

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
CAMPUS DE POÇOS DE CALDAS**

**PAULO LIMA**

**RECUPERAÇÃO DE URÂNIO E DE TERRAS RARAS DO  
RESÍDUO GERADO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS**

Poços de Caldas/MG

2014

**PAULO LIMA**

**RECUPERAÇÃO DE URÂNIO E DE TERRAS RARAS DO RESÍDUO  
GERADO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Neide Aparecida Mariano

Co-orientadora: Érika Coaglia Trindade Ramos

Poços de Caldas/MG

2014

Lima, Paulo.

Recuperação de urânio e de terras raras do resíduo gerado no tratamento de águas ácidas / Paulo Lima. – 2014.

77 f. -

Orientadora: Neide Aparecida Mariano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.

Bibliografia.

1. Urânio. 2. Metais Terras Raras. 3. Minas – Drenagem. 4.  
Hidrometalurgia. 5. Minerais de Sulfeto. I. Mariano, Neide Aparecida.  
II. Título.

CDD: 620.11

**PAULO LIMA**

**RECUPERAÇÃO DE URÂNIO E DE TERRAS RARAS DO RESÍDUO  
GERADO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS**

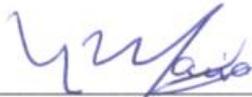
Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, nível Mestrado, da Universidade Federal de Alfenas, como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas.

Orientadora: Neide Aparecida Mariano

Aprovada em Poços de Caldas, 14 de fevereiro de 2014.

Banca Examinadora:

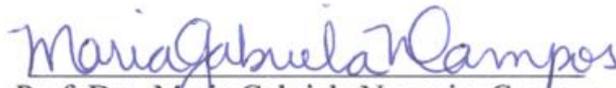


---

Prof.ª. Dra. Neide Aparecida Mariano

Orientadora

Universidade Federal de Alfenas – *campus* Poços de Caldas



---

Prof. Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos

Universidade Federal de Alfenas – *campus* Poços de Caldas



---

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Universidade Federal de São Carlos – *campus* São Carlos

*À minha esposa Maria Isabel e aos meus filhos  
Paula, Lucas e Vinícius pelo incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por todas as oportunidades que me concedeu.

Ao Dr. Antônio Luiz Quinelato por disponibilizar as instalações do Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC) para a realização dos ensaios e das análises químicas envolvidos no trabalho.

Ao Dr. Henrique Takuji Fukuma e ao M.Sc. Raul Alberto Sodré Villegas pelo incentivo e apoio recebidos na execu o deste trabalho.

Ao Dr. Marcos Roberto Lopes do Nascimento e ao Dr. Rodrigo Leandro Bonifácio pela disponibilidade da infraestrutura do Laboratório Analítico.

  minha orientadora Dra. Neide Aparecida Mariano pela presteza e firmeza com que me mostrou as dire es a serem tomadas nos momentos de indefini o.

Aos professores Maria Gabriela e Tomaz Toshimi Ishikawa pela gentileza de fazerem parte da banca.

Aos estagiários Adriano Mota Ferreira e Luciano Kobo Pereira Pinto pelo auxílio na formata o, execu o dos ensaios e análises químicas que demandaram o trabalho.

Aos técnicos Carlos Ant nio de Oliveira, Luisa Mara Guerreiro, Pedro Renato Claudiano e Wilson Custódio pelo apoio analítico recebido.

  Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela oportunidade oferecida e disponibilidade de suas instala es em Poços de Caldas.

  Coordena o de Aperfei amento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo ao profissional de nível superior.

  Funda o de Amparo   Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelas bolsas de inicia o científica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento   pesquisa científica e tecnológica e pelo incentivo   forma o de pesquisadores.

Ao Programa de Pós-Gradua o em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pelo oferecimento do curso de Mestrado Acad mico.

  Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), *campus* de Poços de Caldas, pela infraestrutura física e acad mica colocada não são   minha disposi o, mas a todos aqueles que a ela recorrerem.

## RESUMO

Em algumas minerações onde ocorre a presença de minerais sulfetados, na forma de pirita, pode ocorrer drenagem ácida de mina (DAM), constituindo um dos principais problemas de impacto ambiental. Para evitar que a DAM comprometa os compartimentos aquíferos e atinja as imediações às minerações, realiza-se um tratamento que consiste na sua neutralização com uma suspensão de cal hidratada. Os contaminantes que se encontravam solúveis na DAM são precipitados permanecendo na fase sólida. O trabalho ora apresentado visa à recuperação de urânio e de terras raras presentes em um destes precipitados que é constituído de diuranato de cálcio (DUCA), em referência ao composto de urânio presente e hidróxidos metálicos em uma matriz de sulfato de cálcio. Este material apresenta teor de aproximadamente 0,25% de octóxido de triurânio ( $U_3O_8$ ) e 2,5% de óxidos de terras raras ( $TR_2O_3$ ). A recuperação de urânio e de terras raras contidos no precipitado foi realizada através de um processo hidrometalúrgico, envolvendo etapas de lixiviação sulfúrica, extração por solvente e precipitação. Da massa de DUCA estocada na cava da mina é prevista uma recuperação de aproximadamente 12 toneladas/ano de  $U_3O_8$ , na forma de concentrado, diuranato de amônio ( $NH_4U_2O_7$ ), e 120 toneladas/ano de  $TR_2O_3$  na forma de concentrado de hidróxido de terras raras ( $TR(OH)_3$ ). Resultados de ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico apresentaram solubilização de 96% para urânio e 90% para terras raras. Na extração de urânio da lixívia obtida usou-se Alamina 336<sup>®</sup> e para as terras raras a Alamina Primene JMT<sup>®</sup>, para a re-extração de urânio e de terras raras usou-se soluções de cloreto de sódio e solução do ácido clorídrico, respectivamente. Obteve-se um rendimento de 99,7% e de 99,9%, nas etapas de extração e de re-extração de urânio da lixívia respectivamente. O rendimento de precipitação de urânio foi de 99,9%. Na extração de terras raras conseguiu-se rendimento de 99,9% para o Ce, 99,7% para o La e 92,0% para o Nd. Os precipitados de urânio e de terras raras obtidos apresentaram respectivamente purezas de 85,7% de  $U_3O_8$  e 57,75 % de TR. O trabalho dará suporte para as decisões das Indústrias Nucleares Brasileiras (INB) na atividade de remediação ambiental da cava da mina.

**Palavras-chave:** Urânio. Terras raras. Drenagem ácida. Hidrometalurgia. Minerais Sulfetados.

## ABSTRACT

In some mines, where sulfide minerals can occur in form of pyrite, acid mine drainage may occur (AMD), as it constitutes one of the main environmental impact problems. To prevent the AMD to compromise aquifers compartments and reach the mine surroundings, a treatment consisting in its neutralization with the use of a hydrated lime suspension is conducted. Contaminants that were soluble in the AMD are precipitated, remaining through their solid phase. The work here presented aims at the recovery of uranium and rare earths found in one of these precipitates, which consists of calcium diuranate (DUCA, in reference to the uranium compound) and metal hydroxides in a calcium sulfate matrix. This material contains approximately 0.25% of triuranium octoxide ( $U_3O_8$ ) and 2.5% of rare earth oxides ( $TR_2O_3$ ). The recovery of uranium and rare earths contained in the precipitate was performed through a hydrometallurgical process involving steps of sulfuric leaching, solvent extraction and precipitation. From the stored DUCA mass, a recovery of approximately 12 tons/year of  $U_3O_8$  in the form of concentrate, ammonium diuranate ( $NH_4U_2O_7$ ) and 120 tons/year of  $TR_2O_3$  in the concentrate form of rare earths hydroxide ( $TR(OH)_3$ ) is expected. Test results of leaching with sulfuric acid presented solubilization of 96% for uranium and 90% for rare earths. Alamina 336 was used for uranium extraction from lixiviation and Alamina Primene for the rare earths. For re-extraction of uranium and rare earths, solutions of sodium chloride and hydrochloric acid were used respectively. A percentage yield of 99.7% and 99.9% was obtained in the steps of uranium extraction and re-extraction from lixiviation, respectively. The precipitation yield of uranium was 99.9%. On the extraction of rare earths a yield percentage of 99.9% was obtained for Ce, 99.7% for La and 92.0% for Nd. The obtained uranium and rare earths precipitates presented purities of 85.7% ( $U_3O_8$ ) and 57.53% (TR), respectively. This work will serve as support to the decisions made by the Brazilian Nuclear Industries (INB) over the environmental remediation activities of the mine open pit.

**Keywords:** Uranium. Rare earths. Acid mine drainage. Hydrometallurgical. Sulfide minerals.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Deposição de DUCA na cava da mina – INB – Caldas-MG.....	20
Figura 2 - Planta piloto de extração por solvente em operação contínua.....	32
Figura 3 - Diagrama de McCabe-Thiele típico.....	33
Figura 4 - Localização do ponto de amostragem do DUCA na Cava da Mina- INB/Caldas – MG.....	37
Figura 5 - Fluxograma do processo de recuperação de urânio e de terras raras.....	38
Figura 6 - Sistema de lixiviação do DUCA.....	41
Figura 7 - Sistema de extração de urânio. ....	43
Figura 8 - Sistema de re-extração de urânio. ....	43
Figura 9 - Extrato orgânico e re-extrato aquoso de urânio.....	44
Figura 10 - Precipitação do diuranato de amônio.....	46
Figura 11 - Precipitação do diuranato de amônio.....	46
Figura 12 - Filtração do diuranato de amônio. ....	47
Figura 13 - Precipitação de terras raras. ....	48
Figura 14 - Gráfico de solubilização de urânio e de terras raras (relação ácido/DUCA).....	51
Figura 15 - Gráfico de solubilização de urânio e de terras raras (temperatura). ....	53
Figura 16 - Gráfico de solubilização de urânio e de terras raras (tempo de lixiviação).....	54
Figura 17 - Isoterma de extração de urânio. ....	55
Figura 18 - Isoterma de re-extração de urânio.....	56
Figura 19 - Isoterma de extração de terras raras.....	57
Figura 20 - Isoterma de re-extração de terras raras. ....	58
Figura 21 - Solubilização do DUCA com reciclagem do refinado aquoso (70 °C, 2 horas). ...	60
Figura 22 - Diuranato de amônio (DUA)- $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . ....	63
Figura 23 - Óxido de terras raras ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ).....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais óxidos do urânio. ....	23
Tabela 2 - Reservas de urânio do Brasil. ....	23
Tabela 3 - Reservas mundiais. ....	24
Tabela 4 - Reservas ( $10^6$ toneladas). ....	25
Tabela 5 - Produtores de terras raras mundiais (toneladas). ....	25
Tabela 6 - Preços FOB base China em US\$/kg. ....	26
Tabela 7 - Resultados analíticos do DUCA. ....	50
Tabela 8 - Solubilização urânio e terras raras (relação ácido/DUCA) ....	52
Tabela 9 - Solubilização de urânio e de terras raras (temperatura). ....	53
Tabela 10 - Solubilização de urânio e de terras raras (tempo de lixiviação). ....	54
Tabela 11 - Solubilização com reciclo do refinado aquoso. ....	59
Tabela 12 - Condições de precipitação de urânio e de terras raras. ....	61
Tabela 13 - Caracterização química do DUA obtido em porcentagem peso. ....	62
Tabela 14 - Caracterização do concentrado de TR. ....	63
Tabela 15 - Avaliação econômica do processo químico de recuperação de $U_3O_8$ e TR. ....	66

## LISTA DAS PRINCIPAIS ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>BF4</b>	Bota-fora quatro
<b>BF8</b>	Bota-fora oito
<b>CAPES</b>	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
<b>CIPC</b>	Complexo Industrial de Poços de Caldas
<b>CNEN</b>	Comissão Nacional de Energia Nuclear
<b>CNPq</b>	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
<b>DAM</b>	Drenagem ácida de mina
<b>DUA</b>	Diuranato de amônio
<b>DUCA</b>	Diuranato de cálcio
<b>FA</b>	Fase aquosa
<b>FAPEMIG</b>	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
<b>FO</b>	Fase orgânica
<b>ICP-OES</b>	Espectrometria de plasma de argônio indutivamente acoplado
<b>INB</b>	Indústrias Nucleares do Brasil
<b>LAPOC</b>	Laboratório de Poços de Caldas
<b>OECD</b>	Organization for Economic Co-operation and Development
<b>PPGCEM</b>	Programa de Pós-Graduação em ciências e Engenharia de Materiais.
<b>RAD</b>	Relação ácido/DUCA
<b>TBP</b>	Fosfato de tributíla
<b>TOA</b>	Tri-n-octilamina
<b>TOPO</b>	Óxido tri-n-octilfosfina
<b>TR</b>	Terras Raras
<b>UNIFAL</b>	Universidade Federal de Alfenas, <i>campus</i> de Poços de Caldas
<b>UTM</b>	Usina de Tratamento de Minério

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA.....	16
2.2	INDÚSTRIAS NUCLEARES BRASILEIRAS (INB) .....	18
2.3	MERCADO DE URÂNIO .....	22
2.4	MERCADO DE TERRAS RARAS .....	24
2.5	LIXIVIAÇÃO.....	26
2.6	EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	27
2.7	TERMINOLOGIA DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES .....	28
2.8	TIPOS DE EXTRATANTES .....	29
2.9	EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO .....	30
2.10	SISTEMAS DE EXTRAÇÃO.....	31
2.11	DIAGRAMA DE MCCABE-THIELE.....	33
2.12	PRECIPITAÇÃO .....	35
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
3.1	AMOSTRAGEM.....	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO DUCA.....	38
3.3	ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO .....	39
<b>3.3.1</b>	<b>Determinação da relação ácido/DUCA (RAD) .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Determinação da temperatura de lixiviação .....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Determinação do tempo de lixiviação .....</b>	<b>40</b>

3.4	ENSAIOS DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO DE URÂNIO E TERRAS RARAS	41
3.5	RECICLAGEM DO RAFINADO AQUOSO DE TR NA LIXIVIAÇÃO	44
3.6	ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO	45
3.7	CARACTERIZAÇÃO DO DUA E DO TR(OH) <sub>3</sub>	48
3.8	METODOLOGIA DE ANÁLISES QUÍMICAS	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>50</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO DUCA	50
4.2	LIXIVIAÇÃO	51
4.2.1	Determinação da relação ácido/DUCA (RAD)	51
4.2.2	Determinação da temperatura de lixiviação	52
4.2.3	Determinação do tempo de lixiviação	53
4.2.5	Extração e re-extração de terras raras	57
4.2.6	Reciclagem do refinado aquoso de TR na lixiviação	59
4.3	PRECIPITAÇÃO DE URÂNIO E DE TERRAS RARAS	60
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO E DE TERRAS RARAS	62
<b>5</b>	<b>AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por energia cresce a cada dia. A solução apontada pela ciência é a busca da diversificação, não se prendendo a uma única fonte capaz de equacionar o problema, pois a escolha implica em limitações do custo/benefício. A escolha de uma determinada matriz geradora de energia depende de políticas e de riquezas naturais de cada país. As diversas formas viáveis economicamente de se obter energia em grande escala, desde há muito tempo, são a queima de combustíveis fósseis, a energia hidrelétrica (principal fonte energética do Brasil), energia solar, a energia eólica e a energia nuclear. Cada uma possui defensores e críticos.

A energia indiferentemente da forma de se obtê-la está no centro do debate sobre o futuro da humanidade. Por outro lado o aumento do consumo faz com que se busquem fontes alternativas que não sejam responsáveis pela emissão de gás carbônico.

A geração de energia através de usinas nucleares tem uma das melhores taxas de geração de calor, produzindo em larga escala de maneira concentrada e devido ao grande avanço dessa tecnologia, seu custo é altamente competitivo.

Para atender a uma demanda energética crescente muitos países voltaram a investir em usinas nucleares mesmo depois do acidente de Fukushima no Japão (RIBEIRO, 2014).

A demanda energética global aumentará cerca de 40% até 2035, com a China e Índia representando um 50% desse crescimento (ARANHA, F.; DANTAS, V. 2010). A energia nuclear com certeza dará sua contribuição para garantir o abastecimento, embasada no grande potencial energético do urânio.

O urânio foi descoberto por Martin Klapproth, na Alemanha, em 1789, no mineral pechblenda – octóxido de triurânio ( $U_3O_8$ ). O elemento foi isolado pelo francês Eugene-Melchior Peligot em 1841. A radiatividade do urânio foi descoberta em 1891 por Becquerel. A descoberta da fissão nuclear pelos alemães Otto Hahn e Fritz Strassman, em 1939, tornou o urânio em elemento de grande importância. A tecnologia de processamento de minerais de urânio desenvolveu-se rapidamente durante a década de 1950 (AMARAL, 2006). A aplicação mais importante do urânio é a energética (AGRAWAL et al., 2000; AWARD, 2004 apud AMARAL, 2006).

De símbolo químico U e número atômico 92 o urânio é um dos elementos mais densos de ocorrência natural. Localizado na coluna IIIB (13) é pertencente à família dos actnídeos. Possui os seguintes números de oxidação +2, +3, +4, +5 e +6. Os estados de oxidação +3 e +5 não apresentam estabilidade química. O tetravalente ( $U^{4+}$ ) apresenta estabilidade, mas é facilmente oxidado pelo oxigênio do ar. O metal reage com soluções diluídas de ácidos e também com soluções básicas. Quando submetido a um ataque ácido ocorre formação do sal nitrato de uranila ( $UO_2(NO_3)_2$ ). Se o ataque for alcalino, o produto será o diuranato de sódio ( $Na_2U_2O_7$ ) ou diuranato de amônio ( $(NH_4)_2U_2O_7$ ), (HABASHI, 1997; OHLWEILER, 1973).

Outra demanda que se acentua na vida moderna é a utilização das chamadas terras raras. Entende-se por terras raras, um conjunto de dezessete elementos químicos que na Tabela Periódica são identificados como lantanídeos e que se iniciam com o número atômico 57 e vão até o número 71, incluindo-se ainda os elementos escândio de número atômico 21 e ainda o ítrio, este de número atômico 39 (KIRK-OTHMER, 1968).

Estes elementos são encontrados em mais de 250 tipos diferentes de minérios, destes, somente a bastinasite, a monazita e a xenotima são explorados economicamente (JORDENS et al., 2013). Estes elementos assumem grande importância na indústria eletrônica, mecânica, naval, aeroespacial, médica, militar, nuclear, ótica, cerâmica e automotiva por possuírem propriedades físicas e químicas das mais variadas. Devido às suas propriedades magnéticas a indústria eletrônica consegue reduzir drasticamente o tamanho dos seus dispositivos (ALVES, 2008).

A indústria mundial vive no momento, o que vem sendo chamado de “a corrida pelas terras raras”. Há pouco tempo, toda a cadeia produtiva destes elementos entrou em declínio quando a China derrubou os preços de mercado, oferecendo o material a preços baixíssimos, enquanto as restrições ambientais e os custos produtivos nos países ocidentais tornavam economicamente inviáveis a mineração e beneficiamento dos minérios de terras raras. Desta forma, chegou-se a uma situação onde 97% do mercado mundial era dominado pela China. No entanto, a partir de 2010, o governo chinês começou a restringir e exportação do material e o preço deste saiu de US\$ 50 para em torno de US\$ 200 o quilo nos últimos anos (PARKER, 2012). Com base nestes valores, é viável explorar economicamente quantidades que antes eram proibitivas.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a recuperação de urânio e de terras raras do resíduo sólido gerado pelo tratamento de águas provenientes da drenagem ácida, utilizando o processo hidrometalúrgico. Esta avaliação foi dividida em: estudos de lixiviação sulfúrica do DUCA, separação sólido líquido, extração de urânio e terras raras, terminando com a precipitação de diuranato de amônio (DUA),  $(\text{NH}_4\text{U}_2\text{O}_7)$  e de hidróxido de terras raras  $(\text{TR}(\text{OH})_3)$ .

Por razões ambientais, a instalação precisa ser descomissionada e os órgãos ambientais exigem que se dê um destino definitivo ao DUCA. O composto de urânio obtido faz parte do ciclo do combustível nuclear. O hidróxido de terras raras poderá ser vendido para empresas comerciais.

Os produtos obtidos pelo processo de recuperação, além de obter divisas, estarão colaborando para a remediação da mina de urânio mitigando danos ambientais. Considerando as exigências dos órgãos ambientais para que se dê um destino ao DUCA, este estudo de processamento hidrometalúrgico, contempla uma tendência mundial de aproveitamento de materiais de importância nas áreas de energia e tecnologia que são o urânio e as terras raras.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

A instalação de um empreendimento mineral normalmente proporciona à comunidade localizada na periferia de sua influência aumento da oferta de emprego e renda. Em contrapartida, causa modificações indesejáveis na paisagem e no ecossistema (BORMA, 2002). Entre estas, o impacto associado à contaminação de corpos hídricos superficiais ou subterrâneos chamados drenagem ácida de mina, é sem dúvida um dos mais relevantes.

A drenagem ácida de mina (DAM), é quimicamente definida como uma solução ácida produzida quando minerais que contêm sulfetos estão presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) e são oxidados em presença de oxigênio e de água. Esta solução ácida atua como agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo produzindo um licor rico contendo metais dissolvidos em ácido sulfúrico.

A oxidação de sulfetos que podem gerar a DAM é um processo natural e acelerado pela movimentação de materiais sólidos, característica dos processos de lavra e beneficiamento que alteram as condições de permeabilidade ao ar, o que facilita o contato do oxigênio com a superfície do material reativo. O rebaixamento do lençol d'água em minas a céu aberto ou subterrâneas causa efeito análogo, pois facilita a penetração de oxigênio em áreas que inicialmente encontravam-se inundadas (RITCHIE, 1994).

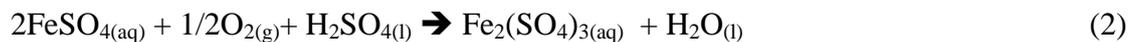
É comum nos diversos processos de beneficiamento mineral, a disposição dos rejeitos de mineração em pilhas. Normalmente, estas são compostas pelos estéréis de mineração, material considerado com baixo teor do minério de interesse e de exploração econômica não viável e, em alguns casos, também por uma fração de minério que é descartada após o processamento físico e/ou químico. Tais pilhas em geral, possuem material com granulometria bastante variada e na ausência de compactação, apresentam elevada porosidade, facilitando a penetração de oxigênio gasoso e águas pluviais em seu interior.

A disposição adequada dos resíduos de mineração, evitando que sejam expostos às condições oxidantes em presença de água, tem fundamental importância para prevenir e

minimizar a DAM (MILLER, 1992; SOUZA, 1995; SOARES et al., 2000; SOUZA et al., 2001).

A DAM é reconhecida como um dos grandes problemas da indústria de mineração. Uma consideração crítica sobre a DAM é o potencial de poluição de longo tempo, com a geração de drenagem ácida continuada por décadas e até mesmo séculos, mesmo após o fechamento da mineração. Devido a sua dinâmica e persistência, este assunto é motivo de grande número de pesquisas envolvendo órgãos governamentais, universidades, laboratórios independentes e as próprias indústrias de mineração (AKCIL; KOLDAS, 2006; HALLBERG, 2010).

Durante a exploração de determinados tipos de jazidas minerais, normalmente aquelas ricas em minerais sulfetados como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), são gerados resíduos sólidos potencialmente reativos que, em contato com a água e o ar, sob a ação das bactérias acidofílicas do tipo *Acidithiobacillus thiooxidans e ferrooxidans*, irão transformar em fontes geradoras de drenagem ácida constituindo um dos principais impactos ambientais da mineração, conforme mostrado nas equações 1-4, (SOUZA, 2001; NATARAJAN, 2008):



Com base nas reações acima, o urânio no estado de oxidação (+4) é oxidado a urânio (+6), tornando-se solúvel. A geração de ácido por ação dos micro-organismos citados promove a solubilização dos óxidos de terras raras.

A drenagem ácida caracteriza-se pela formação de efluentes com elevada acidez e altas concentrações de sulfato e metais que, via de regra, está acima das permitidas para

descarte no meio ambiente. Este fenômeno, quando não tratado e contido, torna-se um potencial contaminante de corpos d'água vizinhos, como rios e lençóis freáticos (AKCIL; KOLDAS, 2006; HALLBERG, 2010; FERNADES; FRANKLIN, 2001).

Em vários países existem sítios de mineração já desativados ou temporariamente fechados, onde a drenagem proveniente do depósito do rejeito estéril apresenta características de acidez bastante pronunciada (SANCHES, 1992). No Brasil o problema tem se destacado na região carbonífera ao sul do país, em Usina de Tratamento de Minérios (UTM), nas Indústrias Nucleares do Brasil (INB) (FERNANDES et al., 2001).

## 2.2 INDÚSTRIAS NUCLEARES BRASILEIRAS (INB)

A INB atua na cadeia produtiva do urânio, da mineração à fabricação do elemento combustível que gera energia elétrica nas usinas nucleares. A produção brasileira de urânio começou em 1982, pela extinta NUCLEBRAS, e foi realizada durante 13 anos, abastecendo a usina de Angra I e programas de desenvolvimento tecnológico. Atualmente, a mineração e a produção de concentrado de urânio se dão no município de Caetité - Bahia.

Em 1970 com descoberta das jazidas de urânio no município de Caldas-MG, foi dado origem ao Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas – CIPC. Em 1975: Criação das Empresas Nucleares do Brasil S/A – NUCLEBRAS, empresa “holding” do setor nuclear, em consequência do acordo nuclear Brasil-Alemanha. O início das etapas de decaagem da mina Caldas/MG, ocorreu em 1977.

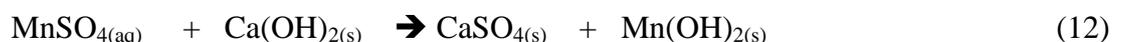
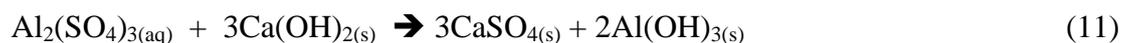
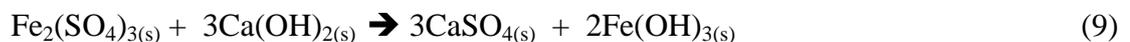
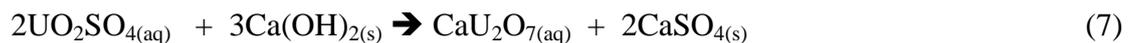
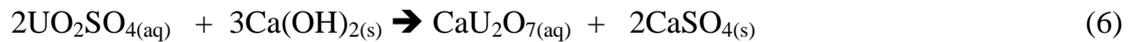
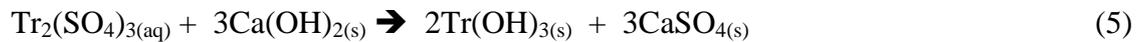
- a) 1982: Início da operação comercial do Complexo Industrial de Poços de Caldas (CIPC);
- b) 1988: Extinção da NUCLEBRAS e criação da INB. A subsidiária Urânio do Brasil S/A - URÂNIO incorporou as atividades de pesquisa e produção de concentrados de urânio;
- c) 1994: Extinção da subsidiária URANIO com o patrimônio incorporado pela INB;
- d) 1995: Paralisação definitiva das atividades de lavra e beneficiamento do minério do CIPC.

Na época a NUCLEBRAS optou pela lavra do minério a céu aberto e, como medida econômica, estabeleceu a deposição dos resíduos de mineração em terrenos localizados próximos à cava da mina. Estes depósitos são denominados bota-fora. Considerou-se para tal

descarte o material de decapeamento e a rocha estéril, sendo este a fração mineral contendo concentrações de urânio abaixo do teor de corte da mina, cujo valor foi definido como 200 mg.kg<sup>-1</sup> solúveis de octóxido de triurânio (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Os principais bota-fora sob o ponto de vista da proteção do meio ambiente são: bota-fora quatro (BF4), que ocupa uma área de 56,9 ha e contém 12,4 milhões m<sup>3</sup> de rejeitos de mineração e o bota-fora oito (BF8) que ocupa uma área de 64,4 ha e contém 15,0 milhões m<sup>3</sup> (CIPRIANI, 2002).

A drenagem ácida oriunda destas áreas contém elementos estáveis (manganês, zinco, fluoreto, ferro, etc.) e radionuclídeos (<sup>235</sup>U, <sup>234</sup>U, <sup>226</sup>Ra, dentre outros) em níveis de concentração acima dos valores permitidos pela legislação para o lançamento direto no ambiente (CONAMA, 2005).

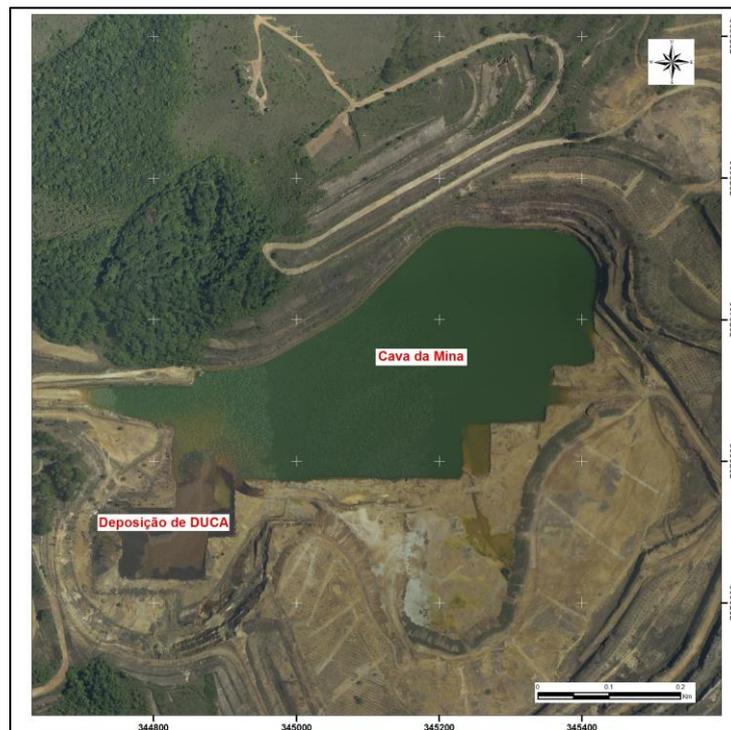
Para evitar que esses poluentes alcancem as bacias hidrográficas vizinhas, atualmente realiza-se um tratamento de neutralização das águas ácidas com cal hidratada. Neste processo os contaminantes são precipitados, permanecendo em fase sólida, composta de diuranato de cálcio e hidróxidos metálicos, diversos em uma matriz de sulfato de cálcio. As reações de neutralização da drenagem ácida estão representadas nas equações 5-12.



Metais solúveis presentes na drenagem ácida em quantidade tal que possam ser explorados economicamente podem representar uma riqueza econômica (FUNGARO e IZIDORO, 2006).

A polpa gerada de diuranato de cálcio (DUCA) é transferida, por bombeamento, para a cava da mina desativada. Atualmente, estima-se que há cerca de 67.000 toneladas de DUCA na cava da mina, conforme ilustra a Figura 1.

O DUCA possui teor médio de 0,25% em massa de  $U_3O_8$  e 3,5 % de óxido de terras raras ( $TR_2O_3$ ). A título de comparação, o minério que é explorado na outra unidade da INB, localizada em Caetité-BA, que vem suprindo as necessidades do programa nuclear brasileiro na atualidade, contém cerca de 0,3% de  $U_3O_8$ . Como é grande o volume médio de águas tratadas, com a vazão da ordem de  $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , o processo é bastante dispendioso, a quantidade de cal utilizada é elevada, cerca de 85 mil t/ano e elevado consumo de energia elétrica (INB, 2010).



**Figura 1** - Deposição de DUCA na cava da mina – INB – Caldas-MG.  
**Fonte:** Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN.

Estima-se que sejam depositados anualmente, cerca de 13 toneladas de  $U_3O_8$  na cava da mina. O valor do urânio no mercado internacional está em torno de US\$ 77/kg e apresenta

tendência de alta (The Ux Consulting Company, 2013). Com base neste dado e na estimativa de massa total já disposta, calcula-se que estejam depositados na bacia de rejeitos e na cava da mina, valores da ordem de US\$ 55 milhões. Em relação à quantidade terras raras, estima-se que seja algo em torno de 200 toneladas (INB, 2010).

No entanto, mais relevante que o fator econômico, a situação exposta constitui um problema ambiental, uma vez que há risco de contaminação dos corpos d'água locais, fato que gera grande preocupação à população das cidades circunvizinhas à mina.

As empresas envolvidas nesse processo estão elaborando um plano de remediação de áreas degradadas a ser submetido aos órgãos fiscalizadores, visando a recuperação do local e o equacionamento do problema da drenagem ácida. No entanto, não há uma definição sobre qual deve ser o destino do material (DUCA) já produzido e depositado até hoje, uma vez que o simples descarte não é viável em função da sua composição química com elevados teores de radionuclídeos e metais pesados.

Assim sendo, este estudo visa à recuperação de urânio e terras raras por meio de operações de lixiviação e extração por solventes. A lixiviação é classicamente utilizada na recuperação de urânio a partir de minérios. A sua forma mais usual, lixiviação agitada em tanques, é extensivamente aplicada ao redor do mundo. As alternativas mais baratas de processamento como a lixiviação *in situ* e a lixiviação em pilhas também têm se destacado ultimamente, uma vez que viabilizam economicamente a exploração de minérios de baixo teor (EDWARDS et al., 2000).

Da mesma forma, a extração por solventes é um método clássico, juntamente com a troca iônica, para purificação e concentração de soluções de urânio provenientes de operações de lixiviação (TONDER et al., 2007). A metodologia clássica, largamente aplicada ao redor do mundo, é a utilização de aminas como extratantes parcialmente seletivos para urânio (MACKENZIE, 1997).

Por outro lado, ambas as metodologias também são amplamente utilizadas na recuperação de terras raras (ABREU et al., 2010; NASAB et al., 2011; AMARAL et al., 2010), visto que é mineralogicamente usual a ocorrência de depósitos desta classe de elementos associados a urânio e tório (NARDI et al., 2012). Assim, ainda que em função da legislação não seja possível no Brasil, a mineração e o beneficiamento conjunto de ambos são interessantes do ponto de vista econômico.

O urânio pode ser extraído de lixívias sulfúricas através de trocadores catiônicos ou aniônicos, uma vez que as formas iônicas estão presentes na lixívia ( $\text{UO}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ . A extração, tanto na forma aniônica quanto na forma catiônica, irá causar mudança no equilíbrio químico até que a transferência do urânio seja completa. As reações 13-16 exemplificam as formas iônicas do urânio passíveis de ocorrência na lixiviação com ácido sulfúrico (MERRIT, 1971).



Após o processo de lixiviação, o urânio pode ser extraído desta fase aquosa usando resina de troca iônica ou solvente orgânico.

### 2.3 MERCADO DE URÂNIO

O urânio está distribuído sobre toda a crosta terrestre na forma de óxido e é um constituinte da maioria das rochas sedimentares. Para que uma reserva deste elemento seja explorável economicamente dependerá do teor do urânio no minério e da tecnologia disponível para o seu aproveitamento. O minério de urânio mais comum e mais importante é a uraninita, uma mistura de dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ) e trióxido de urânio ( $\text{UO}_3$ ), (HABASHI, 1993; MERRIT, 1971), conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1-** Principais óxidos do urânio

Óxido de urânio	Composição
Uraninita	$(U_{1-X}^{6+}, U_X^{6+})O_{2+x}$
Carnotita	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O$
Autunita	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10-12H_2O$
Torbernita	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Bequerelita	$7UO_2 \cdot 11H_2O$

Fonte: MERRIT, 1971.

O Brasil possui uma das maiores reservas do mundo de urânio o que permite o suprimento das necessidades domésticas em longo prazo e a disponibilidade para o mercado externo. O país registra a sétima maior reserva geológica de urânio do mundo. Com cerca de 309.000 t de  $U_3O_8$  nos estados da Bahia, Ceará e Minas Gerais, entre outras ocorrências.

As reservas geológicas brasileiras evoluíram de 9.400 toneladas, conhecidas em 1975, para a atual quantidade, podendo certamente ser ampliadas com novos trabalhos de prospecção e pesquisa mineral já que esses foram realizados em apenas 25% do território nacional (INB, 2010). Essas reservas estão assim distribuídas de acordo com a Tabela 2.

As especificações de concentrados de urânio são estabelecidas com base em considerações de engenharia e pelos requisitos de processo para a produção de hexafluoreto de urânio. Comumente há duas séries de especificações sendo uma delas para aceitação direta do produto e outra, menos rigorosa, sujeita a penalidades por preço, dependendo da concentração das impurezas (TECHNICAL REPORTS SERIES, nº 359, 1993).

**Tabela 2 -** Reservas de urânio do Brasil

Depósito	Medida (t)		Adicional estimada (t) US\$80/kg de U	Total
	US\$40/kg de U	US\$80/kg de U		
Caldas-MG	-	500	4000	4.500
Caetité – BA	24.200	69.800	6.770	100.770
Itataia – CE	42.000	41.000	59.500	142.500
Outros	-	-	61.600	61.600
Total	66.200	111.300	131.870	309.370

Fonte: IAEA, 2001.

Considerando que o quilo (kg) de urânio possível de ser obtido a custos inferiores a US\$130.00, as reservas mundiais se distribuem conforme a Tabela 3.

**Tabela 3** - Reservas mundiais

País	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (t) - US\$130/kg U
Austrália	1.462.000
Cazaquistão	961.000
Rússia	641.000
África do Sul	512.000
Canadá	497.000
Estados Unidos	399.000
Brasil	310.000

Fonte: IAEA, 2007.

## 2.4 MERCADO DE TERRAS RARAS

As terras raras são usadas nos mais diversos seguimentos da indústria mundial, por exemplo, células de combustível, telefones móveis displays, baterias de alta capacidade e ímãs permanentes. Muitos analistas provêm exigências significativas para a próxima década. São de baixa substituição, possuem baixo nível de reciclagem e isto faz com que sua dependência seja aumentada. Em junho de 2010, a Comissão Européia publicou uma lista de catorze matérias-primas críticas para muitas indústrias de tecnologia emergente, dentre elas as terras raras (MASSARI; RUBERTI, 2013).

Os principais minérios a partir dos quais são extraídas as terras raras são a monazita, um fosfato mineral de cério e outros minerais como neodímio, ítrio e tório. É representada pela fórmula química geral LaPO<sub>4</sub>, a bastnaesita, um flúorcarbonato de lantânio, a xenotima, um fosfato mineral anidro, cujo maior componente é o fosfato de ítrio III (YPO<sub>4</sub>) e a loparita, um óxido mineral da classe perovskita. Esta última não apresenta muito interesse econômico por conter consideráveis concentrações do radionuclídeo tório.

Esses minérios passam por um processo de flotação para concentrá-los antes de serem submetidos aos processos químicos hidrometalúrgicos de separação dos elementos de interesse (BULATOVIC, 2010).

Os minerais de terras raras são muito abundantes na crosta terrestre e existem reservas em trinta e quatro países: seis na Europa, catorze na Ásia, dez na África e em seguida EUA, Canadá, Brasil, Austrália, Comunidade dos Estados Independentes (antiga Rússia) e Groelândia (CHEN, 2011).

As reservas mundiais de terras raras cubadas estão em torno de 110 milhões de toneladas sendo que a China ocupa o primeiro lugar com 55 milhões de toneladas. A Tabela 4 mostra a distribuição desta matéria-prima nos países acima listados. E os maiores produtores de terras raras são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 4 - Reservas (10<sup>6</sup> toneladas)**

País	Reserva	%
China	55	50,0
URSS	19	17,0
EUA	13	11,8
Índia	3,1	2,8
Austrália	1,6	1,5
Brasil	0,48	0,44
Malásia	0,30	0,27
Outros	22	20

**Fonte:** US Department of the Interior, US Geological Survey 2011.

**Tabela 5 - Produtores de terras raras mundiais (toneladas)**

País	Produção	%
China	130.000	50,0
Índia	2.700	17,0
Brasil	550	2,8
Brasil	550	2,8
Malásia	350	1,5

**Fonte:** US Department of the Interior, US Geological Survey 2011.

Os maiores consumidores são EUA, Europa, Japão Coréia e China (US Department of the Interior, US Geological Survey, 2011).

De acordo com analistas credenciados a demanda por terras raras é estimada em um crescimento mundial em torno de 10 a 20% ao ano (REUTERS, 2009). Por outro lado, Experts da Goldman Sachs prevêem seu excedente já por volta de 2013 (FICKLING, 2011).

As terras raras tiveram seus preços aumentados significativamente a partir de 2010 devido a uma grande demanda deste material. Esta demanda gerou uma corrida na produção e houve excesso de oferta no mercado. O mercado de qualquer bem é regido pela lei de oferta e procura, ou seja, maior oferta menor preço e vice-versa. A Tabela 6 mostra o comportamento dos preços deste material nos períodos: primeiro trimestre de 2011(Q12011), segundo trimestre de 2011(Q2 2011), terceiro trimestre de 2011(Q3 2011), quarto trimestre de 2011(Q4 2011), primeiro trimestre de 2012(Q1 2012) e meses 04 e 06 de 2012 (04/06/2012). Estes preços estão na base FOB na China em US\$/kg.

**Tabela 6** - Preços FOB base China em US\$/kg

Elementos	Q1 2011	Q2 2011	Q3 2011	Q4 2011	Q1 2012	04/06/2012
La	75.90	135.02	117.68	66.46	42.31	24.00
Ce	77.50	138.29	118.65	59.31	37.92	25.00
Nd	130.20	256.15	338.85	244.23	177.31	120.00
Pr	119.70	220.08	244.73	209.62	163.08	120.00
Sm	72.80	125.60	129.45	95.31	73.85	88.00
Dy	412.90	921.20	2262.31	2032.31	1366.15	1070.00
Eu	719.20	1830.00	4900.00	3800.00	3623.08	2320.00
Tb	717.60	1659.20	3761.40	2973.85	2658.46	2000.00
Média	290.73	660.69	1484.13	1185.14	1017.77	720.88

**Fonte:** Lynas Corporations. (2012), Metalpages Inc. (2011-2012), Frontier Earths Ltd. (2012), and British Geological Survey (2011).

## 2.5 LIXIVIAÇÃO

Lixiviação é o nome dado à operação unitária que envolve a extração sólido-líquido mediante o contato entre as duas partes. Nesse processo, objetiva-se a obtenção de uma solução (lixívia) contendo o metal de interesse, neste caso, urânio. Esta solução é usualmente

chamada de “licor” ou “licor uranífero”, podendo ser originada por meio de ataque ácido ou alcalino (MERRIT, 1971; SANTOS et al., 2010).

Industrialmente, quando do processamento de minério, a lixiviação pode ser feita por diversos métodos: *in situ*, em pilha, em autoclave, dentre outras, que são simuladas em nível de bancada de formas diferentes. Também em função da origem do material a ser processado e pelo fato do mesmo já se encontrar em granulometria visivelmente baixa, prevê-se que não haverá necessidade de maior cominuição do mesmo.

Vários outros parâmetros influenciam na recuperação do metal de interesse e devem ser investigados para definição das condições ótimas de lixiviação: relação solução lixivante/massa de material a ser lixiviado, temperatura, tempo e agente lixivante.

## 2.6 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Os processos de separação dos componentes de uma solução, que dependem da distribuição desigual destes componentes entre dois líquidos imiscíveis, são conhecidos como extração líquido-líquido ou como extração por solventes. No entanto, a última denominação é aplicada a processos de lixiviação de um soluto sólido mediante um solvente líquido (FERREIRA, 1982).

O processo é realizado através do contato de uma solução com outro líquido, sendo imiscíveis entre si e apropriado para permitir a extração preferencial de um ou mais componentes de uma determinada solução (BAILES et al., 1980a).

Na hidrometalurgia, a extração por solventes é uma operação unitária pela qual uma fase aquosa contendo as espécies de interesse a serem purificadas é misturada com uma fase orgânica, imiscível na fase aquosa, que possui um reagente para extrair as espécies de interesse seletivamente. As reações desse processo são reversíveis de modo que as espécies de interesse possam ser re-extraídas para outra fase aquosa, variando as condições de equilíbrio da reação. A fase orgânica é regenerada e reciclada no processo. Este conjunto de operações permite a purificação e a concentração da espécie de interesse na solução aquosa (FERREIRA, 1982; RITCEY; ASHBROOK, 1984).

O solvente é misturado com a solução aquosa podendo formar uma dispersão de gotas de fase aquosa numa fase orgânica contínua ou dispersão de gotas de fase orgânica numa fase aquosa contínua. A separação das fases é promovida pela aglutinação das gotas da fase dispersa, denominada coalescência, e para tanto o solvente deve ser capaz de uma rápida e completa separação da fase aquosa. A velocidade de coalescência é influenciada por vários fatores no sistema. A velocidade mais lenta é obtida quanto maior for a viscosidade da fase contínua devido a diminuição do tamanho das gotículas da fase dispersa. A tensão superficial baixa causada pela presença de agentes ativos na superfície e pequenas diferenças de densidade entre as fases também diminuem a velocidade de separação (BAILES et al.,1980a).

## 2.7 TERMINOLOGIA DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Os termos técnicos utilizados na extração por solventes são peculiares dos pesquisadores desta área específica. Para melhor compreensão, as seguintes definições dos termos utilizados (RITCEY; ASHBROOK, 1984) são necessárias:

- a) Capacidade de carga: limite de saturação do solvente para um dado soluto;
- b) Contator: sistema para dispersão e separação das fases aquosa e orgânica;
- c) Decantação: separação da fase dispersa imiscível por coalescência;
- d) Estágio: cada um dos contadores do sistema de extração por solventes;
- e) Extratante: reagente ativo da fase orgânica responsável pela extração do soluto;
- f) Extrato aquoso (re-extrato aquoso): solução aquosa contendo o soluto recuperado do solvente carregado por re-extração;
- g) Extrato orgânico (solvente carregado): solvente orgânico contendo a concentração estabelecida de soluto para as condições utilizadas;
- h) Fase contínua: fase dispersora no misturador do contator;
- i) Refinado (licor esgotado): fase aquosa da qual foi removido o soluto por contato com a fase orgânica;
- j) Re-extração: remoção do soluto extraído do extrato carregado;
- k) Relação A/O: razão de volumes de fase aquosa para fase orgânica;

- l) Relação O/A: razão de volumes de fase orgânica para fase aquosa;
- m) Solvente recuperado (orgânico recuperado): solvente após a remoção do soluto por re-extração;
- n) Solvente regenerado (orgânico regenerado): solvente após o tratamento para retirar impurezas e produtos de degradação, reconduzindo à sua forma original para reciclagem a etapa de extração. Pode ser obtido diretamente na etapa de re-extração.

## 2.8 TIPOS DE EXTRATANTES

De acordo com a reação envolvida no processo de extração, os extratantes podem ser classificados como neutros, catiônicos e aniônicos (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

Extratantes neutros: os extratantes neutros atuam pela transferência de par iônico neutro da fase aquosa para a fase orgânica. A transferência é promovida pela substituição da camada de hidratação do par iônico pelas moléculas de extratante orgânico.

Extratante catiônico: os extratantes catiônicos atuam por substituição do hidrogênio ácido do extratante pelo cátion ou complexo catiônico da espécie de interesse.

Extratante aniônico: os extratantes aniônicos promovem a extração de ânions ou complexos aniônicos da espécie de interesse.

As resinas de troca iônica são exemplos de extratante catiônicos e aniônicos. São usadas quando a concentração do elemento de interesse é baixa.

Informações abundantes são encontradas na literatura, que tratam da separação de urânio de lixívias minerais por troca iônica, sendo algumas publicações imprescindíveis como guia de utilização da técnica (NASCIMENTO, 1998).

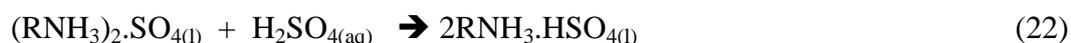
Com relação aos extratantes aniônicos destacam-se a amina primária, triálquilmetilamina (Primene JMT<sup>®</sup>), a amina terciária, tri-n-octilamina (TOA), o fosfato de tributila (TBP), o óxido tri-n-octil fosfina (TOPO) e o ácido di-2-etil hexil fosfórico (D<sub>2</sub>EHPA). No desenvolvimento deste trabalho foi usada a amina terciária (Alamina 336<sup>®</sup>) na extração de urânio e para a extração de terras raras usou-se a amina primária (Primene JMT<sup>®</sup>).

A formação dos sais, sulfato e bissulfato de amina, são reações típicas na extração por solventes como mostrado adiante nas reações 17 -19 (MERRIT, 1971).



A dissolução de óxidos de terras raras em ácido sulfúrico produz sais quimicamente estáveis que formam espécies complexas em solução que podem passar para uma fase orgânica de acordo com a reação 20 ( EL-YAMANI; SHABANA,2009).

A protonação da amina primária em solução sulfúrica fornece pares iônicos sulfatados ou hidrogenossulfatados de acordo com as reações 21 - 22.



É fato que somente a amina primária sulfatada reage com terras raras solúveis em meio sulfúrico formando complexos na fase orgânica de acordo com a reação 23.



## 2.9 EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO

O processo de extração envolve a transferência de uma espécie de interesse entre a fase aquosa e orgânica. A taxa de transferência é proporcional a área de contato entre as fases que é a diferença entre a concentração inicial e final após ter atingido o equilíbrio da espécie de interesse, tanto na fase aquosa como na fase orgânica.

Os principais equipamentos de extração por solventes utilizados industrialmente (BAILES et al., 1980b) são:

- a) Colunas gravitacionais simples – são equipamentos mais simples do ponto de vista mecânico que consistem de dispositivo de pulverização para dispersar uma das fases através de uma coluna vertical numa fase contínua e utiliza a diferença de densidade para promover a separação das fases. Outros dispositivos podem ser adicionados para aumentar a taxa de transferência, como adição de empacotamento ou placas perfuradas na coluna;
- b) Colunas agitadas mecanicamente - são colunas verticais contendo dispositivos que promovem a agitação mecânica no interior da coluna para aumentar a área de contato entre a fase dispersa e contínua. Na coluna pulsada, a agitação é realizada mediante pulsos mecânicos de placas perfuradas no interior da coluna. Na coluna de Oldshue-Rushton, a agitação é realizada mediante o uso de agitadores rotativos;
- c) Misturador decantador – é um equipamento compartimentado que promove a contactação das fases mediante agitação mecânica no primeiro compartimento e a separação das fases no segundo compartimento denominado decantador. Vários equipamentos misturadores – decantadores foram desenvolvidos utilizando os mesmos princípios, tais como da General Mills, Davy-Powergas, IMI mix-settler e Kemira mixer-settler.

## 2.10 SISTEMAS DE EXTRAÇÃO

A extração por solvente pode ser realizada mediante qualquer método em que se efetue a transferência de massas entre fases. Os sistemas utilizados para extração por solventes podem ser divididos em sistemas contínuos e descontínuos. Os sistemas mais utilizados (BAILES et al.,1980a) são de:

- a) Contato simples – é um método simples e de uso em escala de laboratório. Constitui em contactar de uma só vez as quantidades de solvente e solução aquosa e depois recuperar o soluto e solvente em outra extração;

- b) Contato simples em estágios múltiplos – Neste método a quantidade total de solvente é dividida em parcelas. A solução aquosa contendo as espécies de interesse é tratada com cada uma destas parcelas, numa série de etapas ou estágios, de modo que a solução aquosa da primeira etapa é tratada com a segunda parcela de solvente na segunda etapa e assim sucessivamente. Este método quando realizado num sistema contínuo e constituído de uma sequência de unidades de misturadores e decantadores é conhecido como sistema contracorrente;
- c) Contato em contracorrente em estágios múltiplos – o solvente regenerado ou virgem e a alimentação da solução aquosa entram nas extremidades opostas de uma serie de estágios de extração constituída de misturadores e decantadores. Este sistema é empregado em processos industriais e é denominado sistema contracorrente.

A Figura 2 mostra uma planta piloto de extração por solvente operando em sistema contínuo.



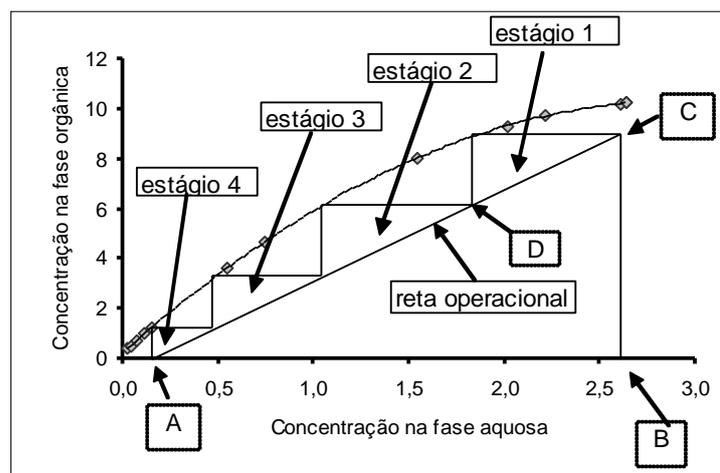
**Figura 2** - Planta piloto de extração por solvente em operação contínua.  
**Fonte:** Comissão Nacional de Energia Nuclear- CNEN.

## 2.11 DIAGRAMA DE McCABE-THIELE

A representação gráfica da variação da concentração de equilíbrio da espécie de interesse na fase orgânica e na fase aquosa, obtida mediante a variação de volume das fases, é denominada isoterma de equilíbrio da extração.

O diagrama de McCabe-Thiele permite prever o número de estágios necessários de um sistema de extração de contato em contracorrente. Na construção do diagrama é necessário obter a isoterma de extração na qual é adicionada a reta operacional. A reta operacional é determinada considerando: as concentrações de espécie de interesse admissíveis no refinado aquoso e na fase orgânica reciclada, a concentração da espécie de interesse no licor alimentado e a porcentagem da capacidade máxima de saturação da fase orgânica. A combinação da reta operacional e a isoterma de equilíbrio permitirão determinar a concentração das fases aquosas e orgânicas efluentes de cada estágio, após ter alcançado o equilíbrio, assim como o número de estágios necessários para reduzir a concentração da fase aquosa alimentada até a concentração admissível no refinado aquoso (BAILES et al., 1980; MERRIT, 1971; FERREIRA, 1982; FUKUMA, 2004).

Finalmente, a inclinação da reta operacional determinará a razão de vazões de fases aquosa e orgânica, que deverá ser utilizada para estabelecer as vazões do sistema contínuo. Na Figura 3 é apresentado um diagrama de McCabe-Thiele para extração. O estabelecimento do diagrama de McCabe-Thiele para a re-extração é idêntico ao da extração.



**Figura 3** - Diagrama de McCabe-Thiele típico

Fonte: R.S. Olsen and M. F. MacCarty.

O diagrama apresentado na Figura 2 representa um sistema de extração com quatro estágios, sendo que:

- a) A: representa a concentração da espécie de interesse remanescente do estágio 4;
- b) B: representa a concentração da solução aquosa que alimenta o primeiro estágio;
- c) C: representa a concentração do solvente deixando o primeiro estágio, ou seja, a capacidade de carga máxima do solvente neste sistema com 4 estágios. Se este ponto coincidissem sobre a isoterma de equilíbrio o número de estágios seria infinito;
- d) O coeficiente angular da reta operacional representa a razão entre as vazões de alimentação das fases orgânica e aquosa (FA/FO) que é igual a 1/3,5 (MERRITT, 1971).

No desenvolvimento de um processo hidrometalúrgico, normalmente após a fase de solubilização do bem de interesse (neste caso, a lixiviação), são necessários processos que permitam a purificação e concentração da lixívia obtida que, via de regra, é impura e diluída.

O método utilizado é a extração por solventes, o qual consiste em promover a transferência de um soluto entre duas fases imiscíveis através de um processo de partição, este processo é bastante comum na indústria mineral (RITCEY et al., 1984).

São realizados testes de contactação de fases para definição das condições ótimas de extração. Os principais parâmetros a serem determinados são: agentes extratante e re-extratante, concentração destes, relação de fases orgânica/aquosa ideal e número de estágios necessários em cada uma das duas etapas, utilizando o método gráfico de McCabe-Thiele (BAILES, 1980 e BLACKADDER et al., 1982).

A opção ao uso da extração por solventes é a operação de troca iônica. Esta se caracteriza pela retenção de íons específicos presentes em uma solução pelo contato com um leito sólido apropriado (resinas orgânicas, zeólitas, argilominerais, dentre outros) e posterior recuperação destes por meio de eluição com outra fase líquida. Sua utilização para processamento de urânio também é bastante difundida e, em geral, recomendada quando a lixívia a ser tratada é de baixa concentração (NASCIMENTO, 1998).

No mercado é possível encontrar resinas específicas para remoção de urânio e a escolha desta é baseada nos resultados obtidos nos testes realizados. Os ensaios são conduzidos em colunas de vidro e os parâmetros determinados são, principalmente, os

volumes de ruptura (“*breakthrough*”), carga (“*loading*”), tempo de retenção da água de alimentação, agente eluente, concentração deste e outros.

## 2.12 PRECIPITAÇÃO

A precipitação é a separação de um componente em solução através da formação de um composto insolúvel deste, a partir da adição de um reagente apropriado. A produção de diuranato de amônio constitui uma das etapas essenciais da preparação do combustível nuclear. O chamado *yellow cake* (concentrado de DUA) é conhecido internacionalmente por sua intensa cor amarelada (CIPRIANI, 2002). De uma forma geral, o urânio na forma de *yellow cake* pode ser precipitado a partir de uma solução ácida ou alcalina, dependendo do agente de precipitação usado. São utilizados diferentes agentes precipitantes tais como, hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e óxido de magnésio (MERRIT, 1971; DUNWORTH, 1963; IAEA, 1963). O tipo de reagente escolhido para a precipitação é influenciado pelos seguintes fatores: pureza da solução a ser precipitada, custo do reagente, especificações do reagente e possível impacto deste.

Embora a precipitação seja objeto de pesquisa, experiências mostram que os problemas operacionais são resolvidos na prática de maneira eficiente. Na produção de *yellow cake*, a técnica de precipitação não é uma exigência maior, a ênfase é dada a obtenção de um precipitado de fácil filtração e que satisfaça as exigências especificadas para um combustível nuclear industrial (RITCEY; ASHBROOK, 1979).

A escolha do reagente de precipitação é baseada nos seguintes fatores, custo, influência nas propriedades físicas do produto final, velocidade de reação, facilidade no controle do processo e contaminação pelo cátion do reagente (MERRIT, 1971).

Até o presente momento o *yellow cake* produzido usando hidróxido de amônio ou óxido de magnésio como reagentes de precipitação é de alta qualidade, mas existem fatores que começam a exercer influência sobre estes reagentes. A exigência maior na especificação daquele produto e a obtenção de lixívias com altas concentrações de impurezas devido à utilização de minérios com baixo teor faz com que se opte pelo uso de peróxido de hidrogênio na substituição do hidróxido de amônio e o óxido de magnésio. Quando se utiliza o peróxido

de hidrogênio para se obter o peróxido de urânio há necessidade de remover previamente o ferro da solução. Isto é feito pela elevação do pH até 3,5 (GUPTA et al. , 2004).

Solução de hidróxido de amônio é utilizada na precipitação de terras raras e as impurezas como ferro, urânio sulfatos e fosfato têm sido efetivamente removidas pela precipitação com ácido oxálico para as terras leves (VIJAYALAKSHMI, 2001).

O uso conjunto de solução de hidróxido de amônio e bicarbonato de amônio também pode ser usado na precipitação de terras raras (VACCARELLI, 1997).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AMOSTRAGEM

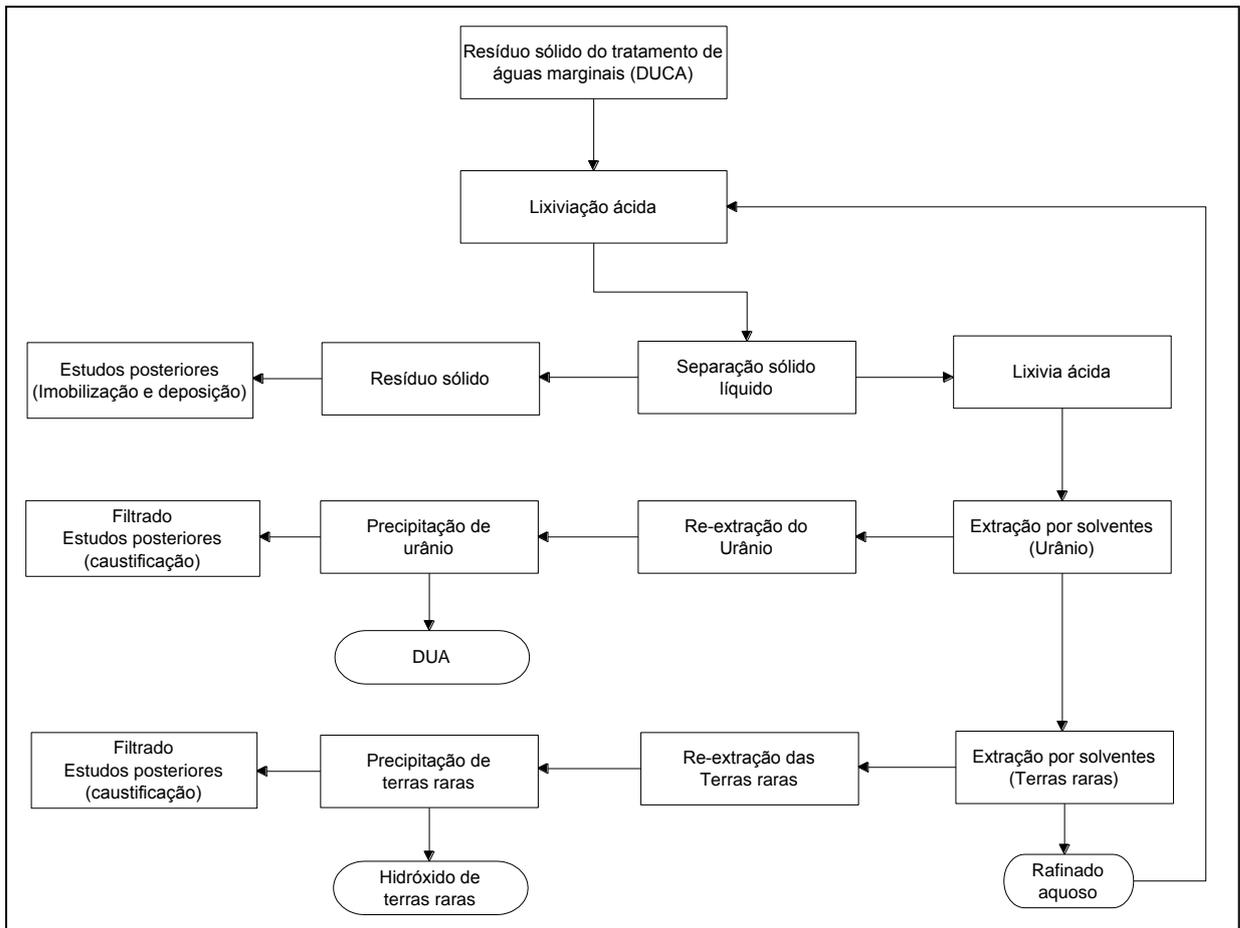
A cava da mina da INB/Caldas-MG, Figura 4, mostra o local onde foi realizada a amostragem do DUCA. A amostra contendo cerca de 50 kg foi britada, quarteada e peneirada em malha 14 mesh (abertura correspondente a 1,19mm) e homogeneizada para a realização do trabalho.



**Figura 4** - Localização do ponto de amostragem do DUCA na Cava da Mina- INB/Caldas – MG  
**Fonte:** Comissão Nacional de Energia Nuclear- CNEN

A Figura 5 mostra a metodologia proposta para tratamento do DUCA, cujas etapas foram estudadas detalhadamente durante a execução do trabalho. As operações unitárias

utilizadas no desenvolvimento do processo são usualmente utilizadas na indústria de produção de concentrado de urânio, e as linhas diretivas de suas aplicações podem ser encontradas em diversas publicações da Agência Internacional de Energia Atômica.



**Figura 5** - Fluxograma do processo de recuperação de urânio e de terras raras.

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DO DUCA

Após homogeneização e preparo das amostras, foram coletados 200g para análise química via ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry).

A análise química obedeceu à seguinte rota analítica: foram pesadas três amostras, duas de 1,0 g e outra de 1,5 g que foram submetidas à solubilização com a adição de 10 mL

de ácido nítrico concentrado a 120 °C em chapa aquecedora. Após a total solubilização avolumou-se a 100 mL com água. Analisou-se U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> via Espectrofotometria com arsenazo III e terras raras por ICP-OES.

### 3.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Os ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico foram divididos em 4 etapas, avaliando as seguintes influências na solubilização de urânio e terras raras contidas no DUCA: relação ácido/DUCA, temperatura de lixiviação, tempo de lixiviação e porcentagem de sólidos na polpa da lixiviação.

#### 3.3.1 Determinação da relação ácido/DUCA (RAD)

Ensaio preliminares com a utilização da RAD 300 kg/t como ponto de partida está amparada em testes de neutralização de uma polpa constituída de 5 g de DUCA seco com a qual se produziu uma polpa com 10% de sólidos.

Então, para a determinação do parâmetro ácido/DUCA (RAD) foram realizados ensaios com uma massa fixa de DUCA úmida correspondente a 53,13 g, base seca. Com esta massa preparou-se uma polpa com 10% de sólidos e adicionou-se ácido sulfúrico utilizando RAD de 300, 350, 400, 450, 500 e 600 kg/t por um tempo de duas horas a 70 °C sob agitação em banho-maria termostatizado. O passo seguinte foi a adição em excesso de 20 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e fator de correção 1,086. O excesso desse ácido foi titulado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e fator de correção 0,9930. Ao final da titulação foram verificados consumos de 38,5, 38,7 e 39,6 mL da solução de NaOH. Cálculos efetuados com estes resultados permitiram obter uma RAD de 386 kg/t. Ao fim de duas horas de lixiviação a polpa ácida foi submetida à separação sólido/líquido utilizando filtração à vácuo em papel de filtro faixa azul, buchner e quitazato. O resíduo foi lavado com água numa relação de 1m<sup>3</sup>/t de DUCA três vezes. Neste resíduo foram analisadas as espécies químicas de interesse, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e TR. O resultado analítico permitiu que se calculasse o rendimento de solubilização das espécies químicas analisadas e definiu a RAD. O filtrado constituiu o material de interesse (lixívia) que

contém urânio e terras raras solúveis e que foi submetido à operação de extração por solventes.

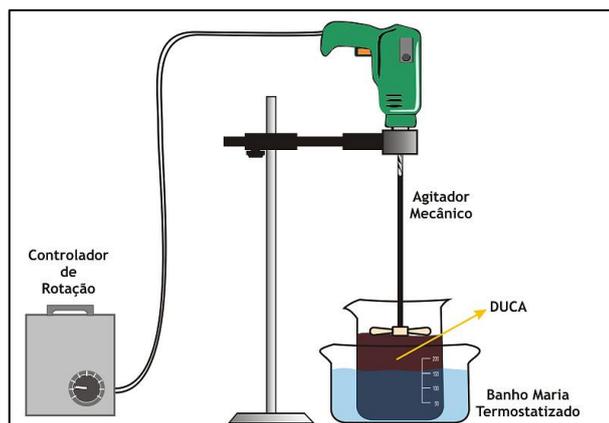
### **3.3.2 Determinação da temperatura de lixiviação**

Para a determinação da temperatura de lixiviação foram realizados ensaios nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 90 °C utilizando a RAD definida anteriormente. Os demais procedimentos foram mantidos. O resultado analítico permitiu que se definisse a melhor temperatura de lixiviação.

### **3.3.3 Determinação do tempo de lixiviação**

Para a determinação do tempo de lixiviação foram realizados ensaios utilizando a RAD e a temperatura definida anteriormente, nos tempos de lixiviação de 1 hora, 2 horas, 3 horas e 4 horas. Os demais procedimentos foram mantidos. O resultado analítico permitiu que se definisse o melhor tempo de lixiviação.

A determinação da condição operacional, porcentagem de sólidos, foi realizada de maneira empírica. Adicionaram-se massas gradativas de DUCA em uma massa de água até que não se conseguisse uma agitação satisfatória da polpa. Quando se atingiu um valor maior que 10% de sólidos na polpa não se conseguiu mais agitá-la de maneira homogênea. Desta maneira a porcentagem de sólidos foi definida em 10%. A Figura 6 mostra o sistema montado para a realização dos testes de lixiviação.



**Figura 6** - Sistema de lixiviação do DUCA.  
**Fonte:** Elaborado pelo autor

### 3.4 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO DE URÂNIO E TERRAS RARAS

Após a definição das variáveis de lixiviação, os ensaios seguintes foram o de extração e o de re-extração de urânio e de terras raras. Nestes ensaios foi utilizado o método gráfico de McCabe-Thiele.

Para a extração do urânio foi usada uma solução orgânica  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  de Alamina 336<sup>®</sup>, 5% v/v de álcool tridecanol diluídos em isoparafina. Na re-extração do urânio foi utilizando uma solução aquosa de cloreto de sódio  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  acidulada a pH 1,0 com ácido sulfúrico.

Na extração das terras raras foi utilizada uma solução orgânica  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  Alamina Primene JMT<sup>®</sup>, 5% v/v de álcool tridecanol diluídos em isoparafina. A re-extração das terras raras foi realizada utilizando solução aquosa de ácido clorídrico  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ . As condições definidas na etapa de lixiviação foram utilizadas para produzir lixívia que foi usada para realizar os ensaios de extração por solvente tanto do urânio quanto de terras raras (TR).

Em uma operação de extração por solvente há necessidade de se definir a relação fase orgânica/fase aquosa (FO/FA) que promova uma maior extração possível da espécie de interesse contida da fase aquosa (FA) e uma maior carga possível na fase orgânica (FO).

Para definir esta variável (FO/FA), foi produzido um volume de lixívia de dois litros e preparado um litro de Alamina 336<sup>®</sup> nas condições descritas acima.

A curva de isoterma de extração de urânio foi realizada contactando por dois minutos, diferentes quantidades de FO com diferentes quantidades de FA em funil de separação, variando a relação FO/FA nas seguintes razões: 1/50; 1/30; 1/20; 1/10; 1/5; 1/2; 1/1; 2/1; 5/1 e 10/1.

A curva de isoterma de re-extração de urânio foi realizada contactando por dois minutos, diferentes quantidades de FO com diferentes quantidades de FA em funil de separação, variando a relação FO/FA nas seguintes razões: 10/1; 5/1; 3/1; 2/1; 1/1; 1/2; 1/3; 1/5 e 1/10.

Depois da separação total das fases, FO e FA foram coletadas e submetidas à análise química via espectrofotometria com arsenazo III. Obtidos os resultados analíticos das FO e as FA, construiu-se a isoterma de extração e de re-extração de urânio utilizando o diagrama de McCabe-Thiele.

A curva de isoterma de extração de terras raras foi realizada contactando por dois minutos, diferentes quantidades de FO com diferentes quantidades de FA em funil de separação variando a relação nas seguintes razões: 10/1; 5/1; 3/1; 2/1; 1/1; 1/2; 1/3; 1/5 e 1/10.

A curva de isoterma de re-extração de terras raras foi realizada contactando por dois minutos, diferentes quantidades de FO com diferentes quantidades de FA em funil de separação, variando a relação FO/FA nas seguintes razões: 5/1; 3/1; 2/1; 1/1; 1/2; 1/3 e 1/5.

Depois da separação total das fases, FO e FA foram coletadas e submetidas à análise química via ICP-OES dos elementos La, Ce e Nd. Obtidos os resultados analíticos das FO e das FA, construiu-se a isoterma de extração e de re-extração de terras raras utilizando o diagrama de McCabe-Thiele.

Com as condições de carga da fase orgânica (FO) determinadas pela isoterma de extração foi produzido 1,0 litro de extrato orgânico (FO) que foi utilizado na isoterma de re-extração de terras raras. O re-extratante (FA) utilizado foi uma solução de HCl 1,00 mol.L<sup>-1</sup>.

A Figura 7 mostra o sistema de extração e a Figura 8, o sistema de re-extração de urânio montados para estas operações. A Figura 9 mostra o extrato orgânico de urânio e o re-extrato aquoso de urânio.



**Figura 7** - Sistema de extração de urânio.  
**Fonte:** Elaborado pelo autor.



**Figura 8** - Sistema de re-extração de urânio.  
**Fonte:** Elaborado pelo autor.



**Figura 9** - Extrato orgânico e re-extrato aquoso de urânio.  
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

### 3.5 RECICLAGEM DO RAFINADO AQUOSO DE TR NA LIXIVIAÇÃO

O refinado aquoso da extração de terras raras apresentou acidez livre residual em ácido sulfúrico. Para aproveitamento deste ácido sulfúrico remanescente, realizou-se ensaio de pré- neutralização do DUCA precedendo a lixiviação.

As condições operacionais para realização da pré-neutralização foram:

- a) Massa de DUCA base seca: 355g;
- b) Volume de refinado: 2700 ml;
- c) Porcentagem de sólido: 10%;
- d) Tempo: 2 horas;
- e) Temperatura: 70 °C.

Após a realização de pré-neutralização do DUCA, foi realizada uma separação sólido-líquido. O filtrado e o resíduo da pré-neutralização foram submetidos a análises químicas de urânio e terras raras. Foram realizados cinco testes de pré-neutralização nas condições acima e os resíduos foram submetidos a ensaios de lixiviação variando a relação ácido/DUCA (RAD).

Nesses ensaios foram utilizadas as seguintes condições operacionais:

- a) RAD: 200, 300, 400, 500 e 600 kg/t;
- b) Tempo de lixiviação: 2 horas;
- c) Temperatura: 70 °C.

Ao término dos ensaios realizaram-se a filtração, a análise do resíduo e do filtrado correspondentes às diferentes RAD utilizadas.

### 3.6 ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO

Uma vez obtido o re-extrato de urânio, este foi submetido à precipitação para obtenção de diuranato de amônio. Condições operacionais de precipitação do diuranato de amônio:

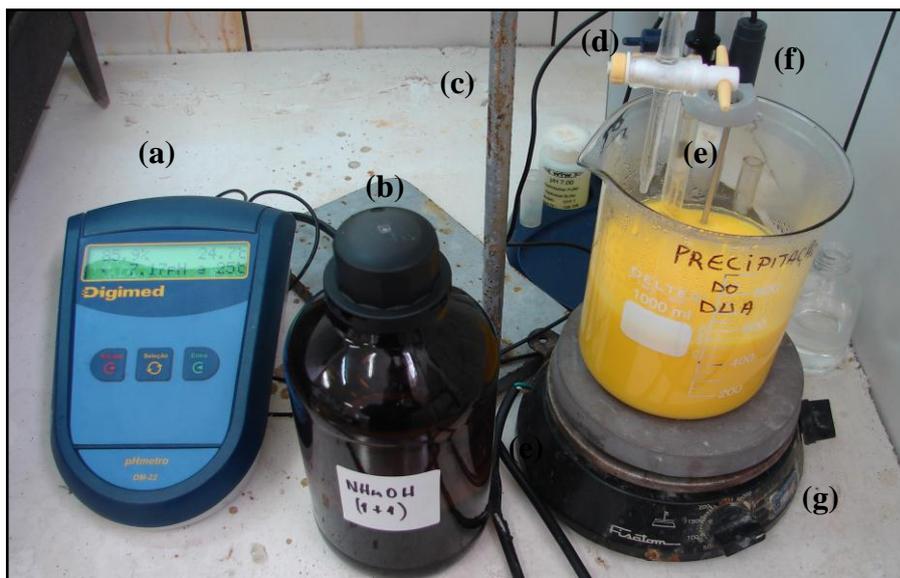
- a) Volume de re-extrato aquoso de urânio: 500 mL;
- b) Agente de precipitação: hidróxido de amônio 12%;
- c) Temperatura de precipitação: 70 °C;
- d) pH de precipitação: 7,5;
- e) Tempo: 30 minutos.

O controle do pH de precipitação foi feito usando eletrodo de calomelano.

Reação envolvida no processo:



As Figuras 10 e 11 mostram o sistema usado na precipitação do diuranato de amônio.



(a) peagômetro; (b) agente precipitante; (c) suporte para bureta; (d) bureta; (e) eletrodo de pH; (f) termômetro; (g) agitador magnético com aquecedor.

**Figura 10** - Precipitação do diuranato de amônio

**Fonte:** Elaborado pelo autor.



**Figura 11** - Precipitação do diuranato de amônio.

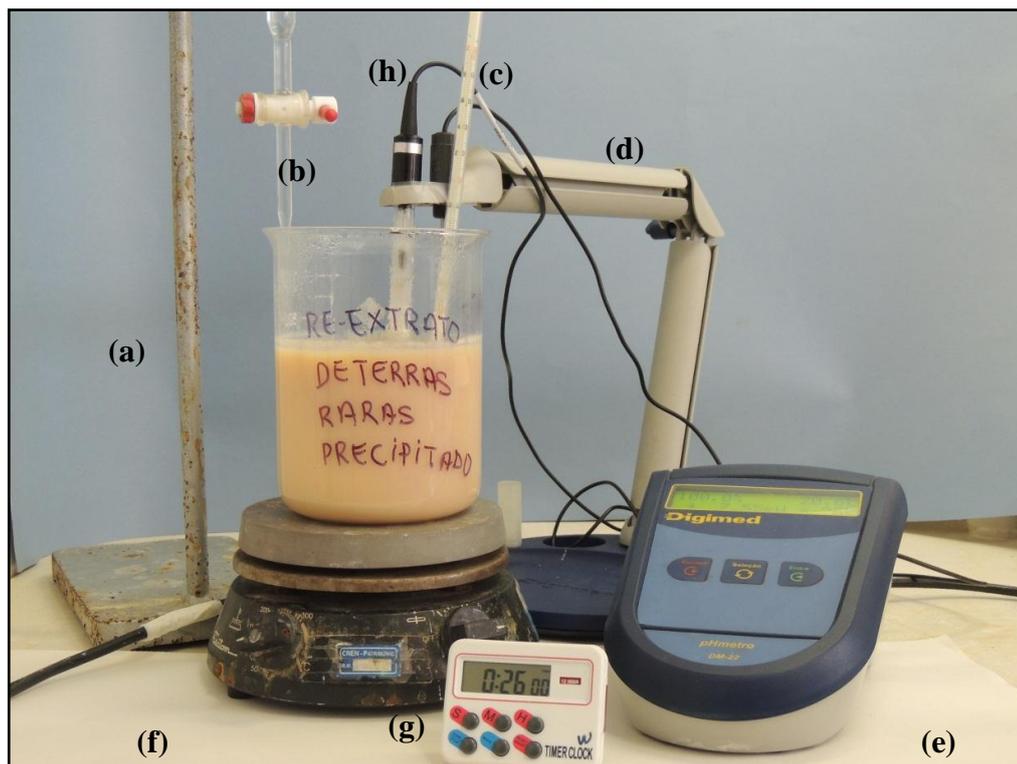
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Ao final da precipitação o diuranato de amônio foi submetido à filtração a vácuo e em seguida seco a 100 °C por uma hora. A Figura 12 mostra a filtração utilizando o funil de Büchner de 15 cm, e o volume do Kitassato é de 500mL.



**Figura 12** - Filtração do diuranato de amônio.  
**Fonte:** Elaborado pelo autor

O re-extrato de terras raras obtido foi submetido à precipitação para a obtenção do hidróxido de terras raras nas mesmas condições operacionais de precipitação do diuranato de amônio. A Figura 13 mostra o sistema de precipitação de terras raras.



(a) suporte para bureta; (b) bureta; (c) termômetro; (d) suporte do eletrodo; (e) peagômetro; (f) agitador magnético com aquecimento; (g) cronômetro; (h) eletrodo de pH.

**Figura 13** - Precipitação de terras raras.

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Reação envolvida no processo:



Ao final da precipitação, foi feita a filtração e posterior secagem do hidróxido de terras raras.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO DO DUA E DO $\text{TR}(\text{OH})_3$

Após a secagem dos precipitados de urânio (DUA) e de terras raras  $\text{TR}(\text{OH})_3$ , este calcinado, foram submetidos a análises químicas para a caracterização.

A caracterização do diuranato foi feita utilizando diferentes técnicas analíticas. A determinação de  $U_3O_8$  foi realizada através de volumetria de oxidorredução de retorno com sulfato ferroso amoniacal. Os metais Ba, Ca, Cd, Fe, Mg, V e Zr foram quantificados através de Espectrometria por plasma ICP-OES. O cloreto (Cl) foi analisado por volumetria com nitrato mercúrico. Fósforo total ( $P_{(total)}$ ) foi determinado através de Espectrofotometria com fosfomolibdato. A análise de sulfato foi realizada via turbidimétrica com  $BaCl_2$ . A análise de  $TR(OH)_3$  foi realizada através de análise gravimétrica com ácido oxálico e por Espectrometria por plasma ICP-OES .

### 3.8 METODOLOGIA DE ANÁLISES QUÍMICAS

As metodologias de análises químicas utilizadas para controle do processamento hidrometalúrgico do material deste trabalho foram:

- a) Solubilização adequada das amostras sólidas geradas no processamento;
- b) Determinação de  $TR_2O_3$ , e outros metais em amostras líquidas por espectrometria de plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES, Varian, Modelo Liberty n° de série EL 05024005);
- c) Determinação de  $U_3O_8$  e  $SO_4^{2-}$ , por espectrofotometria com arsenazo III (FUKUMA et al.,2001) e com cloreto de bário respectivamente. Espectrofotômetro utilizado marca Varian, Modelo Cary 50 n° de série EL 04083217;
- d) Determinação de  $U_3O_8$ ,  $TR_2O_3$  e outros elementos em amostras sólidas por espectrometria de fluorescência de raios X. Espectrômetro utilizado marca Rigaku, modelo ZSX Mini II;
- e) Determinação de cloreto por volumetria com nitrato mercúrico;
- f) Todas as determinações foram realizadas em triplicata;
- g) Os ensaios bem como as análises químicas foram executados nas instalações da CNEN – Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO DUCA.

Os resultados da caracterização do DUCA estão reportados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Resultados analíticos do DUCA

Determinação	(%)	Determinação	(%)
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,318 ± 0,016	Mn	2,300 ± 0,120
Al	4,600 ± 0,500	Nd	0,423 ± 0,001
Ca	15,200 ± 1,900	Pr	0,250 ± 0,014
Ce	0,947 ± 0,061	Sm	0,028 ± 0,001
Dy	0,011 ± 0,001	Y	0,131 ± 0,013
Eu	0,007 ± 0,001	Yb	0,003 ± 0,001
Fe	0,728 ± 0,060	Sólidos	17,710 ± 0,050
Gd	0,011 ± 0,001	TR (totais)	3,150 ± 0,014
La	1,340 ± 0,100	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

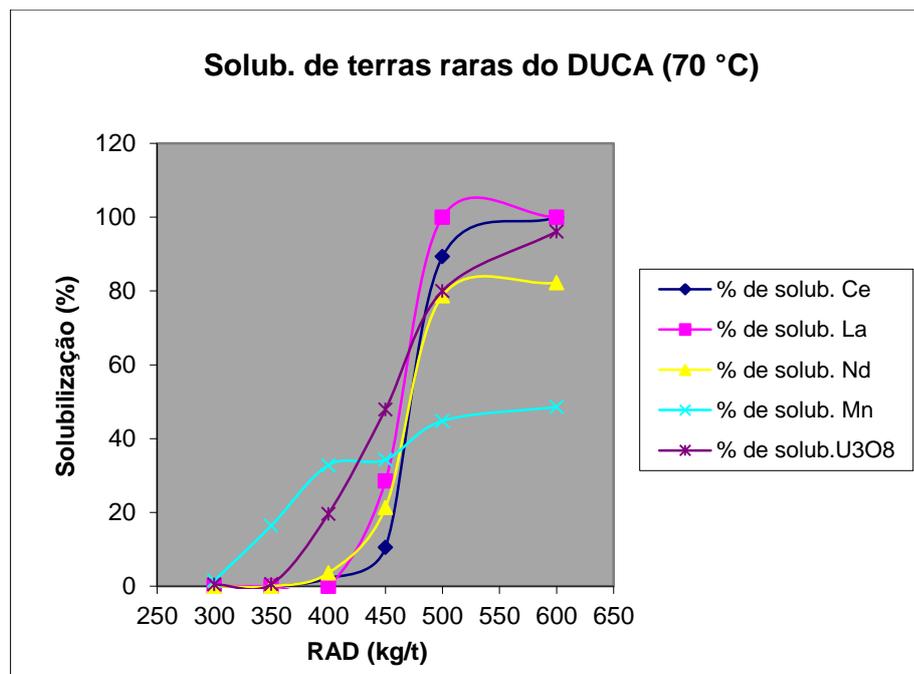
A mina de urânio da INB em Caetité na Bahia opera com porcentagens de urânio no minério na ordem de 0,3% e a jazida de Santa Quitéria em Itataia no Ceará apresenta valores de 0,1% (OLIVEIRA, 2011). Vale ressaltar que o resultado analítico de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> no DUCA é superior a média esperada, 0,25%.

O resultado de análise química de terras totais (3,15%) mostra que é possível explorar economicamente este material, pois o principal minério de terras raras, a areia monazítica que ocorre no litoral brasileiro, norte do Rio de Janeiro e Médio-sul da Bahia, possui em torno de 4,5% de terras raras totais.

## 4.2 LIXIVIAÇÃO

### 4.2.1. Determinação da relação ácido/DUCA (RAD)

Os ensaios de lixiviação realizados a 70°C durante 2 horas definiram que a maior solubilização é obtida com RAD de 600 kg/t. Com este dado, a solubilização de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> foi de 96,10%, a solubilização de Ce foi de 93,00%, a solubilização de La de 98,00% e a de Nd de 82,20%. Estes resultados mostram a viabilidade do processo. A Figura 14 e Tabela 8 apresentam os resultados que definiram a RAD.



**Figura 14** - Gráfico de solubilização de urânio e de terras raras (relação ácido/DUCA).  
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

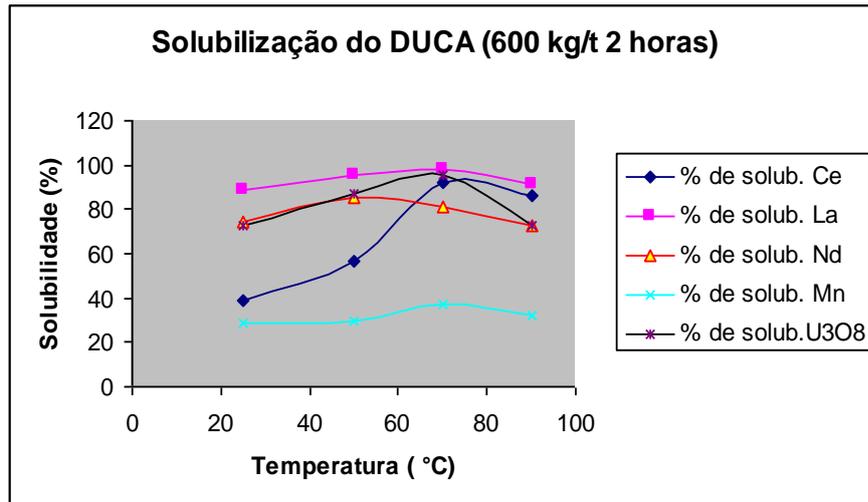
**Tabela 8** - Solubilização urânio e terras raras (relação ácido/DUCA)

Relação ác./DUCA(kg/t)	% Solubilidade Ce	% Solubilidade La	% Solubilidade Nd	% Solubilidade U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
300	0	0	0	0,49 ± 0,01
350	0	0	0	0,58 ± 0,02
400	2,20 ± 0,02	0	3,60 ± 0,07	19,60 ± 0,49
450	10,50 ± 0,31	28,50 ± 0,57	21,30 ± 0,53	47,90 ± 1,44
500	89,30 ± 1,79	97,00 ± 2,91	78,70 ± 1,96	80,00 ± 2,00
600	93,00 ± 0,57	98,00 ± 0,30	82,20 ± 1,69	96,10 ± 1,90

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.2.2. Determinação da temperatura de lixiviação

Os ensaios de lixiviação realizados com RAD de 600 kg/t e por duas horas variando a temperatura mostraram que o aumento de temperatura a partir de 70<sup>0</sup>C não aumenta o rendimento de solubilização. O aumento da temperatura é crescente até 70<sup>0</sup>C depois deste valor a solubilização é comprometida havendo diminuição de solubilização das espécies de interesse, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os melhores resultados de solubilização foram obtidos então na temperatura de 70<sup>0</sup>C, ou seja, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 95,5%, Ce 91,88%, La 98,35% e Nd 81,14%. A Figura 15 e Tabela 9 apresentam os resultados que definiram a temperatura de lixiviação.



**Figura 15** - Gráfico de solubilização de urânio e de terras raras (temperatura).

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

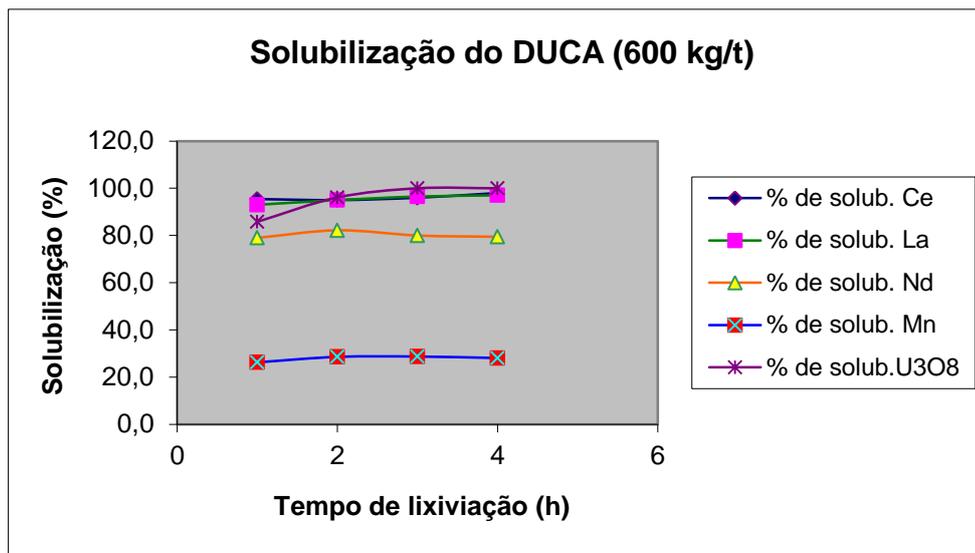
**Tabela 9** - Solubilização de urânio e de terras raras (temperatura)

Temperatura (°C)	% Solubilidade Ce	% Solubilidade La	% Solubilidade Nd	% Solubilidade U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
25	38,59 ± 0,77	88,82 ± 2,20	74,12 ± 1,85	72,80 ± 1,40
50	56,20 ± 1,40	95,88 ± 1,90	85,52 ± 1,28	87,00 ± 2,20
70	91,88 ± 1,84	98,35 ± 1,80	81,14 ± 2,00	95,50 ± 2,40
90	86,52 ± 1,73	91,06 ± 1,80	72,36 ± 1,08	72,36 ± 1,45

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

#### 4.2.3 Determinação do tempo de lixiviação

Os ensaios de lixiviação realizados com RAD de 600 kg/t e a 70 °C variando o tempo mostraram que o aumento do tempo de lixiviação não ocasiona aumento de solubilização das espécies de interesse, duas horas de lixiviação são suficientes para obter rendimento máximo de 96,1% para U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 92% para Ce, 99% para La e 82,2% para Nd. A Figura 16 e Tabela 10 apresentam os resultados que definiram o tempo de lixiviação.



**Figura 16** - Gráfico de solubilização de urânio e de terras raras (tempo de lixiviação).

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

**Tabela 10** - Solubilização de urânio e de terras raras (tempo de lixiviação)

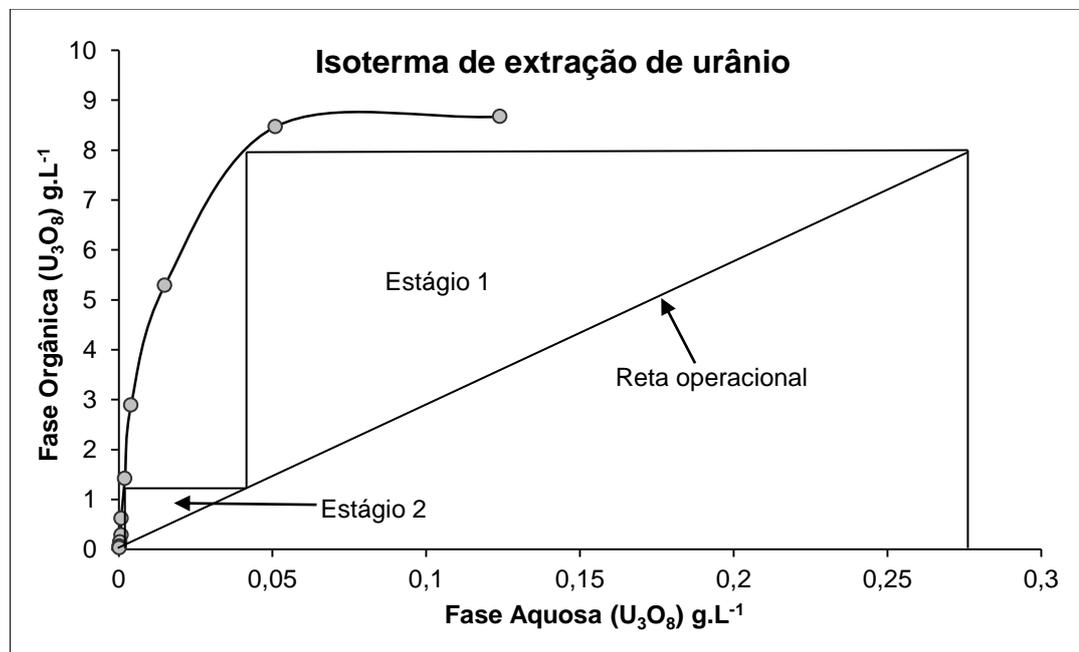
Tempo (h)	% Solubilidade Ce	% Solubilidade La	% Solubilidade Nd	% Solubilidade U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
1	95,40 ± 2,40	99,20 ± 1,50	79,00 ± 1,60	85,80 ± 1,30
2	92,00 ± 1,80	99,00 ± 2,00	82,20 ± 1,23	96,10 ± 1,44
3	99,40 ± 1,99	97,60 ± 1,76	67,40 ± 1,00	98,00 ± 2,40
4	95,00 ± 1,90	99,00 ± 1,50	79,50 ± 1,60	96,10 ± 1,92

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Os ensaios de lixiviação definiram a otimização dos parâmetros hidrometalúrgicos para dar continuidade ao trabalho. Estes parâmetros são: RAD de 600 kg/t, temperatura de 70 °C, tempo de lixiviação de 2 horas e porcentagem de sólidos igual a 10%. Este último foi definido empiricamente.

#### 4.2.4 Extração e re-extração do urânio

Nessa etapa do trabalho produziu-se lixívia suficiente com os parâmetros otimizados para a etapa de lixiviação descritos acima, ou seja: RAD de 600 kg/t, temperatura de 70 °C e tempo de 2 horas. Para realizar a operação de extração por solvente de urânio e de terras. As condições utilizadas para realizar a isoterma de extração de urânio encontram-se descritas no item 6.4. Os resultados analíticos das fases aquosas e das fases orgânicas após as contactações permitiram construir o diagrama de McCabe-Thiele da isoterma de extração de urânio mostrado na Figura 17.



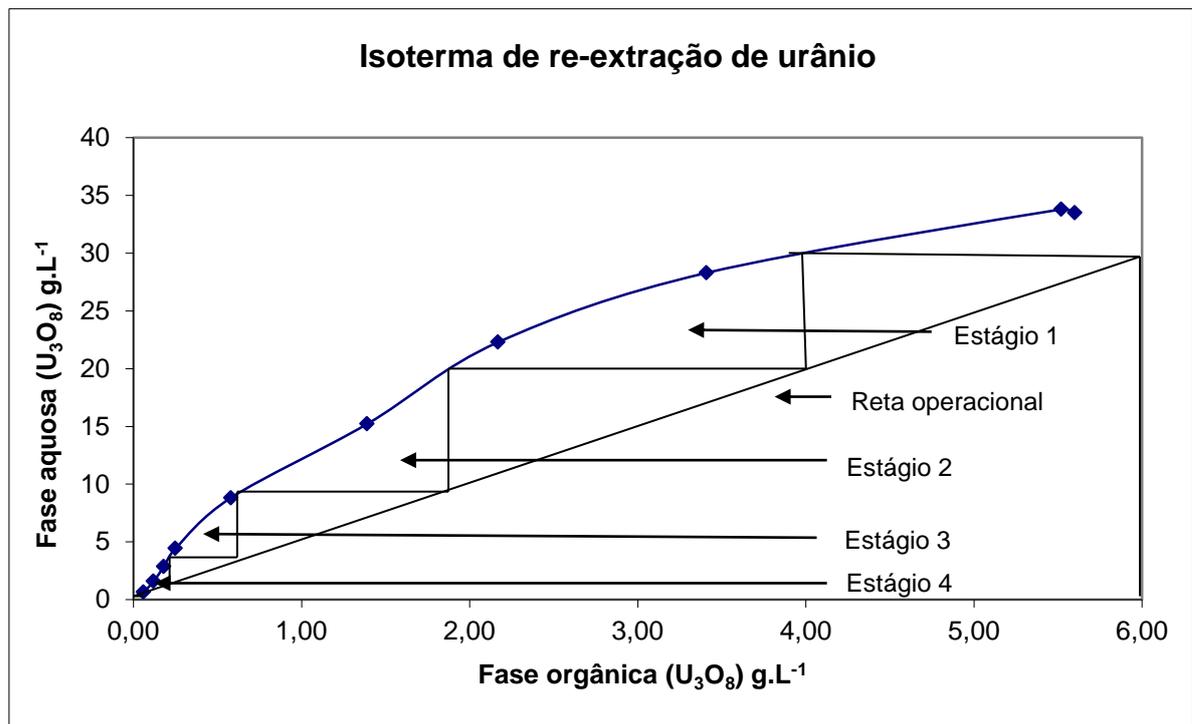
**Figura 17** - Isoterma de extração de urânio.

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

De acordo com o diagrama nota-se que são necessários apenas dois estágios para que se obtenha uma carga máxima de 8,0 g.L<sup>-1</sup> extrato orgânico (FO) e uma concentração mínima de 0,0008 g.L<sup>-1</sup> de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> na FA (refinado aquoso). A concentração de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> na lixívia utilizada na isoterma de extração foi de 0,275 g.L<sup>-1</sup>. Considerando esta concentração da lixívia e a concentração do refinado, o rendimento de extração de urânio nas condições do ensaio foi de 99,7%. A tangente da reta operacional da isoterma de extração fornece a relação de vazão

FO/FA igual a 1/28 em uma operação em planta contínua. Isso significa que, para atingir a concentração de  $8,0 \text{ g.L}^{-1}$  na fase orgânica, para cada 1 volume na fase orgânica (FO) são necessários 28 volumes de fase aquosa (FA).

Os resultados analíticos das fases aquosas e das fases orgânicas da re-extração de urânio que utilizou como re-extratante (FA) uma solução de  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  acidulada a pH 1,0 utilizando ácido sulfúrico, permitiram construir o diagrama de McCabe-Thiele para a re-extração de urânio mostrado na Figura 18.



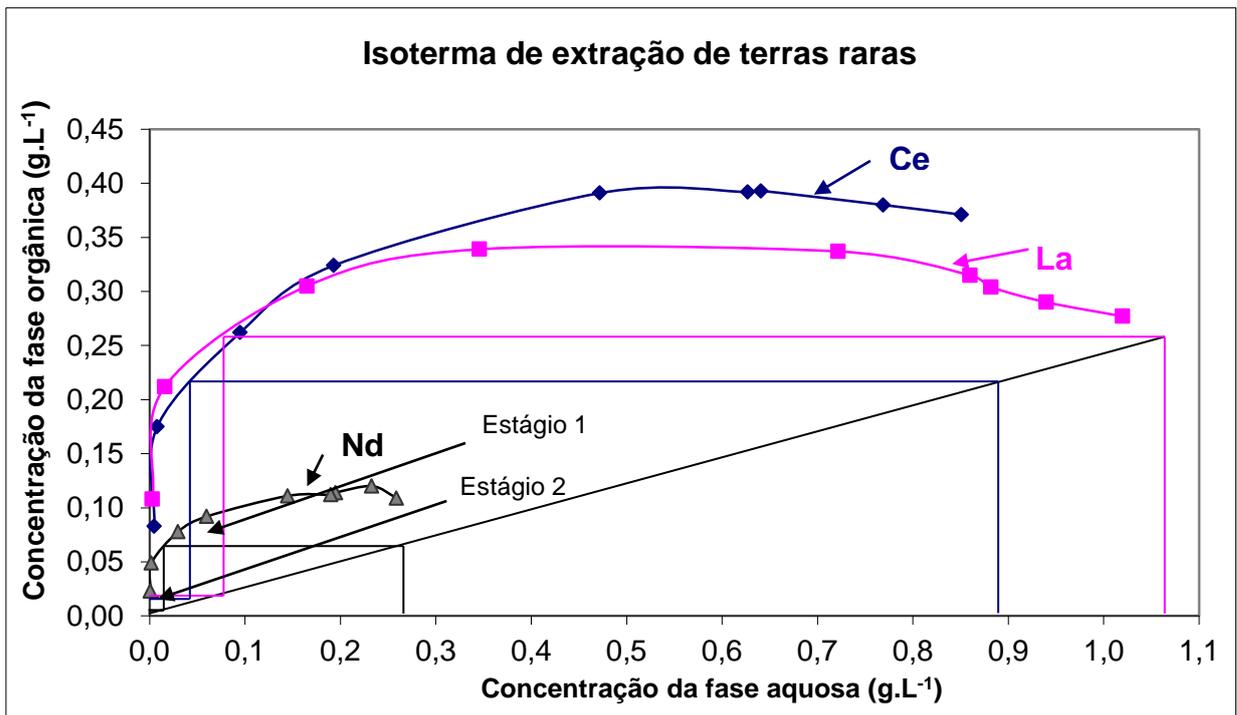
**Figura 18** - Isoterma de re-extração de urânio.

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

De acordo com o diagrama são necessários quatro estágios para que se obtenha uma carga máxima de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de  $30,0 \text{ g.L}^{-1}$  no re-extrato aquoso de urânio (FA) e uma fase orgânica (FO) com concentração de urânio de  $0,009 \text{ g.L}^{-1}$ . Considerando as concentrações de iniciais e finais da FO, conclui-se que o rendimento de re-extração é de 99,9%. A tangente da reta operacional da isoterma de re-extração fornece a relação de vazão FO/FA, em uma operação em planta contínua, igual a 1/5.

#### 4.2.5 Extração e re-extração de terras raras

A fase aquosa da extração de urânio (FA) foi utilizada para realizar a isoterma de extração de terras raras. Os resultados analíticos das fases aquosas e das fases orgânicas permitiram construir o diagrama de McCabe-Thiele para a re-extração de terras raras mostrado na Figura 19.

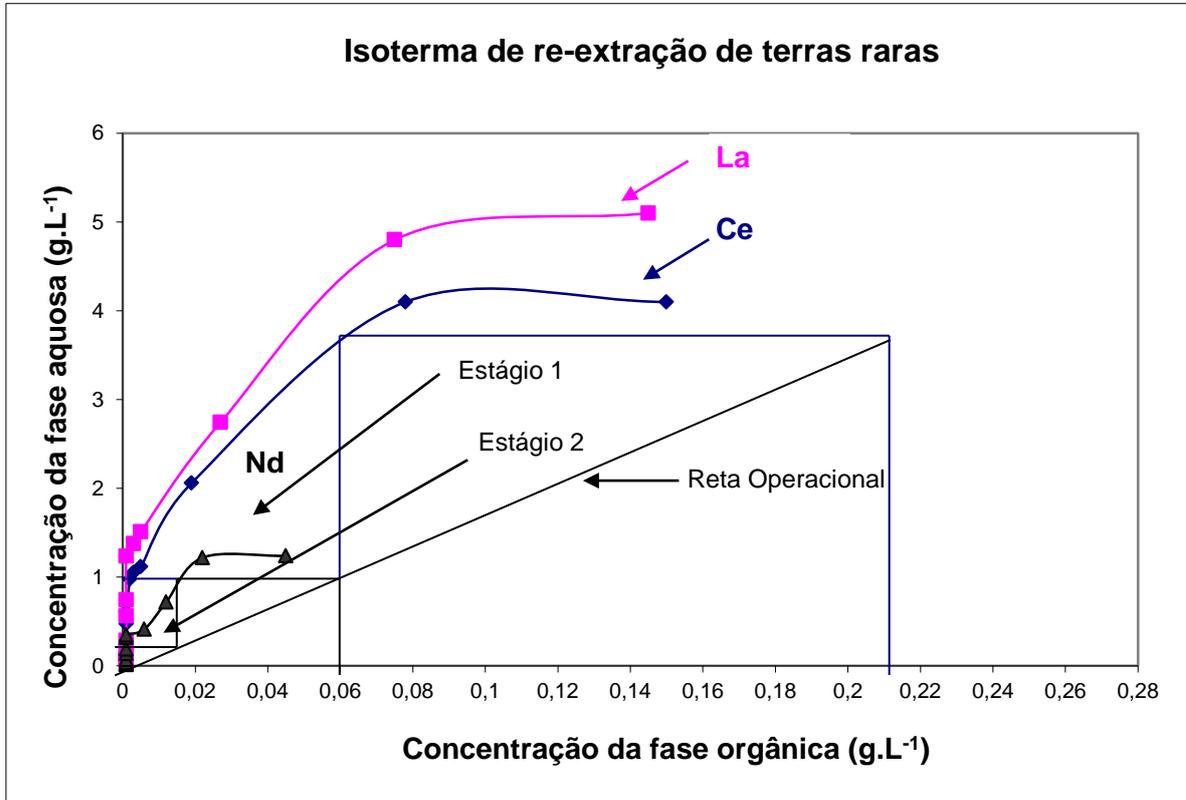


**Figura 19** - Isoterma de extração de terras raras.

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

De acordo com o diagrama, são necessários somente dois estágios para que se obtenha uma carga máxima de La de 0,26 g.L<sup>-1</sup>, de Ce de 0,23 g.L<sup>-1</sup> e de 0,06 g.L<sup>-1</sup> de Nd no re-extrato orgânico de terras raras (FO) e refinado aquoso (FA) com concentração de 0,001 g.L<sup>-1</sup> para as espécies acima citadas. Considerando as concentrações iniciais e finais da fase aquosa conclui-se que o rendimento de extração é de 99,9%. A tangente da reta operacional da isoterma de extração fornece a relação de vazão FA/FO, em uma operação em planta contínua.

Para a realização da re-extração de terras raras produziu-se quantidade suficiente de extrato orgânico para construir a isoterma de re-extração dessas espécies química. O diagrama de McCabe-Thiele para a re-extração é mostrado na Figura 20.



**Figura 20** - Isoterma de re-extração de terras raras.

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Conforme a Figura 20, são necessários dois estágios somente para que se obtenha uma carga máxima de La e de Ce de  $3,8 \text{ g.L}^{-1}$  e de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de Nd no re-extrato aquoso de terras raras (FA) e refinado orgânico (FO) com concentração de  $0,001 \text{ g.L}^{-1}$  para as espécies acima citadas. Considerando as concentrações iniciais e finais da fase orgânica, obteve-se que o rendimento de re-extração é de 99,9%. A tangente da reta operacional da isoterma de re-extração fornece a relação de vazão FO/FA em uma operação em planta contínua.

#### 4.2.6 Reciclagem do refinado aquoso de TR na lixiviação

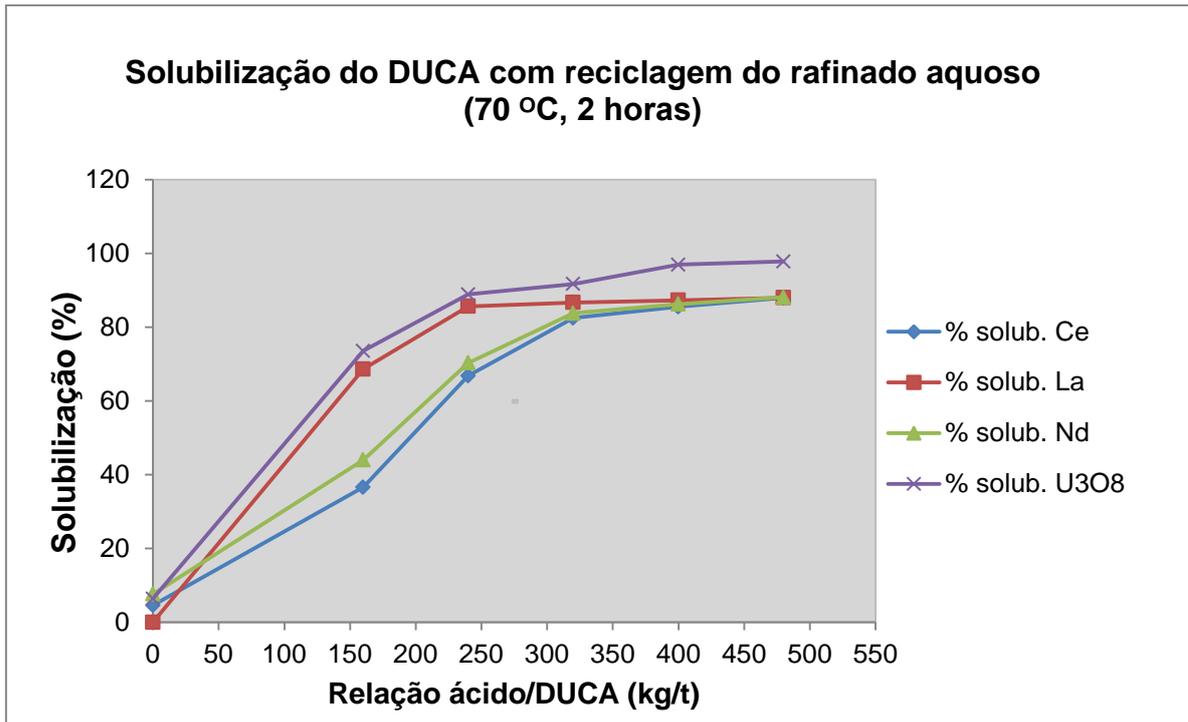
O refinado aquoso de TR acusou uma acidez residual de  $23,70 \pm 0,05 \text{ g.L}^{-1}$  em ácido sulfúrico. Esse refinado foi utilizado na pré-neutralização do DUCA, nas condições de lixiviação já estabelecidas (10% de sólido, 70 °C e 2 horas). Isso representa uma RAD de 180 kg/t. Os resíduos desses ensaios foram analisados e permitiram que se calculasse a solubilização de  $\text{U}_3\text{O}_8$  e TR. Os resultados são apresentados na Tabela 11 e na Figura 21.

**Tabela 11** - Solubilização com reciclo do refinado aquoso

<b>RAD (kg/t)</b>	<b>% Solubilidade Ce</b>	<b>% Solubilidade La</b>	<b>% Solubilidade Nd</b>	<b>% Solubilidade <math>\text{U}_3\text{O}_8</math></b>
Pré-neutralização	4,58	0,00	7,64	6,37
160	36,61	68,63	44,00	73,53
240	66,80	85,64	70,34	88,88
320	82,47	86,70	83,80	91,69
400	85,50	87,33	86,24	96,95
480	87,93	88,00	88,10	97,81

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

**Nota:** Na pré-neutralização foi reciclada uma RAD de 180 kg/t.



**Figura 21** - Solubilização do DUCA com reciclagem do refinado aquoso (70 °C, 2 horas).

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

De acordo com a Figura 21, a reciclagem do refinado provocou uma diminuição da RAD como esperado, ou seja, de 180 kg/t, pois a solubilização de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e de terras raras atingem valores idênticos a RAD de 600 kg/t com somente a adição de uma RAD em torno de 420 kg/t.

### 4.3 PRECIPITAÇÃO DE URÂNIO E DE TERRAS RARAS

As isotermas de re-extração de urânio e de re-extração de terras raras forneceram as condições para que se obtivessem 500 mL de re-extrato de urânio e 500 mL de re-extrato de terras raras. O re-extrato de urânio foi obtido realizando várias contactações de lixívia (FA) com um volume de 1 litro de alamina 336 0,15 mol.L<sup>-1</sup> (FO) até atingir os valores da isoterma de extração de 8 g.L<sup>-1</sup> de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. O refinado aquoso desta etapa foi utilizado em contactações com 1 litro de alamina Primene-JMT que extraiu as terras raras.

As fases orgânicas carregadas com urânio e com terras raras foram submetidas à re-extração destas espécies nas condições das isotermas. Obtiveram-se assim re-extrato de urânio e re-extrato de terras raras que foram utilizados nos ensaios de precipitação. As condições de precipitação de urânio e de terras raras são apresentadas na Tabela 12. Os resultados analíticos destes filtrados e os precipitados foram utilizados para calcular o rendimento de precipitação.

O precipitado de urânio, diuranato de amônio-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> apresenta coloração amarela e foi pulverizado em almofariz de ágata a 0,106 mm antes de ser analisado.

O precipitado de terras raras-Tr(OH)<sub>3</sub> depois de calcinado apresenta coloração cinza e foi pulverizado a 0,106 mm antes de ser analisado.

**Tabela 12** - Condições de precipitação de urânio e de terras raras

Variável	Valor
Volume. de re-extrato aquoso de terras raras	500 mL
Concentração de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> no re-extrato aquoso de urânio	25,200 g.L <sup>-1</sup>
Concentração. de terras raras totais no re-extração aquoso de terras raras	12,960 g.L <sup>-1</sup>
Concentração. de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> no filtrado de urânio	0,003 g.L <sup>-1</sup>
Concentração. de terras raras no filtrado de terras raras totais	0,170 g.L <sup>-1</sup>
pH inicial do re-extrato aquoso de urânio	1,0
pH inicial do re-extrato aquoso de terras raras	0,5
pH final do re-extrato aquoso de urânio	7,5
pH final do re-extrato aquoso de terras raras	7,5
Temperatura de precipitação de urânio	70 °C
Temperatura de precipitação de terras raras	70 °C
Massa de DUA seco	14,580 g
Rendimento de precipitação de urânio	99,990%
Rendimento de precipitação de terras raras	97,900%
Massa de TR(OH) <sub>3</sub>	9,500 g

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO E DE TERRAS RARAS

A Tabela 13 mostra a caracterização do DUA juntamente com as especificações comerciais para um concentrado padrão e limites máximos de tolerância para conversão a  $UF_6$ .

**Tabela 13** - Caracterização química do DUA obtido em porcentagem peso

Componente	DUA obtido	Limites de tolerância (Technical Reports Series)
Urânio ( $U_3O_8$ )	$85,701 \pm 0,500$	76,6 mín.
Bário (Ba)	< 0,001	-----
Cloreto (Cl)	$0,039 \pm 0,002$	0,1 máx.
Ferro (Fe)	$0,003 \pm 0,001$	1,0 máx.
Magnésio (Mg)	< 0,001	0,5 máx.
Fósforo ( $PO_4^{3-}$ )	$0,791 \pm 0,040$	1,0 máx.
Enxofre ( $SO_4^{2-}$ )	$0,405 \pm 0,020$	12,0 máx.
Vanádio ( $V_2O_5$ )	< 0,001	0,75 máx.
Zircônio (Zr)	< 0,005	0,1 máx.

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O hidróxido de terras raras obtido, depois de seco, foi calcinado a  $900\ ^\circ C$ . A amostra de hidróxido de terras raras calcinada foi solubilizada e submetida à análise química por Gravimetria com oxalato e por ICP-OES. A Tabela 14 apresenta a caracterização desse concentrado obtido. As Figuras 22 e 23 mostram os dois sólidos obtidos: diuranato de amônio e óxido de terras raras.

**Tabela 14** - Caracterização do concentrado de TR

Componente	Concentração %(p/p)	Componente	Concentração %(p/p)	Componente	Concentração %(p/p)
Y	2,68 ± 0,16	Pm	2,41 ± 0,09	Dy	0,37 ± 0,09
La	19,18 ± 1,79	Sm	2,41 ± 0,09	Er	0,17 ± 0,02
Ce	19,14 ± 0,57	Eu	0,66 ± 0,09	Tm	0,07 ± 0,02
Pr	4,30 ± 0,17	Gd	1,99 ± 0,43	Yb	0,08 ± 0,02
Nd	5,92 ± 0,09	Tb	0,16 ± 0,02	Lu	0,07 ± 0,02

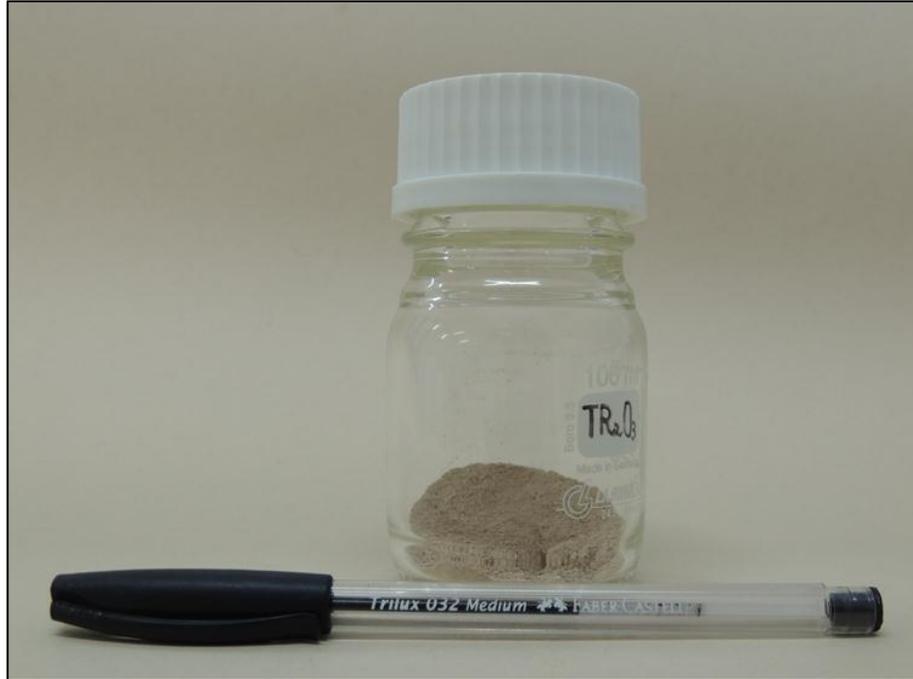
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

**Nota:** TR<sub>(total)</sub> : 57,75 ± 3,81



**Figura 22** - Diuranato de amônio (DUA)- $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

**Fonte:** Elaborado pelo autor.



**Figura 23** - Óxido de terras raras ( $TR_2O_3$ ).  
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

## 5 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO

A análise econômica de um processo químico pode ser realizada mediante o emprego de diversas metodologias, as quais, em suma, definem funções para contabilizar os lucros e custos. Tais metodologias empregam diferentes critérios de avaliação econômica descritos na literatura especializada e praticados nas empresas, sendo utilizados diferentemente de acordo com as circunstâncias e ao setor ao qual a análise se aplica (TURTON et al., 2003).

Uma análise completa leva em conta inúmeros fatores que vão muito além do custo de produção em si (custo de matérias-primas, insumos, mão de obra e energia, dentre outros). São contabilizados, por exemplo, o custo do capital para implementação do processo e o custo de oportunidade, bem como são realizadas inúmeras análises de mercado e risco futuro que geram índices que acabam sendo incorporados na projeção final a respeito da viabilidade econômica do processo em questão.

Ainda que se entenda que tal procedimento encontra-se muito além do escopo deste trabalho, a Tabela 15 mostra uma análise econômica preliminar, que leva em conta somente o custo do insumo principal (ácido sulfúrico) e as receitas que poderiam ser obtidas da venda dos produtos. Os valores estão calculados para uma base de 100 toneladas de matéria-prima (DUCA) e os preços dos metais (urânio e terras raras) e do dólar foram consultados em 28 de novembro de 2013, nos *websites* <http://www.uxc.com>, <http://www.mineralprices.com> e [www.xe.com](http://www.xe.com), respectivamente.

No cálculo, levou-se em consideração recuperações de 95,9% para o urânio e 97,9% para as terras raras. Além disso, ainda que o DUCA contenha maior número, levou-se em conta somente cinco metais deste grupo. Diante destas condições de contorno, ainda assim o balanço econômico aponta para um resultado bastante vantajoso.

Sabe-se o mercado de *commodities* é dinâmico e extremamente sujeito a altas e quedas acentuadas e repentinas, sendo muito influenciado, em especial, por mudanças de políticas nos grandes países consumidores. Assim sendo, sob esta ótica, pode-se avaliar que esta análise, ainda que simplista, é frágil ao extremo. Entende-se que, no caso da implantação do processo, um exame mais aprofundado do caso se faz necessário. No entanto, pelo menos no que diz respeito ao urânio, uma discussão maior já pode ser introduzida nesta avaliação.

**Tabela 15-** Avaliação econômica do processo químico de recuperação de  $U_3O_8$  e TR

Variáveis		Preço no mercado spot		Receita (R\$)
Ácido sulfúrico	800 R\$/t	$U_3O_8$	R\$ 185,60/kg	55.177,02
Consumo de ácido	600 kg/t	Ce	R\$ 34,84/kg	32.300,62
Reciclo de ácido sulfúrico	180 kg/t	La	R\$ 34,84/kg	45.705,20
Consumo global	420 kg/t	Nd	R\$ 227,60/kg	94.253,03
		Y	R\$ 157,93/kg	20.254,36
		Pr	R\$ 243,86/kg	59.684,74
Custo total (R\$)	33.600,00			307.374,97

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Ao final de 2010, um total de 440 reatores nucleares comerciais estava conectado às redes de distribuição, com uma capacidade de geração líquida de 375 GW. Naquele momento, cerca de 73.308 toneladas de  $U_3O_8$ /ano eram necessários para abastecê-los (número medido pelo montante de aquisições de urânio).

Até o ano de 2035, prevê-se que a capacidade de geração núcleo elétrica mundial, instalada já levando em conta a revisão das políticas nucleares anunciadas por alguns países (por exemplo, Bélgica e Alemanha, Itália e Suíça) após o acidente de Fukushima, deve continuar a crescer. Em um cenário de baixa demanda, a Agência Internacional de Energia Atômica prevê que este número deva ficar em torno de 540 GW e, no caso de alta demanda, 746 GW (IAEA e OECD, 2012).

Conseqüentemente prevê-se que as necessidades anuais de concentrado de urânio para recarga de reatores aumente entre 97.000 toneladas de U e 137.000 até 2035. No entanto, a indústria nuclear enfrentou recentemente um grande revés, passa atualmente por um período de reavaliação e, ainda assim, espera-se um aumento mínimo de 51% na demanda de concentrado de urânio.

Por outro lado, é válido ressaltar que a matéria-prima empregada neste trabalho é parte de um passivo ambiental. Assim, quando da recuperação da área, será mandatória a descontaminação prévia deste material para que seja possível depositá-lo de forma final como resíduo comum. A segregação deste como um rejeito nuclear em um depósito apropriado não é uma opção viável, visto o enorme volume disponível de DUCA.

Analisando o caso sob esta ótica, fica evidente que a remediação ambiental que promova ganhos sociais e políticos sobrepõe aos benefícios econômicos desta prática. Os resultados obtidos nesta análise econômica, mesmo que simplista, promoverá a sustentabilidade desta remediação.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos, o trabalho não esgota o assunto e novos trabalhos científicos deverão ser desenvolvidos como:

- a) Imobilização e destinação do resíduo sólido obtido na etapa de lixiviação do DUCA;
- b) Recuperação de amônia do filtrado da precipitação de urânio;
- c) Planta piloto em sistema contínuo para a recuperação do urânio e das terras raras contidas no DUCA visando à consolidação do processo e extrapolação para uma unidade industrial;
- d) Estudo de separação das terras raras visando agregação de valor.

## 7 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos em todas as etapas do trabalho que propõe a recuperação de urânio e terras raras no resíduo de tratamento de águas ácidas permitiu as seguintes conclusões:

A lixiviação sulfúrica se mostrou eficiente na solubilização do DUCA e as espécies de interesse solubilizadas neste meio puderam ser separadas e concentradas por técnicas hidrometalúrgicas.

Com um tempo de duas horas de lixiviação a 70<sup>0</sup>C e com RAD de 600 kg/t foi obtido rendimento de solubilização das espécies de interesse (urânio e terras raras).

A reciclagem do refinado aquoso de terras raras na lixiviação diminuiu em 30% a RAD de 600 kg/t. A alamina 336 mostrou que é um extratante seletivo para urânio no trabalho desenvolvido.

A alamina 336<sup>®</sup> extraiu somente o urânio contido na lixívia sulfúrica e não promoveu a extração das terras raras, permitindo a separação destes dois materiais de interesse.

A alamina Primene-JMT<sup>®</sup> mostrou que é um extratante adequado para promover a extração de terras raras no trabalho desenvolvido.

O concentrado de urânio (DUA) obtido no trabalho apresentou pureza de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> de 85,7% e impurezas dentro das especificações comerciais.

O concentrado de terras também obtido no trabalho apresentou pureza de 56,00%, embora não haja uma especificação comercial para este produto, o grau de pureza conseguido permite sua comercialização como matéria-prima para obtenção de terras raras individuais.

Os rendimentos globais para os materiais de interesse do processo desenvolvido foram de: Urânio: 95,9% e de terras raras: 97,9%.

## REFERÊNCIAS

ABREU, R. D.; MORAIS, C. A. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 6, p. 536-540, maio 2010.

AGRAWAL, Y.K.; SHRIVASTOV, P.; MENON, S.K. Solvent extraction, separation of uranium (VI) with crown ether, **Separation Purification Technology**, 2000, p.177- 183, 2000.

IAEA ( Agência Internacional de Energia Atômica) , 2007.

AKCIL, A. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14/p. 1139-1145, 2006.

ALVES, N. P. **Guia dos Elementos Químicos**, 140, p. 85-99.

AMARAL, J. C .B. S. **Recuperação de tório e urânio a partir do licor gerado no processo da monazita pela INB/Caldas, MG, via extração por solventes**. Dissertação de mestrado, p.11. Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte, Minas Gerais, 2006.

AMARAL, J.C.B.S.; MORAIS, C.A. Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 6, p. 498-503, maio 2010.

ARANHA, F. ; DANTAS, V. Energia nuclear vive novo ciclo de crescimento.

**Revista Brasil Nuclear**, v. 15, n. 37, 27 dez. 2010.

Disponível em: <<http://www.aben.com.br/publicacoes/brasil-nuclear/00000000024/energia-nuclear-vive-novo-ciclo-de-crescimento/00000000074>>. Acesso em: 7 ago. 2011.

BAILES, P. J.; HANSON, C.; HUGHES, M.A. Liquid-liquid extraction: metals. In: RICCI, L. **Separation techniques.**; 1: Liquid-liquid systems. New York: McGraw-Hill, 1980a. Sec.5, p.238-246.

BAILES, P.J.; HANSON C.; HUGHES, M.A. Liquid-liquid extraction: the process, the equipment. In: RICCI, L. **Separation techniques.** 1: liquid-liquid systems. New York: McGraw-Hill, 1980b. Sec.5, p.217-231.

BLACKADDER, D.A.; NEDDERMAN, R.M. **Manual de operações unitárias**, São Paulo: Hemus Editora Ltda., 1982.

BORMA, L.S.; SOARES, P.S.P. Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração. In: TRINDADE R.B.E.; BARBOSA FILHO, O. (Org.). **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM, 2002. p. 243-266.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2011. Rare Earth Elements. BGS; NERC (Natural Environment Research council). Disponível em: <<http://www.mineralUK.com>> .Acesso em: 5. Jun. 2012.

BULATOVIC, S.M., Flotation of REO Minerals. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice**. Amsterdam: Elsevier., 2007 p. 151-173.

CHEN, Z., Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths** v. 29, p. 1-6, 2011.

CIPRIANI, M. Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio. 2002. 321 f. Dissertação (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas - Campinas, São Paulo, 2002.

CONAMA-Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

DUNWORTH, J. V. International series of monographs on nuclear energy. the technology of the treatment of uranium concentrates. London: Pergamon, p.58-100, 1963.

EDWARDS, C. R.; OLIVER, A. J. Uranium processing: a review of current methods and technology. **Journal of the minerals, metals and materials society**, v. 52, n. 9, p. 12-20, set 2000.

EL-YAMANI, I. S. SHABANA, E.I. Extration of lanthanum (III) from sulfuric acid solution by Primene-JMT. **J. Less-Common Met.** v. 105, p. 255-261, 1985.

FERREIRA, R.C.H. Purificação. In: BOAS, R.C.V. (Ed.) **Hidrometalurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1982, p. 66-95.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R. Remediation of Acid Rock Drainage at the Poços de Caldas Uranium Mining Site – Brazil. International Mine Water Association Symposium Proceedings. **Anais...** Belo Horizonte: [s.n.] , 2001.

FERNANDES, H. M. ; FRANKLIN, M.R. Assesment of acid rock drainage pollutants release in uranium mining site of Poços de Caldas-Brasil. **Journal of enviromental radioactivity** v. 54, p. 5-25, 2001.

FICKING, D. Rare earths seen growing less rare. **The Wall Street Journal**, 6 may , 2011.

FRONTIER RARE EARTHS LTD, 2012/ Rare Earths industry in china. < <http://www.frontiersrareearth.com/industry-data>> Acesso em: 11. jun. 2012

FUNGARO, D.A.;IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, 4, p. 375-740, 2006.

FUKUMA H.T., FERNANDS, E.A.N. NASCIMENTO, M.R.L. Quinelato, A.L. “Separation and spectrophotometric determination of thorium contained in uranium concentrates”: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v 249, pp.549-553. 2001.

FUKUMA, H.T. **Purificação de ácido fosfórico de Itaitaia, Ceará: remoção de tório e outras espécies químicas**. Dissertação (Doutorado em Ciências), Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA. Piracicaba. São Paulo. p. 36. 2004.

GUPTA, R. Study of an improved technique for precipitation of uranium from eluted solution. *Hydrometallurgy*. v. 71. 2004. p.429-434.

HABASHI, F. **Handbook of extractive Metallurgy**, Wley-VCH. 1997. p. 1649-1684

IAEA Technical Report Series n° 359 – Uranium Extraction Technology, Vienna, p. 236, 1963.

IAEA (International Atomic Energy Agency); The OECD Nuclear Energy Agency. **Uranium – Resources, production and demand**. Vienna: AIEA; OECD (NEA), 2001. 394p.

INB (Indústrias Nucleares Brasileiras), 2010.

HALLBERG, K.B. New perspectives in acid mine drainage microbiology. *Hidrometallurgy*, v. 104 p. 448-453, 2010.

JORDENS, A. ; CHENG, Y.P. ; WATERS, K.E. **A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals**. v. 41, 97-114, 2013.

KIRK-OTHMER. Rare earth elements. In: \_\_\_\_\_ **Encyclopedia of chemical technology**. 2° ed. New York: John Wiley; Sons, 1968.

KOLDAS, S., Notes of environmental inspections in south African Mines. Department of Minerals and energy of South Africa; p. 125, 2000.

MACKENZIE, J.M.W. Uranium Solvent Extraction Using Tertiary Amines. Uranium Ore Yellow Cake Seminar Proceedings. Anais. Melbourne, Australia: [s.n.] , 1997

MASSARI. S. ; RUBERTI. M. Rare earths elements as critical raw materials: focus on international markets and future strategies. Resources Policy, v. 38, p.36-34, 2013.

MERRIT, R.C., **The extractive metallurgy of uranium**. Washington: USAEC, 576 pp. 1971.

Metalpages, 2021-2012. Disponível em: < <http://www..metal-pages.com/metalpricesrareearth> > Acesso em: 25 out. 2012.

MILLER, S. Acid mine drainage from mine waste and mining operations. **Proceedings of acid mine drainage workshop**. Straban. Tasmania, p. 37-89, Chamber of Mines, 1992.

NARDI, L.V.S.; FORMOSO, M. L. L.; JARVIS, K. et al. Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metal–cryolite mineralized granites from the Pitinga mine, Amazonia, Brazil. **Journal of south american earth sciences**, v. 33, p. 34-42, fev 2012.

NASAB, M. E.; SAM, A.; MILANI, S. A. Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 106, n. 3-4, p. 141-147, mar 2011.

NASCIMENTO, M.R.L. **Remoção e Recuperação de Urânio de Águas Ácidas de Mina por Resina de Troca Iônica**. Dissertação (Mestrado), p. 31 Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 1998.

NATARAJAN, K.A. **Microbial aspects of acid mine drainage and its bioremediation.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China, v. 18, p.1352-1360, 2008.

OLIVEIRA, M. A. Prospecção e Pesquisa de Urânio no Brasil. **Planejamento busca e resultados.** Monografia apresentada ao Departamento da Escola Superior de Guerra como requisito à obtenção do diploma do Curso de Altos Estudos de Política e Estratégia (CAEPE), 2011.

OLSEN, R. S.; McCARTY, M. F. **Solvent Extraction in the Metallurgical Industry,** Mining Cong. J., p. 50-55. jul. 1957.

OHLWEILLER, O. A. **Química Inorgânica.** Edgard Blucher Ltda, 1973.

REUTERS. **Canadian firms step up search for rare-earths metals.** The New York times. September, 10, 2009.

RIBEIRO, R.M. **Interação Hidrogênio-Microestrutura em Ligas à Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares.** Tese (Doutorado) 135 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

RITCEY, G.M; AHSBROOK, A.W, **Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy.** New York, Elsevier, Science Publishing Company, 1984.

RITCEY, G.M; AHSBROOK, A.W, **Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy.** Elsevier. Amsterdam. 1979. p. 452-522.

RITCHIE, A.I.M. **Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and rates of oxygen transport, MAC short course handbook,** V. 22, p. 201-246. J.L Jambor; D. W. Blowers (eds.). Waterloo. Ontario. mai 1994.

SANCHES, L.E. **Gerenciamento Ambiental na Indústria de Mineração**, In: Anais do III Simpósio Nacional de Gerenciamento Ambiental na Indústria. São Paulo, SP, 1992, pp. 127-134.

SANTOS, E.A., LADEIRA, A.C.Q., **Recovery of uranium from mine waste by leaching with carbonate-based reagents**. Environmental science & technology, 45(8), 3591-7, 2011.

SANTOS, E.A. **Recuperação de urânio de rejeito de mina por meio de lixiviação alcalina**. Dissertação (Mestrado). p.7. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, Minas Gerais, 2010.

SOARES, P.S.M., BORMA, L.S., SOUZA, V.P., SCHULTZE, J.P. **Alternative for mitigation of acid mine drainage in coal mine proceedings**. VI International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production. P.589-594, Calgary, Alberta, Canada, Jun2000.

SOUZA, V. P. **Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de caldas: Interpretação e Implicações Ambientais**, Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas, São Paulo, SP, 1995.

SOUZA, V.P. **Formação de Barreira Geoquímica para Abatimento de Drenagem Ácidas de Pilhas de Estéril Piritoso**. Tese (Doutorado). 143 f. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2001.

TECHNICAL REPORTS SERIES, Nº 359, “ **Uranium extraction technology**”, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, p.159-183, 1993.

The Ux Consulting Company,Lcc, All rights reserved. Copyright & Trademarks Disponível em: < [www.uxc.com/](http://www.uxc.com/) > Acesso em: 28 nov. 2013.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A., **Analysis, Synthesis and Design of chemical processes**, Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, NJ, 2003.

Uranium 2011: **Resources, Production and Demand - A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency**, OECD, Paris, 2012.

US Department of the Interior, US Geological Survey, 2011, Mineral Commodity-Sumaries 2011. Reston, Virginia, ISBN 978-14113-3803-2.

VACCARELLI, L. R. Relatório Técnico Específico RTE-COLAB nº 001/97.

VIJAYALAKSHMI, R. Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths. **Hidrometallurgy**. v. 61. p. 75-80, 2001.

VILLEGAS, R.A.S.; GOMIERO, L.A. **On the brazilian uranium production and demand: scenarios for the next 20 years**. In Proceedings of the 3rd International Conference on Uranium (pp. 63-70). Saskatoon, Canada, 2010.