos. Deixou-se separar as fases durante 5, 10, 20, 30, 60 minutos e 24 horas, observando-se a interface em cada caso.

III.5.3.2. EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM PSEUDO-CORRENTE-CONTRA-CORRENTE.

Para a realização destes experimentos contactou-se a amostra 3A de H_3PO_4 , contendo 49,0 mg U/L, com a mistura sinérgica D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene.

Em cada estágio empregou-se a relação de fases $F_0/FA = 1/2$. Agitou-se a mistura durante 10 minutos (1140 rpm), mantendo-se a temperatura em torno de $45^\circ C$. Usou-se um tempo de 10 minutos para a separação das fases.

Coletaram-se alíquotas das FA e F_0 em frascos plásticos. Na FA determinou-se urânio pelos seguintes métodos: espectrofotométrico com Arsenazo III e polarografia de gota pendente; analisaram alíquotas da F_0 após a reversão de urânio com resina catiônica e destruição da matéria orgânica.

III.5.4. CÁLCULO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DE EXTRAÇÃO.

O número de estágios ideais, ou seja, o número de estágios necessários para que se atinja o equilíbrio, relaciona-se diretamente com o coeficiente de distribuição do urânio e com a relação de fases, aquosa e orgânica.

Fez-se uso neste trabalho, para o cálculo do número de estágios ideais, da equação de Fenske⁽²⁵⁾ e do método de McCabe - Thiele^(33, 36, 39).

III.5.4.1. EQUAÇÃO DE FENSKE

Desde que a isoterma de extração do sistema seja linear, isto é, que o coeficiente de distribuição não varie com a concentração de urânio, pode-se utilizar a equação de Fenske para calcular o número de estágios ideais⁽²⁵⁾.

De posse dos valores obtidos na primeira extração em pseudo-contra-corrente, realizada nas condições descritas no item III.5.3.2., construiu-se a isoterma de extração para este sistema.

Fez-se o cálculo do número de estágios ideais (n) usando-se os dados experimentais obtidos neste trabalho, para o que se empregou a equação de Fenske:

$$\frac{C_F - Y_0/K}{C_R - Y_0/K} = \frac{E^{n+1} - 1}{E - 1}$$

onde,

- n = número de estágios ideais.
- K = coeficiente de distribuição do urânio.
- C_R = concentração de urânio no refinado.
- C_F = concentração de urânio na alimentação da FA.
- Y₀ = concentração de urânio na alimentação da FO.
- E = produto de K pela relação de fases (FO/FA).

Efetuarão-se os cálculos admitindo-se um rendimento de extração de 95%.

III.5.4.2. MÉTODO GRÁFICO DE MCCABE-THIELE.

Para um sistema de extração, constituído apenas por três componentes, como no caso do urânio em solução aquosa a ser extraído por um solvente e com uma relação de fases, aquosa e orgânica, praticamente constante em toda a extração, pode-se utilizar uma construção gráfica, o método de McCabe-Thiele, para a determinação do número de estágios ideais.

Na construção do diagrama de McCabe-Thiele procedeu-se da seguinte maneira (6, 23, 33, 36, 39):

- LINHA DE OPERAÇÃO -

Inicialmente estabeleceram-se as condições de processo :

- XA = concentração de urânio na FA de entrada.
- XB = concentração de urânio na FA de saída (admitiu-se uma perda de 5% de urânio no refinado).
- YA = concentração de urânio na FO de entrada.
- YE = concentração de urânio na FO de saída.

Estabelecidas as condições experimentais fez-se a construção gráfica, colocando-se no eixo das ordenadas as concentrações de urânio na FO e no eixo das abcissas as concentrações de urânio na FA.

Traçou-se a linha de operação, representada por uma reta, cuja inclinação foi dada pela relação volumétrica das fases aquosa e orgânica. Fixaram-se as extremidades da reta pelas condições de processo.

- LINHA DE EQUILÍBRIO -

Obteve-se a linha de equilíbrio experimentalmente. Traçou-se esta linha usando-se os valores das concentrações de urânio em equilíbrio na FO e na FA. A linha de equilíbrio possibilita uma análise das condições de equilíbrio entre as duas fases no processo de extração.

III.5.4.3. CÁLCULO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS REAIS.

Por medida de segurança, admite-se uma eficiência global (E_G) da ordem de 90 - 92% para os misturadores-decantadores em processo descontínuo e 80-90% para os misturadores-decantadores em processo contínuo⁽²³⁾.

Esta eficiência global, E_G , relaciona-se com o número de estágios reais segundo a equação⁽¹⁷⁾:

$$E_G = \frac{\text{nº de estágios ideais}}{\text{nº de estágios reais}} \times 100$$

de onde, conhecendo-se o número de estágios ideais pela equação de Fenske ou pelo diagrama, de McCabe-Thiele (Ítem, III.5.4.1. e III.5.4.2.), pode-se determinar o número de estágios

reais, portanto,

$$\text{nº de estágios reais} = \frac{\text{nº de estágios ideais}}{E_G} \times 100$$

III.5.5. EXTRAÇÃO CONTÍNUA

Após a otimização de todos os parâmetros de extração realizou-se a extração contínua de urânio. Usou-se a instalação descrita no ítem III.4.2., figs. III.4.2.1. e III.4.2.2.

Na realização deste experimento contactou-se a amostra 4B de H_3PO_4 , contendo 45,9 mg U/L, com a mistura sinérgica D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene com vazões de 0,96 L/h e 0,48 L/h, respectivamente.

Tentou-se manter um tempo de residência de 10 minutos na câmara de mistura. Sabia-se, pelos experimentos preliminares, que este tempo era de apenas dois minutos. Assim, deu-se uma grande margem de segurança. Mantiveram-se os agitadores em 2600 rpm e a temperatura em torno de 45°C.

Na câmara de separação de fases tentou-se manter o tempo de residência em 30 minutos. Fez-se a coleta de amostras em intervalos de 1 hora e o controle das vazões em intervalos de 15 minutos.

Analisaram-se as amostras da FA e da FO pelos métodos descritos no ítem III.3.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento deste trabalho fez-se em três fases distintas. Direcionaram-se os primeiros experimentos para a definição do sistema extrator, ou seja, o estudo do agente extrator, estudo do efeito sinérgico, estudo da concentração do agente extrator e diluente. Após esta definição estudou-se a oxidação do urânio, pois, o agente extrator definido extrai preferencialmente o U (VI) e portanto foi necessário oxidar todo urânio presente na forma U (IV).

Durante a segunda fase de experimentos tratou-se da avaliação das variáveis do sistema de extração. Para isso otimizaram-se as condições de extração máxima do urânio em ácido fosfórico nacional.

Realizou-se um experimento de extração em pseudo-contracorrente nas condições dadas pela literatura^(13,27) e com os dados obtidos determinou-se o número de estágios ideais. Fez-se uma análise comparativa entre os resultados indicados pela literatura (separação de fases, eficiência e número de estágios ideais), com os resultados experimentais obtidos nas mesmas condições mas usando-se o ácido fosfórico nacional (H_3PO_4-3A), proveniente de Araxá, MG.

A distribuição do urânio depende de vários parâmetros como temperatura de extração, relação de fases, tempo de equilíbrio e da composição das soluções orgânicas e aquosas. Mas é importante enfatizar que a F.A. usada, ou seja, o ácido fosfórico, não pode sofrer alteração alguma em sua compo

sição resultante do processo químico de recuperação de urânio, pois este retorna ao processo já estabelecido na indústria. O que significa, em outras palavras, que a qualidade do ácido fosfórico não deve ser modificada em consequência do processo químico imposto para a recuperação de urânio.

Após o estudo dos parâmetros de extração realizou-se outro experimento em pseudo-contracorrente nas condições otimizadas e também neste caso fez-se uma análise comparativa com os dados apresentados na literatura.

Finalmente realizou-se a terceira fase dos experimentos, a mais importante deste trabalho, pois tratou da parte conclusiva e constituiu essencialmente da extração contínua do urânio. Nos resultados destes experimentos basear-se-á um futuro projeto básico de processo para uma unidade piloto de recuperação de urânio em ácido fosfórico comercial fabricado no País.

IV.1. DEFINIÇÃO DO SISTEMA EXTRATOR

IV.1.1. ESCOLHA DO AGENTE EXTRATOR

Inicialmente, como descreveu-se em II.2.2., com base na literatura, escolheu-se para a recuperação de urânio em ácido fosfórico, o processo D2EHPA/TOPO.

O agente extrator ficou, portanto, definido pelo processo escolhido, que estabelece como solvente a mistura sinérgica do ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA) com óxido de trioctil-fosfina (TOPO).

IV.1.2. ESTUDO DO EFEITO SINÉRGICO

De acordo com o que se mencionou em II.3.3.3., o TOPO (óxido de trioctil-fosfina) é o melhor agente sinérgico para atuar junto ao D2EHPA, em processos de recuperação de urânio em meio fosfórico.

Estudou-se neste trabalho o efeito da mistura sinérgica, verificando-se o efeito da concentração de TOPO na extração de urânio e procurando-se definir a melhor razão molar dos dois extraentes.

Os resultados estão na tabela IV.1.2.. Na fig. IV.1.2. tem-se o gráfico do coeficiente de distribuição do urânio (VI), D , em função da concentração de TOPO, com concentrações constantes de D2EHPA e do ácido fosfórico.

TABELA IV.I.2. ESTUDO DO EFEITO SINÉRGICO DO ÓXIDO DE TRIOCTIL-FOSFINA NA EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM ÁCIDO FOSFÓRICO.

TOPO (M)	RAZÃO MOLAR D2EHPA/TOPO	COEFICIENTE DE DISTRIBUI ÇÃO . (D)*	EXTRAÇÃO (%)*
0,000	-	0,6	37,5
0,050	10 : 1	4,0	80,0
0,100	5 : 1	5,4	84,4
0,125	4 : 1	6,4	86,5
0,250	2 : 1	6,3	86,3
0,500	1 : 1	5,1	83,5
0,750	1 : 1,5	4,4	81,5
1,000	1 : 2,0	4,3	80,9

(*) Definidos em II.3.1.

CONDIÇÕES :

F.A. : H_3PO_4 - 6M - 30% P_2O_5 - 49,0 mg U/L

F.O. : D2EHPA = 0,5M em querosene

TOPO = variando de 0,0 - 1,0M

Tempo de agitação = 10 min.

Tempo de separação de fases = 10 min.

Relação de fases : $V_O/V_A = 1/1$

Temperatura : 40 - 45°C

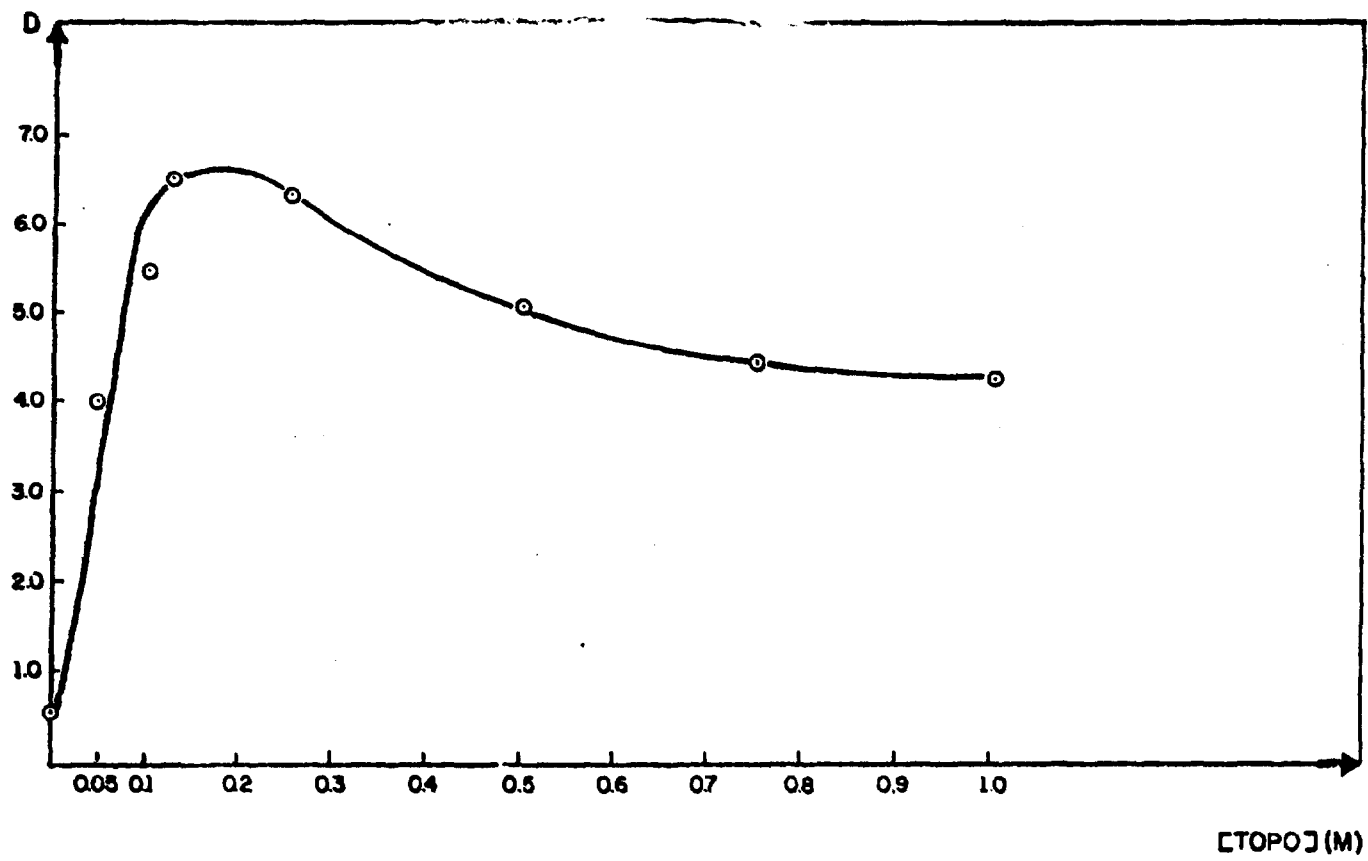


Fig. IV. 1.2 - Estudo do efeito sinérgico do óxido de trioctilfosfina no extração de urânio em ácido fosfórico

Verificou-se pela fig. IV.1.2. que ao se adicionar TOPO ao D2EHPA, o coeficiente de distribuição inicialmente aumenta, passando por um máximo e então decresce. Observa-se este máximo para as razões molares 4:1 e 2:1, ou seja, o aumento da concentração de TOPO, para uma dada concentração de D2EHPA (0,5M), provoca um aumento na eficiência da extração até 0,25M de TOPO; acima desta concentração os valores do coeficiente de distribuição começam a diminuir.

Escolheu-se a razão molar 4:1, como um fator econômico, pois levou-se em questão o alto custo dos solventes; a razão molar 2:1 exige grande excesso de TOPO (0,250M) sobre a quantidade necessária para uma boa extração (0,125M).

IV.1.3. ESCOLHA DA CONCENTRAÇÃO D2EHPA

Nas extrações de urânio do H_3PO_4 comercial estudou-se a melhor concentração de D2EHPA no intervalo de 0,1M a 1,0M, na presença de TOPO, mantendo-se a razão molar 4:1 constante. Concentrações superiores a 1,0M não foram empregadas devido ao fator econômico, ou seja, o alto custo deste solvente, e concentrações inferiores a 0,1M não foram ensaiadas, levando-se em conta a possibilidade de maior perda do solvente por solubilidade na FA.

Neste experimento estudou-se o efeito da concentração de D2EHPA na extração do urânio (VI), na presença de TOPO, procedendo-se como no item III.5.1.2.

Os resultados podem ser vis

tus na Tabela IV.1.3. e estão representados no gráfico IV.1.3.

TABELA IV.1.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE D2EHPA NA EXTRAÇÃO DE URÂNIO.

D2EHPA (M)	TOPO (M)	COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (D)	EXTRAÇÃO (%)
0,1	0,025	0,9	47,9
0,3	0,075	2,5	71,3
0,5	0,125	4,9	83,1
0,7	0,175	8,2	89,1
1,0	0,250	13,2	93,0

CONDIÇÕES :

FA : H_3PO_4 - 6M - 30% P_2O_5 - 49,0 mg U/L

Tempo de separação de fases = 10 min.

Tempo de agitação = 10 min.

Relação de fases: $V_0/V_A = 1/1$

Temperatura = 40 - 45°C

Razão molar : constante = 4:1

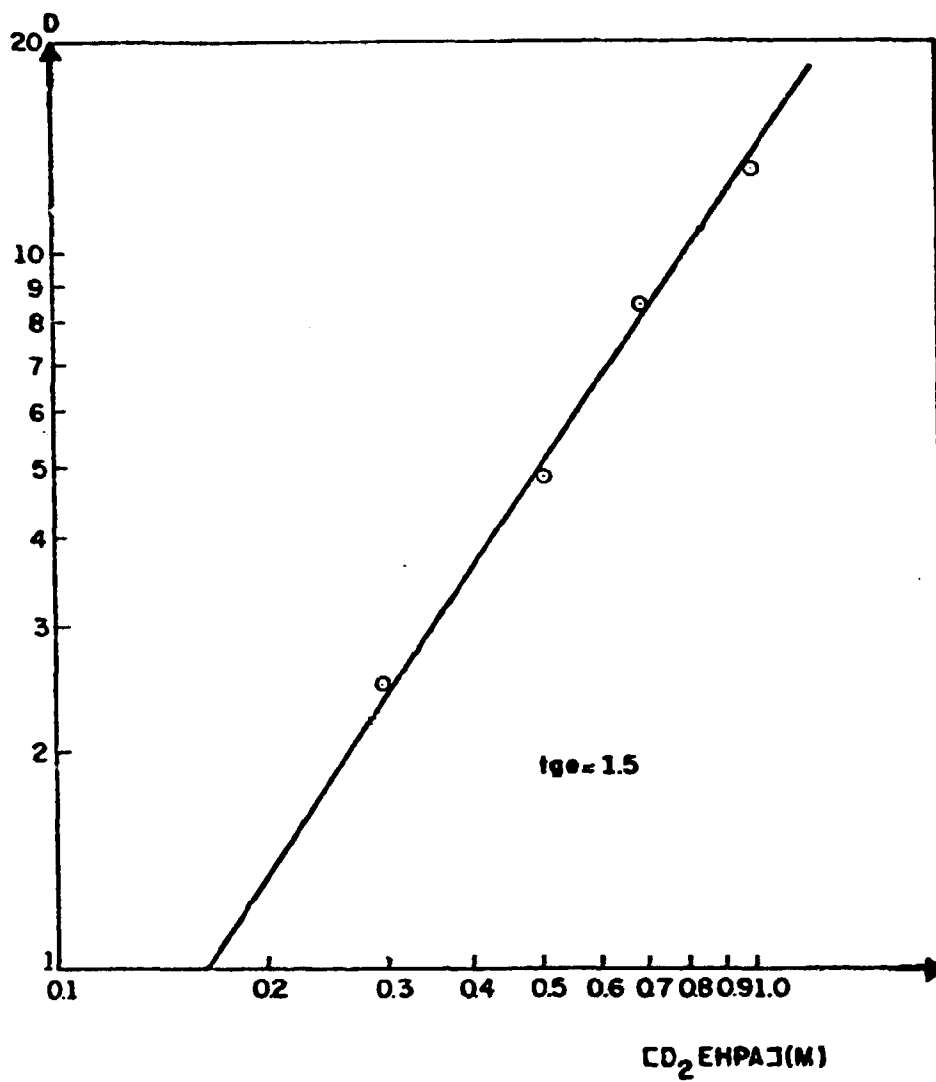


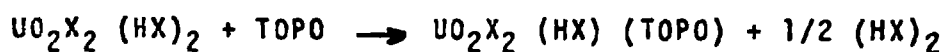
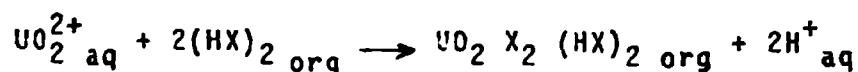
Fig. IV 1.3- Efeito da concentração de D2EHPA x coeficiente de distribuição(D)

CONDIÇÕES : Vide Tabela IV.1.3.

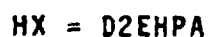
De acordo com consultas realizadas na literatura, sabe-se que o gráfico do coeficiente de distribuição do urânio (VI) como função logarítmica da concentração de D2EHPA, é uma linha reta com inclinação + 2 na ausência de TOPO, e + 1,5 na presença de TOPO^(12,20).

Pela análise do gráfico IV.

1.3., pode-se observar que mantida a relação molar (D2EHPA/TOPO) = 4, quanto maior a concentração de D2EHPA melhor a extração do urânio e como esperava-se a dependência $\text{Log D} = f(\text{Log(D2EHPA)})$, na presença de TOPO, é uma linha reta com inclinação + 1,5. Baseando-se, então, nos mecanismos descritos em II.3.3.3., propôs-se o seguinte mecanismo para a inclinação + 1,5 obtida :



onde



Finalmente, escolheu-se a concentração D2EHPA 0,5M considerando-se o fator econômico, isto é, o alto custo do solvente, pois nesta concentração consegue-se uma boa extração (83,1%); abaixo deste valor a extração foi ineficiente.

IV.1.4. ESCOLHA DO DILUENTE

Nos ensaios para a escolha do diluente usou-se a montagem do ítem III.4.1., fig. III.4.1.1. e os experimentos seguiram o procedimento descrito no ítem III.5.1.3.

Experimentaram-se os seguintes diluentes: solbrax tratado, varsol tratado e querosene tratado, solbrax bruto, varsol bruto e querosene bruto.

Nestes ensaios fez-se o estudo da escolha do diluente considerando dois aspectos básicos da extração: a separação de fases para cada diluente e o papel que estes diluentes exercem no coeficiente de distribuição do urânio.

Com relação ao desempenho dos diluentes na separação das fases, o querosene bruto apresentou a melhor separação em um menor tempo. A pior separação deu-se com o uso de solbrax bruto e solbrax tratado.

Quanto à influência no coeficiente de distribuição do urânio observou-se pela tabela IV.1.4. que todos os diluentes apresentaram uma boa eficiência na extração do urânio.

Escolheu-se, então, o querosene bruto como diluente deste sistema de extração, já que ele apresentou uma boa separação de fases, boa eficiência e além de dispensar o tratamento de purificação é de baixo custo e de fácil aquisição no mercado.

TABELA IV.1.4. COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS DILUENTES NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO.

DILUENTE	COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (D)	EXTRAÇÃO (%)
Varsol bruto	4,2	80,7
Varsol tratado	5,0	83,2
Solbrax bruto	5,5	84,6
Solbrax tratado	5,6	84,8
Querosene bruto	5,3	84,2
Querosene tratado	5,4	84,4

CONDIÇÕES :

FA : H_3PO_4 - 6M - 49,0 mg U/L

FO : D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em vários diluentes.

Relação das fases : 1/1

Tempo de agitação : 10 min.

Tempo de separação de fases : 10 min.

Temperatura = 40 ~ 45°C

IV.2, OXIDAÇÃO DO URÂNIO

No ácido fosfórico recém-produzido na indústria de fertilizantes, uma pequena fração do total do íon ferro está reduzida a Fe^{2+} e cerca de 50% do urânio estão sob a forma U(IV). Como o agente extrator D2EHPA/TOPO extrai preferencialmente o U (VI), e considerando também que é importante, nesta etapa de estudos, otimizar os principais parâmetros de extração com o urânio no mesmo estado de oxidação, foi necessário converter o U (IV) a U (VI).

Para isso, tratou-se previamente o ácido fosfórico com um agente oxidante. Entre os oxidantes conhecidos, optou-se por $NaClO_3$ ⁽¹⁶⁾, devido sua boa eficiência. Neste tratamento procedeu-se como no item III.5.2, adicionando-se um excesso de $NaClO_3$ para garantir a oxidação total do urânio, conforme as reações:



Na tabela IV.2. estão as concentrações de clorato usadas e os resultados das análises de urânio (VI) nas amostras de H_3PO_4 oxidadas.

TABELA IV.2. CONCENTRAÇÕES DE NaClO_3 ADICIONADAS E U (VI) DETERMINADAS, NAS AMOSTRAS OXIDADAS DE H_3PO_4 COMERCIAL.

AMOSTRAS H_3PO_4	NaClO_3 g/L de H_3PO_4	URÂNIO (VI) mg/L
3 A	5,0	49,0
4 A	2,0	39,8
4 B	2,0	45,9

IV.3. ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE URÂNIO

IV.3.1. EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE REALIZADA NAS CONDIÇÕES DESCRITAS PELA LITERATURA (1ª EXTRAÇÃO EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE).

A extração de urânio em pseudo-contra-corrente nas condições descritas pela literatura (13,24,26,27) teve como objetivo conhecer o comportamento do H_3PO_4 nacional, observando-se, por exemplo, se havia problema

de separação de fases, a eficiência de extração de urânio (rendimento prático) e estabelecer o número de estágios reais para a recuperação acima de 75% de urânio.

Usou-se neste experimento a montagem e o procedimento descritos em III.4.1. e III.5.3.2., respectivamente.

Fez-se o controle analítico da concentração de urânio na FA de saída. Construiu-se a curva de equilíbrio, fig. IV.3., onde pode-se verificar que a extração em pseudo-contra-corrente entra em equilíbrio, quando os valores analíticos obtidos tornam-se constantes.

Os valores de equilíbrio das fases aquosa e orgânica, em cada estágio, estão na tabela IV.3.1.

De posse dos valores obtidos nesta primeira extração em pseudo-contra corrente, onde obteve-se um rendimento de 98%, construiu-se a isoterma de extração, fig. IV.3.1.

Analisando-se a isoterma de extração, confirmou-se que para este sistema o coeficiente de extração não varia com a concentração de urânio, ou seja, ela é linear.

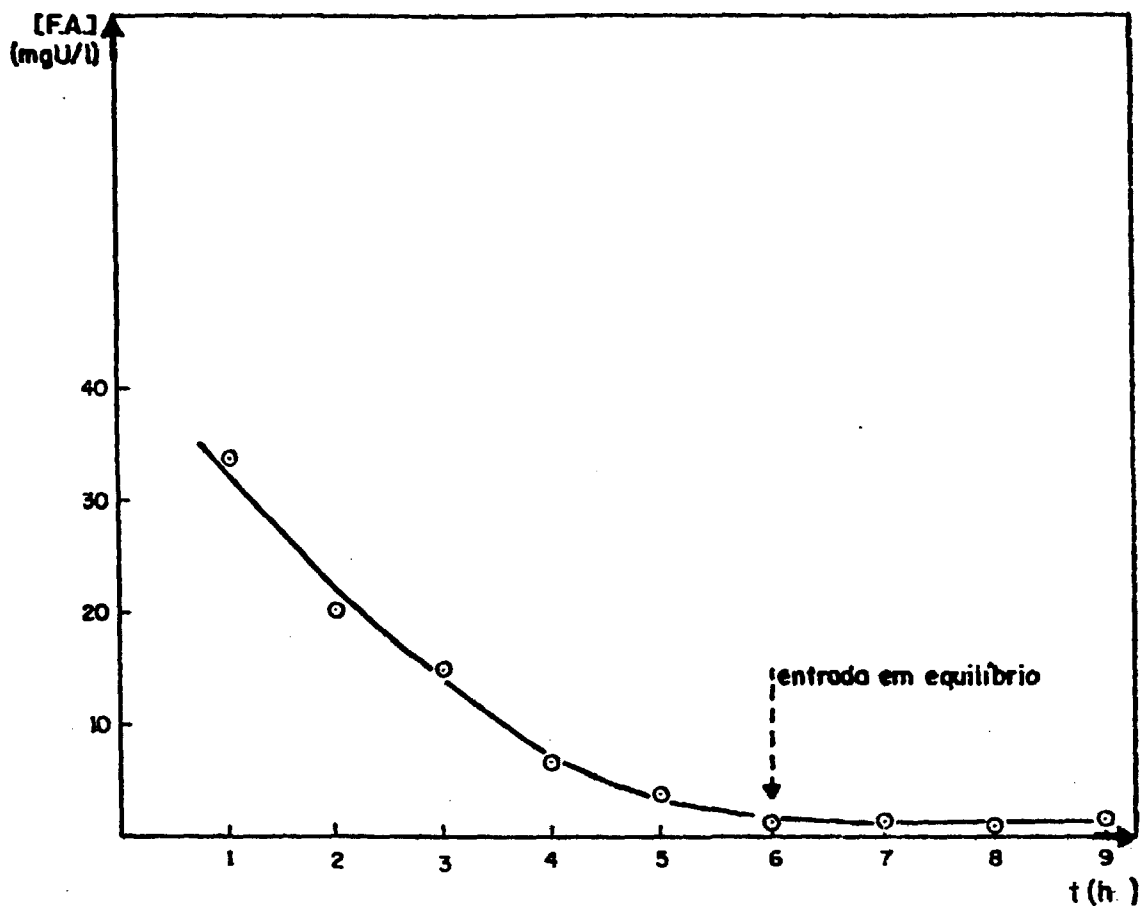


Fig. IV.3 - Curva de equilíbrio da extração de urânio do ácido fosfórico em pseudo-contra-corrente nas condições descritas pela literatura (1º pseudo-contra-corrente)

CONDIÇÕES :

FA : H_3PO_4 - 6M - (49,0 mg U/L) - Amostra 3A.

FO : D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125 M em querosene.

FO/FA : 1/2

Temperatura : 40 - 45°C

Tempo de agitação : 10 min.

Tempo de separação de fases : 10 min.

TABELA IV.3.1. VALORES DE EQUILIBRIO, POR ESTÁGIO, DA EXTRAÇÃO EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE REALIZADA NAS CONDIÇÕES DESCRITAS PELA LITERATURA.

FASE ESTÁGIO	1ª (mg U/L)	2ª (mg U/L)	3ª (mg U/L)	4ª (mg U/L)	5ª (mg U/L)	6ª (mg U/L)
FASE ORGÂNICA	120,8	79,8	50,3	29,6	16,3	5,5
FASE AQUOSA	33,6	20,0	14,5	6,4	3,6	1,0

- CONDIÇÕES :

FA : H_3PO_4 - 6M - (49,0 mg U/L) - Amostra 3A.

FO : D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene

FO/FA : 1/2

Temperatura : 40 - 45°C

Tempo de agitação : 10 min.

Tempo de separação de fase : 10 min.

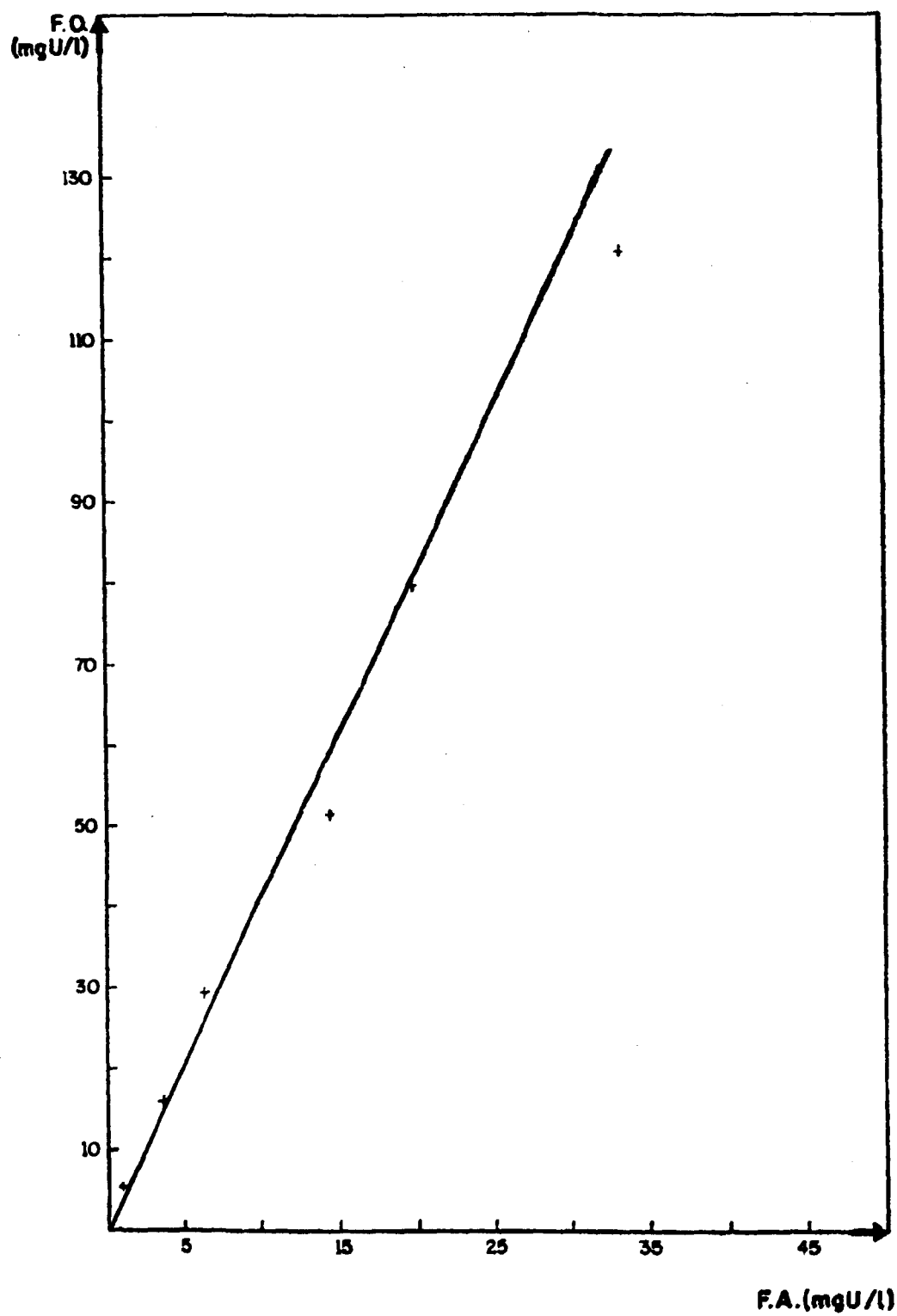


Fig. IV.3.1 - Isotherma de extração do urânio do ácido fosfórico obtida a partir dos dados da 1ª extração em pseudo-contracorrente.

IV.3.2. DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DE EXTRAÇÃO.

IV.3.2.1. EQUAÇÃO DE FENSKE.

Satisfeita a condição de que a isoterma de extração do sistema é linear, usou-se a equação de Fenske⁽¹⁰⁾ (item III.5.4.1.) para calcular o número de estágios ideais para um rendimento de 95%.

O coeficiente de extração empregado nesta equação, 4,9, foi aquele obtido experimentalmente para a razão molar D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125 M em querosene, apresentado na Tabela IV.1.3.

Estimou-se o número de estágios ideais, usando os seguintes valores :

$$K = 4,9$$

$$E = K \cdot \frac{1}{2} = 2,45$$

$$C_f = 49,0 \text{ mg U/L}$$

$$Y_o = 0$$

$$\text{rendimento (admitido)} = 95\%, C_r = 2,45$$

O número de estágios ideais encontrado pela equação de Fenske foi 4. Admitindo uma eficiência de 80%, por medida de segurança, para os misturadores-decantadores em processos contínuos, obteve-se o número de estágios reais igual a 5.

O experimento mostrou-se bastante satisfatório uma vez que não se verificou problema algum no caso do ácido fosfórico nacional; observou-se uma boa separação de fases e obteve-se para um rendimento de 95%, 5 estágios reais extração.

IV.3.2.2. MÉTODO GRÁFICO DE McCABE-THIELE.

A partir dos dados apresentados na Tabela IV.3.I, procedeu-se à determinação do número de estágios ideais pelo processo gráfico de McCabe-Thiele.

As condições de processo foram fixadas em :

$$X_a = 49,0 \text{ mg U/L}$$

$$X_b = 2,45 \text{ mg U/L (admitiu-se uma perda de 5% de urânio no refinado).}$$

$$Y_o = 0$$

$$Y_b = 98 \text{ mg U/L}$$

Em seguida, fez-se a construção gráfica de acordo com o procedimento descrito no item III.5.4.2.. Pela fig. IV.3.2.2. podem-se observar os 4 estágios ideais obtidos para um rendimento de 95%.

Calcularam-se, segundo o item III.5.4.3., 5 estágios reais de extração, admitindo-se, uma eficiência de 80% para os misturadores-decantadores em processo contínuo.

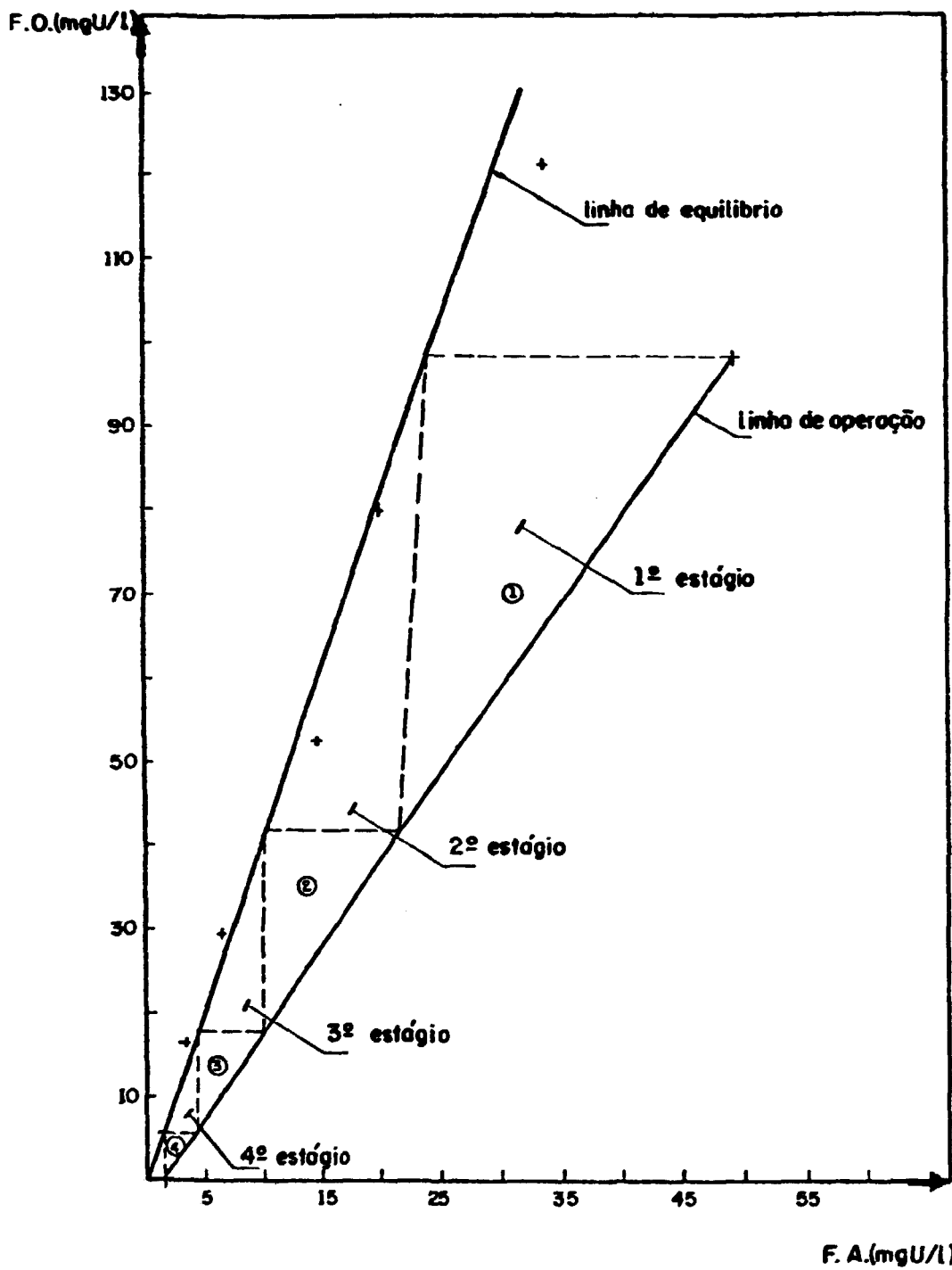


Fig. IV.3.2. - Determinação do número de estágios ideais na extração de urânio em pseudo-contra-corrente nas condições dadas pela literatura (1º pseudo-contra-corrente).

IV.3.3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO

Fez-se necessário o estudo da influência da temperatura sobre o coeficiente de distribuição (D), considerando-se que o ácido na saída do processo industrial encontra-se aquecido em aproximadamente 60°C.

Neste experimento usou-se a montagem apresentada no ítem III.4.1., fig. III.4.1.1. e o procedimento descrito no ítem III.5.3.1., ou seja, fizeram-se testes de extração em batelada variando-se a temperatura de 25°C a 60°C. Os resultados estão na Tabela IV.3.3.

TABELA IV.3.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.

TEMPERATURA (°C)	COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (D)	EXTRAÇÃO (%)
25	7,2	87,8
40	5,6	84,9
50	4,1	80,6
60	3,0	74,9

CONDIÇÕES :

FA : H_3PO_4 - 6M - 49,0 mg U/L - Amostra 3A

FO : D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene.

Relação de fases : 1/1

Tempo de agitação : 10 min.

Tempo de separação de fases: 10 min.

A partir dos dados da Tabela IV.3.3. construiu-se o gráfico da fig. IV.3.3.

Verificou-se pelo gráfico que o coeficiente de distribuição decresce com o aumento da temperatura.

Como citou-se anteriormente o H_3PO_4 sai com uma temperatura relativamente alta, $60^{\circ}C$. e poderia ser resfriado fácil e economicamente até $40^{\circ}C$. Para um resfriamento do ácido abaixo de $40^{\circ}C$, ter-se-ia um custo muito elevado.

Pelo gráfico, obteve-se o coeficiente de distribuição a $45^{\circ}C$ e tomou-se este coeficiente, de valor 4,8, como base para todos os outros experimentos.

IV.3.4. DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO FO/FA

Para a determinação da relação FO/FA usou-se o procedimento descrito no ítem III.5.3.1.

Na tabela IV.3.4. estão os valores de porcentagem de extração obtidos experimentalmente em função da relação de fases VO/VA.

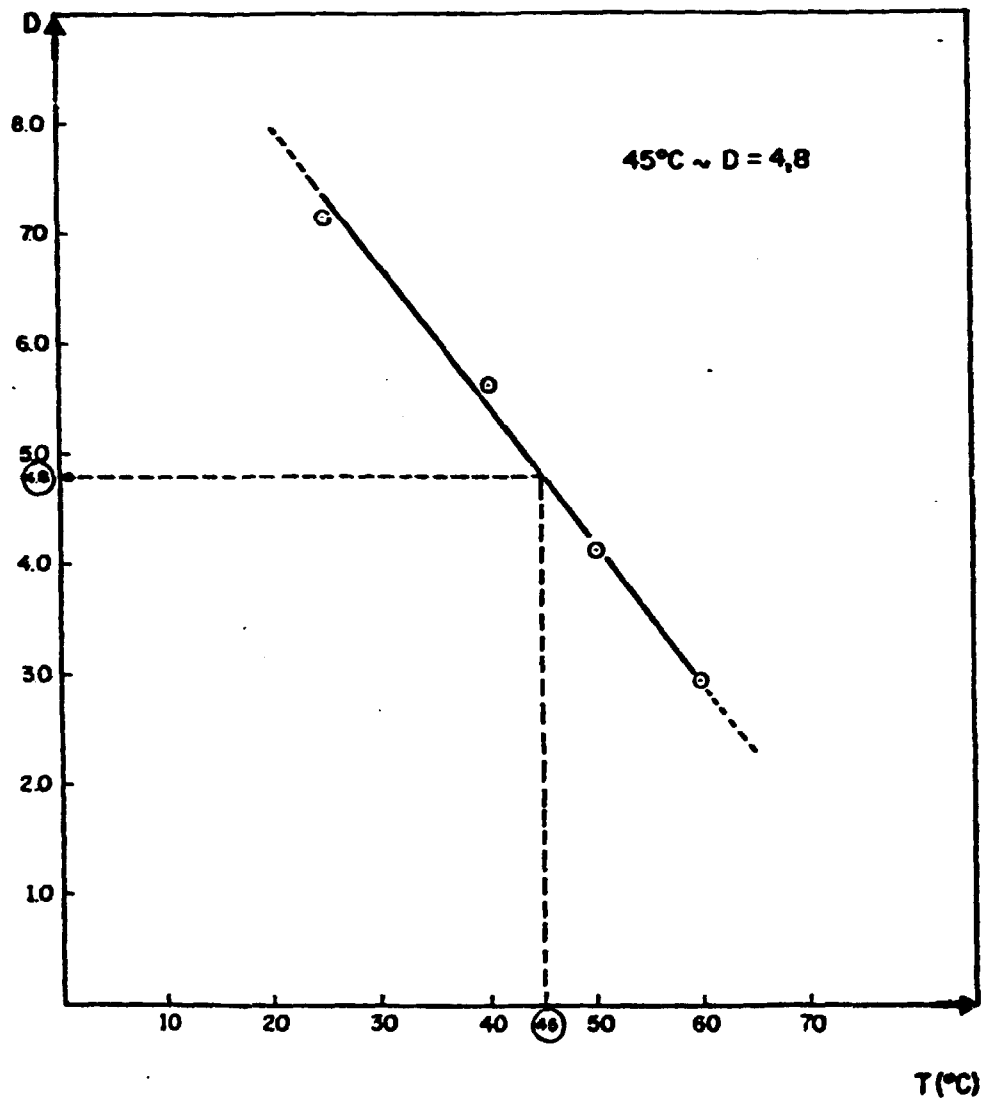


Fig. IV.3.3 - Efeito da temperatura sobre a extração de urânio em ácido fosfórico.

CONDIÇÕES : Vide Tabela 3.3.

TABELA IV.3.4. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DE FASES NA EXTRAÇÃO DE URÂNIO.

RELAÇÃO DE FASES VO/VA	EXTRAÇÃO (%)
1/1	82,8
1/2	81,0
1/3	71,2
1/4	65,2
1/5	60,9

CONDIÇÕES :

FA: H_3PO_4 - 6M - 49,0 mg U/L - Amostra 3A

FO: D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene.

Temperatura : 40 - 45°C

Tempo de agitação: 10 min.

Tempo de separação de fases: 10 min.

Relação de fases: 1/1 a 1/5.

Resolveu-se empregar a relação V_0/V_A igual $1/2$, considerando-se o compromisso entre a porcentagem de extração e a concentração de urânio no extrato orgânico, pois, relações de fases menores que $1/2$ apresentam uma baixa porcentagem de extração e com relações de fases maiores que $1/2$ ter-se-ia um extrato com menor concentração de urânio.

IV.3.5. DETERMINAÇÃO DE TEMPO DE EQUILÍBRIO

Fizeram-se os ensaios para determinação do tempo de equilíbrio usando-se o procedimento apresentado no item III.5.3.1. Os resultados estão na tabela IV.3.5.

TABELA IV.3.5. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DA EXTRAÇÃO DE URÂNIO EM ÁCIDO FOSFÓRICO.

TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA FA (mg/L)
0,5	8,5
1,0	7,8
2,0	6,9
5,0	6,9
10,0	7,3
15,0	6,9
30,0	6,9

CONDIÇÕES :

FA: H_3PO_4 - 6M - 49 mg U/L - amostra 3A

F0: D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene

Temperatura : - 45°C

Tempo de agitação : 0,5 - 30 min.

Tempo de separação de fases : 10 min.

Relação de fases : 1/1

Construiu-se o gráfico da fig. IV.

3.5. a partir dos dados da tabela IV.3.5.

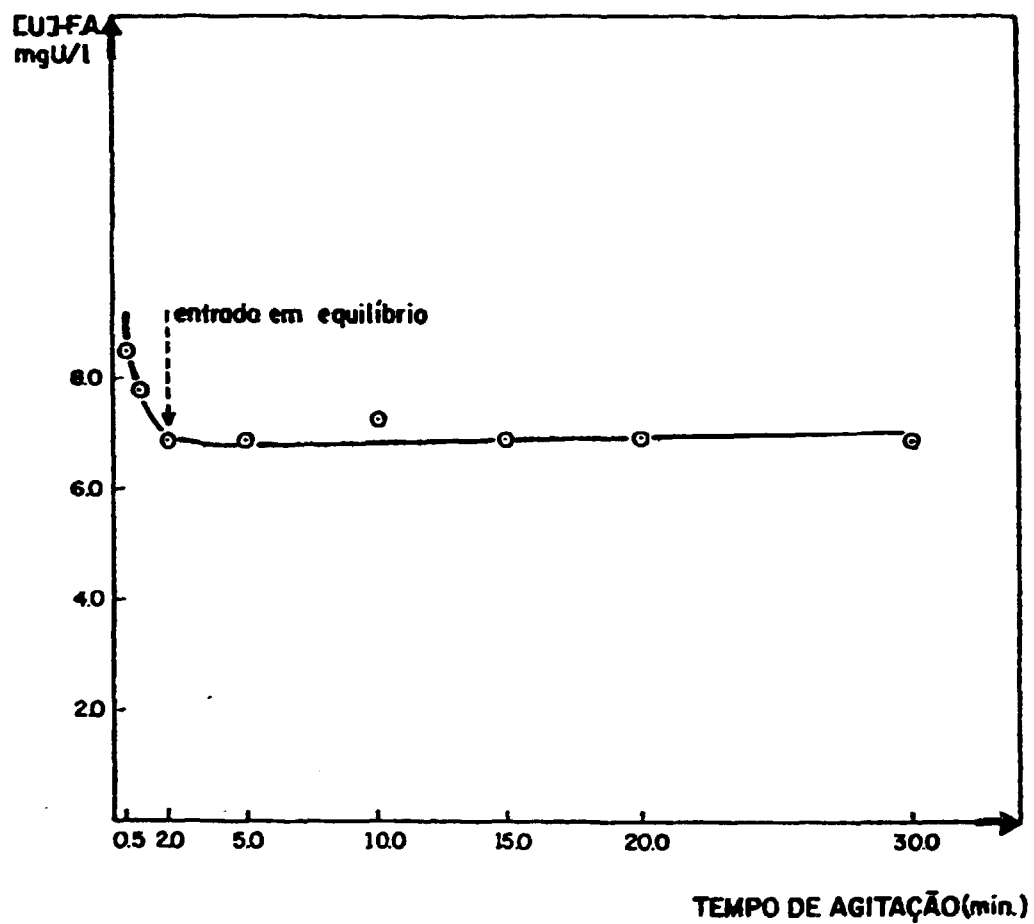


Fig. IV.3.5 - Determinação do tempo de equilíbrio de extração.

CONDIÇÕES : Vide tabela IV.3.5.

Observou-se pela fig. IV.3.5. que o tempo necessário para atingir o equilíbrio de extração do urânio foi de 2 minutos.

IV.3.6. VARIACÃO DOS VOLUMES DAS FO E FA APÓS O CONTACTO.

Realizou-se este experimento para verificar a variação de volumes das fases. No caso de uma contração de volume da fase orgânica o diagrama de McCabe-Thiele, pelo qual se obteve o número de estágios ideais, deverá ser modificado em função desta contração.

De acordo com a tabela IV.3.1, a concentração de urânio no 19 estágio foi de 120,8 mg U/L e o valor teórico calculado foi da ordem de 109,1 mg/L. Esta diferença entre o experimental e o teórico foi devido a erros de análises ou de contração de volume da FO.

Verificou-se se havia ou não contração de volume, procedendo de acordo com o ítem III.5.3.1. Observou-se que não houve alteração da interface no primeiro e nem no segundo experimentos.

Portanto, esta diferença entre os valores, teórico e experimental, foi possivelmente devido ao erro de análises.

IV.3.7. ESTIMATIVA DO NÚMERO DE ESTÁGIOS IDEAIS PARA A EXTRAÇÃO EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS.

Fez-se a estimativa do número de estágios para a extração em pseudo-contra-corrente nas condições otimizadas descritas a seguir :

FA = H_3PO_4 - 6M - 49,0 mg U/L - Amostra - 3A

FO = D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene

FO / FA = 1/2

Temperatura = 40 - 45°C

Tempo de agitação = 5 min.

Tempo de separação de fases = 10 min.

Tomou-se o valor do coeficiente de dis
tribuição à temperatura de 45°C, que segundo o gráfico IV.3.
3. foi de 4,8. Fez-se o cálculo conforme o procedimento des
crito no item III.5.4.1.,

$$K = 4,8$$

$$E = K \cdot \frac{1}{2} = 2,4$$

$$C_f = 49,0 \text{ mg U/L}$$

$$Y_0 = 0$$

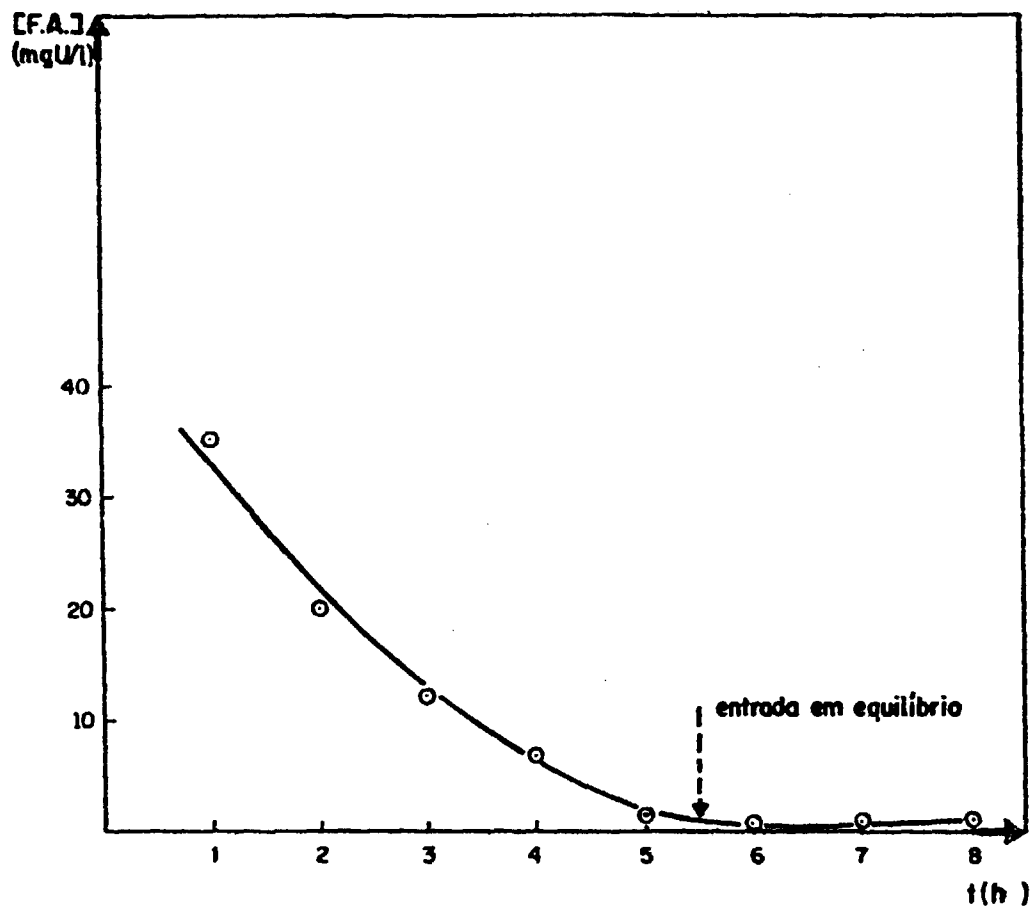
$$\text{rendimento} = 95\% \quad Cr = 2,45$$

O número de estágios ideais encontrado pe
la equação de Fenske foi 4. Admitindo uma eficiência de 80% pa
ra os misturadores-decantadores em processos contínuos, obtêm-
se para um rendimento de 95% o número de estágios reais igual
a 5.

IV.3.8. EXTRAÇÃO EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS.

Para finalizar esta parte do trabalho fez-se uma extração em pseudo-contra-corrente usando os parâmetros otimizados, verificando assim, o comportamento da extração de urânio e fazendo uma análise comparativa com a extração realizada nas condições dada pela literatura.

Portanto, as condições em que se realizou esta 2ª pseudo-contra-corrente foram : a fase aquosa, H_3PO_4 ~ 6M contendo 49,0 mg U/L (amostra 3A), a fase orgânica, D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene. Usou-se a relação de fases VO/VA = 1/2 e um tempo de agitação e separação de fases de 5 e 10 minutos, respectivamente. Manteve-se a temperatura em torno de 45°C. Pelos resultados da concentração de urânio na FA de saída, construiu-se a curva de equilíbrio, fig. IV.3.8..



g. IV.3.8 - Curva de equilíbrio da extração de urânio do ácido fosfórico em pseudo-contracorrente nas condições otimizadas (2ª pseudo-contracorrente)

CONDIÇÕES :

- FA : H_3PO_4 - 6M contendo 49,0 mg U/L (Amostra 3A).
- FO : D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene
- Temperatura : $\sim 45^\circ C$
- Tempo de agitação : 5 min.
- Tempo de separação de fases : 10 min.
- Relação de fases : FO/FA : 1/2

IV.3.9. NÚMERO DE ESTÁGIOS IDEAIS PELO DIAGRAMA DE MCCABE-THIELE.

Calculou-se o número de estágios ideais como descrito no item III.5.4.2, usando-se os dados de equilíbrio das fases, aquosa e orgânica, apresentados na tabela IV.3.9.

TABELA IV.3.9. VALORES NO EQUILÍBRIO, POR ESTÁGIO, DA 2^a EXTRAÇÃO EM PSEUDO-CONTRA-CORRENTE.

FASE ESTÁGIO (U,mg/L)	1º	2º	3º	4º	5º	6º
FASE ORGÂNICA	120,8	77,4	48,5	26,7	14,5	4,9
FASE AQUOSA	35,4	20,3	12,2	6,9	1,4	0,9

CONDIÇÕES :

FA : H_3PO_4 - 6M-49,0 mg U/L (Amostra 3A)

FO : D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene.

Relação de fases: FO/FA = 1/2

Temperatura : ~ 45°C

Tempo de agitação : 5 min

Tempo de separação de fases : 10 min.

Os parâmetros de processo foram fixados em,

$$X_a = 49,0 \text{ mg U/L}$$

$$X_b = 2,45 \text{ mg U/L (admitiu-se uma perda de 5\% de urânio no refinado).}$$

$$Y_a = 0$$

$$Y_b = 98 \text{ mg U/L}$$

Determinaram-se graficamente 4 estágios ideais representados pela fig. IV.3.9. Admitindo-se uma eficiência de 80% para os misturadores-decantadores em processos contínuos, tem-se que o número de estágios reais foi igual a 5, como na primeira pseudo-contra-corrente.

A operação de extração da segunda pseudo-contra-corrente correspondeu ao esperado, uma vez que não apresentou problema algum de emulsão, atingiu-se o equilíbrio em torno de 6 horas de operação e obtiveram-se para um rendimento de 95%, 5 estágios reais de extração.

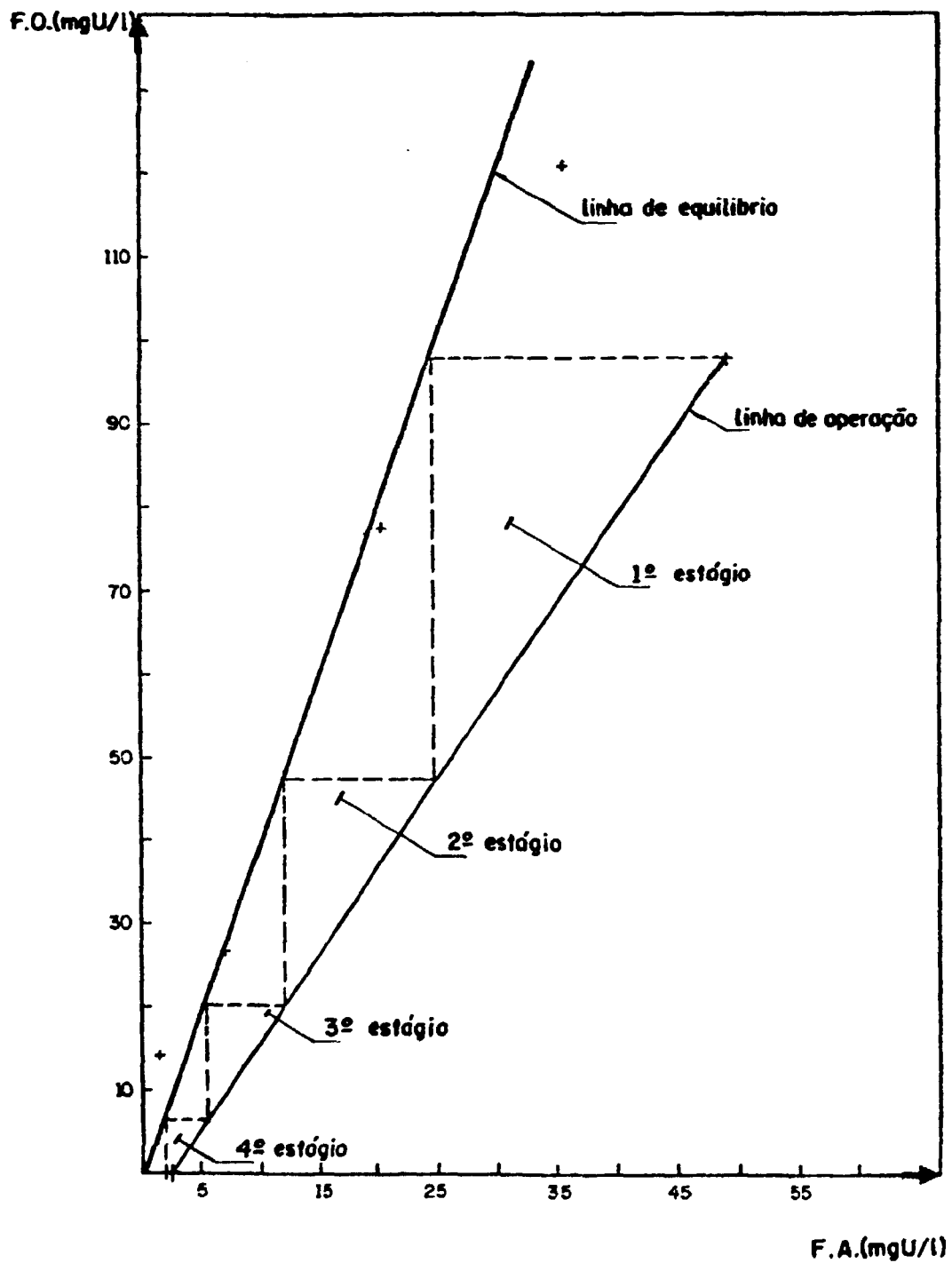


Fig. IV.39- Determinação do nº de estágios ideais na extração de urânio em pseudo-contra-corrente nas condições otimizadas (2º pseudo-contra-corrente).

IV.4. EXTRACÃO CONTÍNUA EM CONTRA-CORRENTE NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS.

Realizaram-se as extrações em processos contínuos, para comprovar os dados obtidos neste trabalho em experimentos bem próximos de uma situação real e também observar as dificuldades de ordem operacional como o comportamento do solvente, do ácido fosfórico e do equipamento usado.

Montou-se um arranjo experimental (figs. III.4.2.1. e III.4.2.2.) com 5 estágios de equilíbrio, operando em contra-corrente, nas condições otimizadas nos testes de extração em batelada e em pseudo-contra-corrente.

- PRIMEIRA OPERAÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO -

Baseando-se nos dados da curva de equilíbrio (fig. IV.3.8.), onde verifica-se que o sistema entra em equilíbrio após 6 horas de operação, fez-se o primeiro teste de extração contínua em uma operação de 11 horas, dando-se, assim, uma grande margem de segurança para que se atingisse o equilíbrio.

Coletaram-se alíquotas da FA de saída em intervalos de 1 hora. Os valores obtidos neste primeiro teste estão na tabela IV.4.1.

TABELA IV.4.1. RESULTADO DAS ANÁLISES DA FASE AQUOSA DA 1ª
OPERAÇÃO EM REGIME CONTÍNUO.

AMOSTRA (FA) (h)	CONCENTRAÇÃO U, mg/L
1	6,6
2	5,2
3	4,5
4	3,6
5	3,1
6	2,8
7	2,6
8	2,5
9	1,9
10	2,4
11	1,7

CONDIÇÕES :

FA : H_3PO_4 ~ 6M contendo 45,9 mg U/L (Amostra 3B)

FO : D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene

Alimentação : FA = 0,96 L/h

FO 2 0,48 L/h

Tempo de residência: Câmara de mistura : 10 min.

Câmara de separação: 30 min.

Observou-se que o resultado não corresponde ao esperado, uma vez que não se atingiu o equilíbrio dentro de um período de 6 a 8 horas de operação.

Houve, também, dois problemas críticos que fez com que se interrompesse a operação: um foi o controle das vazões, sendo posteriormente solucionado pela troca das válvulas de polietileno, tipo agulha, por válvulas estranguladoras, de aço inox; outro, foi um vazamento na camisa de aquecimento.

Verificou-se, também, nesta operação nenhum problema de emulsão e fácil controle das interfaces.

- SEGUNDA OPERAÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO -

Devido aos problemas ocorridos na primeira operação, programou-se um segundo experimento nas mesmas condições, porém, operando-se durante 21 horas e com um controle rigoroso, em intervalos de 15 minutos, das vazões aquosa e orgânica. Fez-se também uma revisão completa em todos os misturadores-decantadores a fim de evitar qualquer vazamento durante a operação.

Coletaram-se as amostras da fase aquosa, para o controle analítico, em intervalos de 1 hora. Os resultados obtidos neste experimento estão na tabela IV.4.2.

A partir dos dados da tabela IV.4.2., construiu-se a curva de equilíbrio (fig. IV.4.2.) onde observa-se que o sistema entra em equilíbrio após 15 horas de operação e determinou-se pela FA residual, um rendimento de 96,3% para esta extração em processo contínuo.

Constatou-se, neste segundo experimento, um ótimo desempenho dos misturadores-decantadores durante toda a operação, não observando-se problema algum de ordem operacional. Com o rendimento de 96,3% obtido verificou-se que a extração contínua do urânio nas condições otimizadas foi boa, correspondendo ao esperado.

TABELA IV.4.2. RESULTADOS DAS ANÁLISES DA FASE AQUOSA DA 2ª
OPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO CONTÍNUA.

AMOSTRA (FA) (h)	CONCENTRAÇÃO U, mg/L
1	7,1
2	5,4
3	3,9
4	3,5
5	3,3
6	3,1
7	3,0
8	2,9
9	2,4
10	2,4
11	1,8
12	2,0
13	1,9
14	1,8
15	1,6
16	1,5
17	1,7
18	1,6
19	1,6
20	1,6
21	1,6
residual	1,7

CONDIÇÕES :

FA : H_3PO_4 ~ 6M contendo 45,9 mg U/L (amostra 3B)

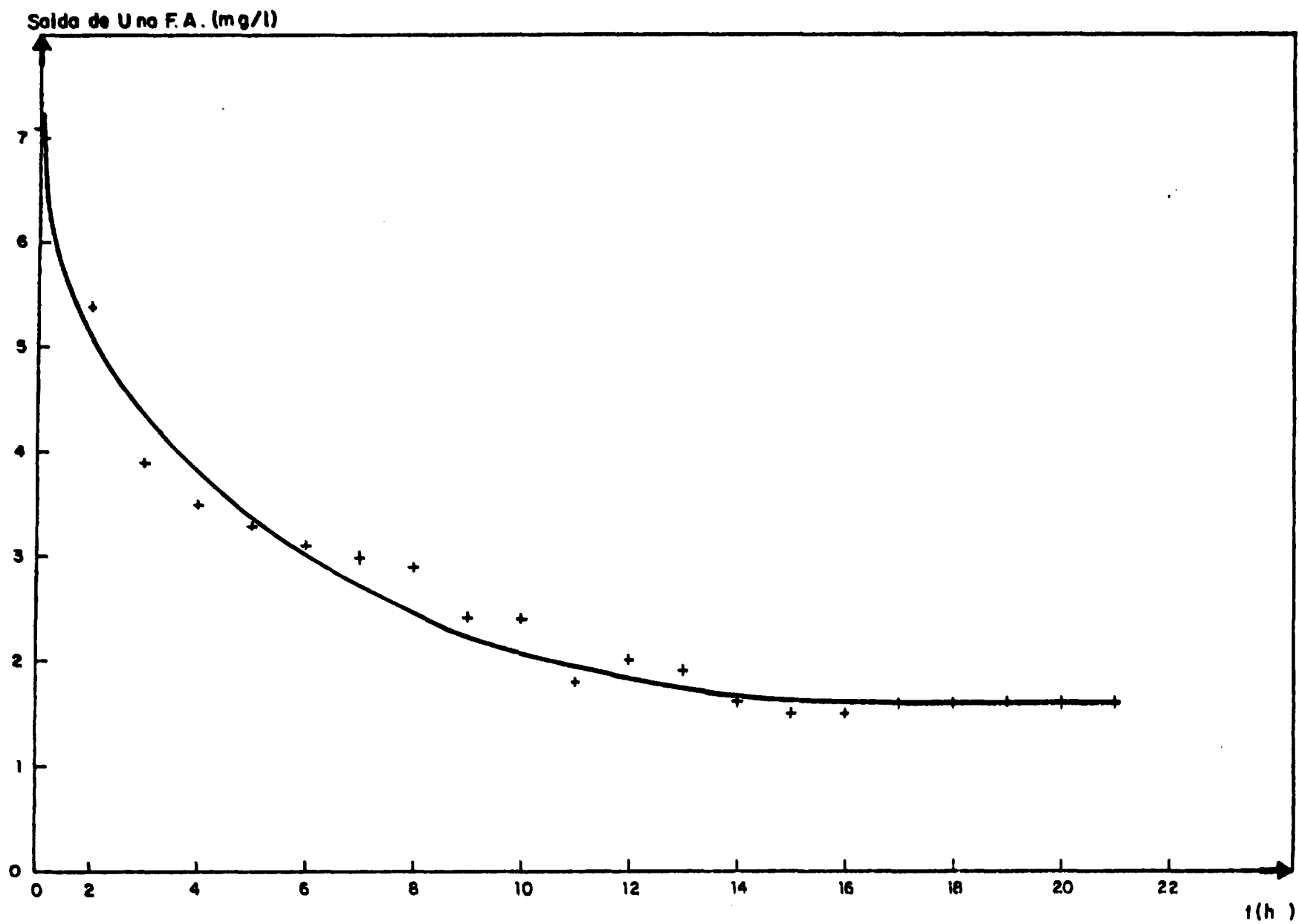
FO : D2EHPA 0,5M/TOPO 0,125M em querosene

Alimentação : FA: 0,96 L/h

FO: 0,48 L/h

Tempo de residência : Câmara de mistura : 10 min.

Câmara de separação : 30 min



ig. IV.4.2- Curva de equilíbrio da extração contínua de urânio do ácido fosfórico.

CONCLUSÃO

Pelos dados obtidos nos experimentos de extração aqui descritos pode-se confirmar a escolha do processo de recuperação de urânio em ácido fosfórico comercial. Comprovou-se uma boa extração de urânio pela mistura sinérgica do ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico com óxido de trioctilfosfina em querosene. Este sistema extrator, embora composto por solventes de custo relativamente alto, é muito seletivo e estável.

A técnica de extração com solventes em misturadores-decantadores tipo " Pump-Mix ", nas condições otimizadas, mostrou-se muito eficiente, permitindo obter para cinco estágios reais um rendimento de 96% na extração contínua de urânio.

Os resultados demonstraram a viabilidade do uso desta etapa de extração no projeto básico para uma unidade piloto de recuperação de urânio em ácido fosfórico comercial fabricado no país. Justifica-se assim a continuação deste projeto, estudando-se a lavagem da fase orgânica e a reversão do urânio nela contido, obtendo-se os dados que irão complementar o processo de recuperação de urânio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, M.G. de & ABRÃO, A. Aproveitamento do urânio como sub-produto do fosforito do nordeste brasileiro. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abr. 1976. (IEA-Pub-416).
2. ALMEIDA, M.G. de. Estudo para aproveitamento do urânio como sub-produto do fosforito do nordeste brasileiro. São Paulo, 1974. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da USP).
3. ARNOLD, W.D. Recent studies of uranium recovery from wet process phosphoric acid with octyphenyl acid phosphate. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, annual meeting held in Miami Beach, Flórida 10-15 sep. 1978. (CONF-780902-14).
4. ARNOLD, W.D.; MCKAMEY, D.R.; BAES, C.F. Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid with octyphenyl acid phosphate. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21:301-8, 1982.
5. ARNOLD, W.D.; MCKAMEY, D.R.; BAES, C.F. Progress report on uranium recovery from wet-process phosphoric acid with octyphenyl acid phosphate. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., Jan., 1981. (ORNL-TM-7182).

6. BADGER, L.W. & BANCHERO, T.J. Introduction to chemical engineering. New York, McGraw Hill, 1955. p.360-2.
7. BERRY, W.W. Recovery of uranium from phosphoric acid. Chem. Eng. Prog., 77:76-82, 1981.
8. BLAKE, C.A.; BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F. Solvent extraction of uranium (and vanadium) from acid liquor with trialkylphosphine oxides. Oak Ridge National Lab., Aug., 1955. (ORNL-1964).
9. BLAKE, C.A.; SCHMITT, J.M.; HOINER, D.E. Synergistic uranium extraction system. In: BROWN, K.B. & RYON, A.D. Progress report on raw material. Oak Ridge National Lab., 1957. p.3-17. (ORNL-2346).
10. BOCH, J. & VALINT JR, P.L. Uranium extraction from wet phosphoric acid. A liquid membrane approach. Ind. Eng. Chem. Fundam., 21:417-22, 1982.
11. BRITO, A. Fosfatos procuram auto-suficiência. Química e Derivados, 22:55-65, 1967.
12. BUNUS, T.F.; DOMOCOS, V.C.; DUMETRESCU, P. Synergic extraction of uranium from phosphate solutions with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and tri-n-octyl phosphine oxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 40:117-21, 1978.

13. CORDERO, G.G.; JODRA, L.G.; OTERO, J.L.; JOSA, J.M.G. Recuperación del urânio del ácido fosforico. Energ. Nucl. Españã, 21(109):297-303, 1977.
14. CRONAN, C.S. Capryl pyro-phosphate Ester extracts uranium from wet process phosphoric acid, process flow sheet. Chem. Eng., 4:108-11, 1959.
15. DANTAS, E.S.K. Acompanhamento Analítico do Projeto do Áci do Fósforico, São Paulo, 1984 (Relatório de Atividades, MQ, IPEN-CNEN/SP).
16. DAR, K.K.; JAYARAMAN, K.M.V.; BHATNAGAR, D.V.; GARG, R.K.; MURTHY, T.K.S. Uranium and resources and development of technology for their extraction. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Peaceful uses of atomic energy, proceedings of the 4.th international conference of....held in Geneva 6-16 sep., 1971. New York, United Nations, 1972. v.8 p.99-112.
17. DAVIDSON, J.K.; SHAFER, JR, A.C.; HIAAS JR, W.O. Applica-tion of mixer-settlers to the purex process. Schenectady N.Y., Knolls Atomic Power Lab., May, 1957. (KAPL-1809).
18. DEHPA extractant. The answer to tomorrow's metal recovery opportunities. Richmond, Va., Mobil Chemical Company, Chemical Products Division, s.d. p.1-6. (Mobil Technical Bulletin, 052383).

19. DEHPA extractant. Richmond, Va., Mobil Chemical, Phosphorus Division. p.1-17 (Product Information Bulletin, 081201).
20. DERRY, R. The recovery of uranium from phosphatic sources in relation to the E.E.C. Commission of the European Communities, December, 1980.
21. DE VOTO, R.H. & STEVENS, D.N. eds. Uraniferous phosphate resources and technology and economics of uranium recovery. v.2.: Technology and economics of uranium recovery from phosphate resources. Grand Junction, CO., Bendix Field Engineering, 1979. d
22. FERREIRA, J.B.C.; CARVALHO, F.M.S. de; ABRÃO, A. Separação de urânio e outros metais em ácido fosfórico comercial por troca iônica e determinação voltamétrica do urânio. In: QUÍMICA, 24º. congresso brasileiro, realizado em São Paulo de 10-15 de Outubro, 1983, IPT (separata).
23. FRANÇA, JR, J.M. Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica. São Paulo, out., 1972. (IEA-Pub-277).

24. HURST, F.J.; ARNOLD, W.D.; RYON, A.D. Recovering uranium from wet-process phosphoric acid. Chem. Eng., 84:56-7, 1977.
25. HURST, F.J. & CROUSE, D.J. Recovery of uranium from wet process phosphoric acid by extraction with octyl-phenyl phosphoric acid. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 13(3):286-91, 1974.
26. HURST, F.J.; CROUSE, D.J.; BROWN, K.B. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 11(1):122-8, 1972.
27. HURST, F.J.; CROUSE, D.J.; BROWN, K.B. Solvent extraction of uranium from wet process phosphoric acid. Oak Ridge National Lab., 1969. (ORNL-2522).
28. HURST, F.J. & POSEY, F.A. Long-term potential of uranium recovery from H_3PO_4 . In: SULFURIC/phosphoric acid plant operations. New York, AICHE, 1982. p.184-94.
29. KETZINEL, Z.; VOLKMAN, Y.; YAKIR, D. Recovery of uranium from I.M.I. phosphoric acid process. Tel Aviv, Israel; Atomic Energy Commission, s.d. (IA-1268).
30. KOULOHERIS, A.P. Uranium from phosphoric acid. Chem.Eng., 87:82-4, 1980.

d.

31. KOULOHERIS, A.P. Uranium recovery from phosphoric acid.
London, The Fertiliser Society, 1979. (separata).
32. LIMA, J.M.G. de. Perfil analítico dos fertilizantes fosfatados. Brasília, D.F., Ministério de Minas e Energia, Dpto. de Produção Mineral, 1976. (Bol.,39).
33. McCABE, W.L. & SMITH, J.C. Unit operation of chemical engineering. New York, McGraw-Hill, 1956. p.607-40.
34. MacCREADY, W.L.; WETHINGTON JR, A.W.; HURST, F.J. Uranium extraction from Florida phosphate. Nucl. Technol., 53:344-53, 1981.
35. MANUAL do ácido fosfórico. Comissão para movimentação de produtos especiais. Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro de Petróleo, setembro 1977. p.14-83.
36. MONHEMIUS, A.J. An introduction to metallurgical solvent extraction. Rio de Janeiro, COPPE, 1975. (P.D.1/75).
(Lecture notes for a small course).
37. NOBRE, J.S.M. Separação e concentração de urânio por cromatografia: sistema U(VI)-H₃PO₄. São Paulo, 1981.
(Dissertação de Mestrado, IPEN).

38. PALEI, P.N.; NEMODRUCK, A.A.; DUYDOV, A.V. Fast extraction photometric determination of U with arsenazo III reagent. Radiokhimiya, 3(2):181-2, 1961.
39. PERRY, J.H. Chemical engineers handbook. 4 ed. New York, McGraw-Hill, 1963.
40. RING, R.J. Recovery of by-product uranium from the manufacture of phosphatic fertilisers. At. Energy Aust., 20:12-20, 1977.
41. RITCEY, G.M. & ASBROOK, A. W. Solvent extraction. New York, Elsevier, 1979. Pt.2.
42. SÁ, L.C.M. de. Tratamento de apatitas através do ácido sulfúrico para obtenção de urânio. Min. Metal, (419):42-3, 1980.
43. SHREVE, R.M. & BRINK JR, J.A. Industria de processos químicos. 4 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.
44. STEVENS, D.N. Uranium recovery from phosphoric acid. In: URANIUM resource technology seminar, held in Golden, CO., 12-14 March, 1979.
45. STOLTZ JR, E.M. Recovery of uranium from phosphate ores. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second united nations international conference, held in Geneva, 1-13 Sep. v.3: Processing of raw materials. Geneva, 1958. p.234-9.

46. UNITED KINGDOM. U.K. Patent 2082-154. Extracting uranium values from aqueous phosphoric acid. Markham, D. & ROBINSON, F.L. Mar.8, 1982.
47. URÂNIO NO BRASIL. Rio de Janeiro, CNEN, 1974.
48. URANIUM extraction from H_3PO_4 . A review. Phosphorus Potassium, (108):20-3, 1980.
49. VOGEL, A.I. Química analítica qualitativa. 5 ed. Buenos Aires, Argentina, Kapelusz, 1969. p.19; 282.
50. VOGEL, A.I. Macro and semimicro inorganic analysis. 4 ed. London, Longman, 1968.