

4, ESTUDO PARA O APROVEITAMENTO DO URÂNIO COMO SUBPRODUTO
DO FOSFORITO DO NORDESTE BRASILEIRO.*

Marivone Gonzaga de Almeida **

e

Alcídio Abrão ***

* Trabalho realizado na Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, S. Paulo.

** Auxiliar de Ensino do Centro de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco e bolsista da Comissão Nacional de Energia Nuclear.

*** Coordenador Geral de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

ESTUDO PARA O APROVEITAMENTO DO URÂNIO COMO SUBPRODUTO DO FOSFORITO DO NORDESTE BRASILEIRO.

1. INTRODUÇÃO

A existencia de uma industria de monohidrogeno-fosfato de calcio em funcionamento no País, utilizando como materia'prima o fosforito do Nordeste, sem o aproveitamento do urânio, foi levada em consideração para a realização deste trabalho. A maior enfase aqui foi dada no sentido de se conseguir um concentrado de urânio sem onerar o processo industrial em uso corrente. Enquanto enorme esforço é feito em varios países /1-12/ para o aproveitamento do urânio a partir do ácido fosfórico, principalmente Israel /37,38/, e os Estados Unidos da America /13-26/, estes já ampliando as fábricas de ácido fosfórico para também aumentar a produção de urânio /40/, nenhum trabalho foi publicado envolvendo o estudo para o aproveitamento do fosforo e do urânio do fosforito brasileiro.

O objetivo deste trabalho é a determinação do conteúdo de urânio do fosforito brasileiro e o desenvolvimento de um procedimento para a sua recuperação de modo real e economico. Para isso procurou-se elaborar um processo que se enquadrasse diretamente nas instalações da planta de exploração do fosforito, já em funcionamento em Pernambuco, sem nenhuma modificação que acarretasse ônus ao processo industrial.

2. METODOS E MATERIAIS EMPREGADOS

2.1. O Fosforito do Nordeste Brasileiro

As primeiras anomalias de alto teor de fosfato foram observadas em 1949 por Duarte e Teixeira /27/ e a estratigrafia da faixa litoranea de Recife a João Pessoa foi estudada por Kegel /28/; estudos hidrogeologicos realizados entre 1964-1968 por Mattoso /29/ realçam aspectos da litologia, estratigrafia e estrutura geologica, revelando a presença de cerca de 60 milhões de toneladas do minerio em Pernambuco, com um teor medio de 22% de P_2O_5 . Os primeiros dados quimicos referentes ao teor de P_2O_5 foram apresentados por Duarte /30/. Os primeiros estudos de solubilização do fosforito foram feitos por Leonardos /31/; Feitosa /32/ estudou, mais recentemente, o aproveitamento do fosforito usando ácido sulfurico. Um primeiro levantamento radiometrico de amostras em poços de sondagem foi feito por White /33/ constatando anomalias radioativas e estimando o conteúdo de uranio no fosforito como 0,02% U_3O_8 . Este é o único trabalho encontrado na literatura nacional sobre o fosforito do nordeste que menciona a presença de urânio.

Neste trabalho foram estudadas amostras de fosforito recolhidas da propriedade Gongagary, 6 Km a leste de Abreu e Lima, municipio de Paulista, Pernambuco. A técnica de

amostragem foi manual, no local a faixa de fosfato estava a uma profundidade de 7,70 m e tinha a espessura de 2,60 m. A coleta de fosforito para a fábrica de Igarassu e a retirada da camada superior, calcário, pela fábrica de Cimento Portland Poty facilitou a nossa coleta de material.

2.2. Metodos Analiticos

Espectrografia de raios-X fluorescentes, espectrometria de raios gama, espectrometria de absorção atômica, espectrografia de emissão óptica, fluorimetria, espectrofotometria de absorção molecular e métodos químicos convencionais foram usados para a identificação e a determinação dos elementos P, Ca, Mg, Fe, Si, elementos traços (Ni, Cu, Ag, Au) e urânio. Uma revisão sobre os métodos analíticos aqui empregados foi feita por Gonzaga de Almeida /39/.

2.3. Lixiviação do Fosforito

Estudou-se a lixiviação do fosforito com ácido clorídrico, extraído-se em seguida o urânio por meio do agente extrator, seguido da reversão do urânio com carbonato alcalino. As lixivias, já praticamente sem urânio, são encaminhadas para o aproveitamento do fósforo na forma de hidrogenofosfato de cálcio.

3. DADOS EXPERIMENTAIS

3.1. Resultados Analiticos

A análise de pastilhas de fosforito obtidas por compactação sob pressão de 1,5 ton/cm² de pós de 0,047mm (300 mesh), medindo 22 mm de diâmetro por 5 mm de espessura, permitiu identificar urânio e outros elementos menores, entre eles zinco e ítrio. Um espectro de raios gama de amostras de 3 gramas do mineral permitiu identificar os fotopicos do urânio-235 e de torio-234 e chumbo-214, descendentes do urânio. Uma análise espectrográfica semiquantitativa permitiu determinar os elementos Fe, Si, Al, Ca, P, Mg, Mn, Cr, Ni, V, Sr, Ba, Cu, B e Pb. Por espectrofotometria de absorção atômica foram determinados os elementos traços Pb, Ni, Cu e Au. Análises químicas convencionais, determinando além de urânio outros elementos presentes no fosforito, permitiram conhecer, com boa aproximação, a composição química do mineral. Um controle rápido do urânio no mineral e nos resíduos após a lixiviação ácida foi feita por espectrometria de raios gama. Uma das maiores dificuldades encontradas foi o controle analítico do urânio nas lixivias. A alta concentração de íons fosfatos constitui séria interferência para todos os métodos químicos de determinação de urânio em uso corrente nos laboratórios. Adaptou-se para isso o método de Nagle e Murthy /34-36/, modificando-se a técnica e usando-se cloreto estânico para a redução do ferro em lugar de ácido ascórbico. O urânio é extraído da lixivia, após adição de nitrato de alu-

minio, com fosfato de tri-n-butila (TBP)-10% em eter de petroleo e determinado diretamente na fase organica após complexação do ion uranilo com tiocianato. O metodo assim adaptado permitiu a determinação de 50 a 300 microgramas de uranio com erro ao redor de 3%. Maiores detalhes poderão ser encontrados no trabalho de Gonzaga de Almeida /39/.

3.2. Aproveitamento do Urânio

A primeira etapa desenvolvida em laboratorio foi a dissolução do U e do P no mineral, usando-se fosforito classificado entre 0,04 e 0,08mm. Trabalhando-se em condições bem próximas aquelas do processo industrial (Igarassu), usando-se razão de massas ácido/minerio = 0,371 : 1,0, a temperatura ambiente (25-30°C) obteve-se um rendimento de 71% para a dissolução do urânio e de 92% para a do fósforo. (Figura 1).

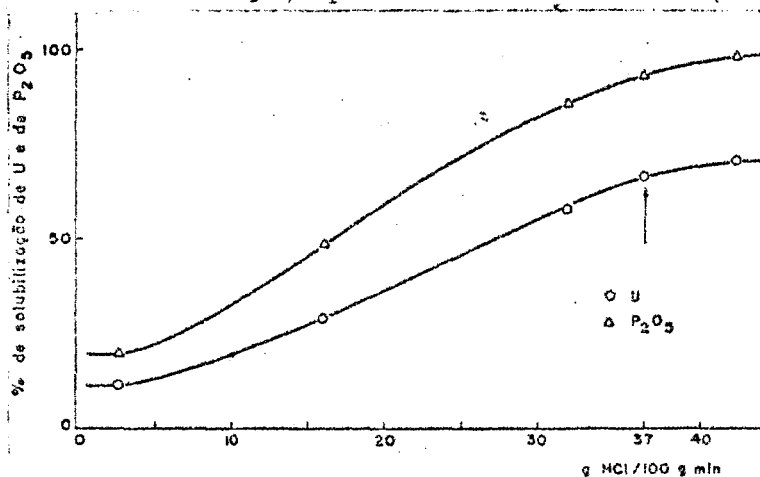


Fig. 1 - Influência da concentração de HCl na solubilização de urânio e de fósforo da fosforita do Nordeste, sem uso de agente oxidante. Contagem para total em 5 g de resíduo. Tempo de agitação 2 h; água para empastar o minério 40 ml. Massa de minério 50 g; volume final 300 ml.

Foram feitos estudos com a finalidade de otimização do rendimento de dissolução do urânio, trabalhando-se na mesma relação de massas e adicionando-se água oxigenada (0,05 l/Kg rocha) como agente oxidante e NaCl como agente salino, conseguindo-se um rendimento de 93%U e 99% P₂O₅. Nenhuma modificação foi notada com relação a dissolução do fósforo, contudo a diferença de 22% no rendimento de dissolução do urânio (Figura 2), comprova a não homogeneidade do estado de oxidação do urânio na rocha. Contudo, o trabalho foi executado nas condições anteriores, isto é, sem a adição de agentes oxidante e salino, para não fugir do objetivo principal: nenhuma etapa adicional estranha ao processo industrial já em uso para a recuperação do fósforo.

A dissolução é feita adicionando-se ácido clorídrico ao minério moído, já empastado com água, sob agitação. Terminada a adição do ácido, acerta-se o volume desejado, com

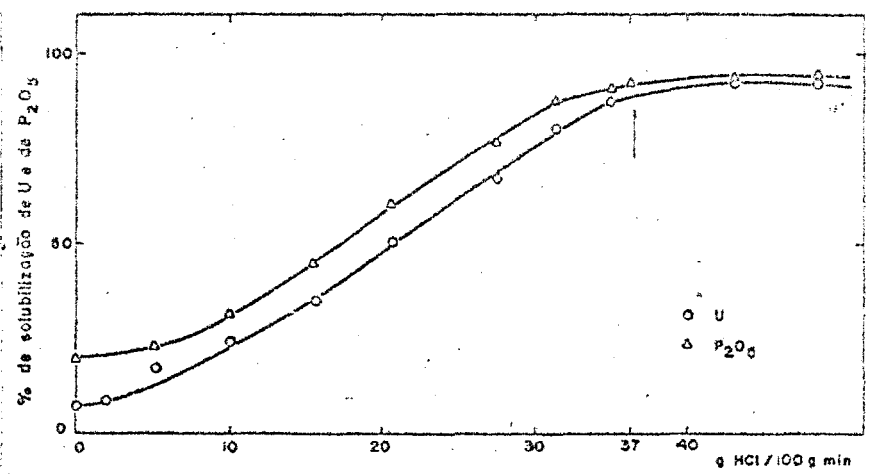


Fig. 2 - Lixiviação de urânio e de fósforo em função da concentração de ácido clorídrico, em meio oxidante. 20 g minério, 29,5 g NaCl, 1 ml H₂O₂, 2 hr de agitação após adição do ácido. Volume final 100 ml.

agua, e mantem-se a agitação por duas horas. Adiciona-se o flocculante (separan 0,5%), aos poucos, e filtra-se em flanela (escala laboratório, porque na fábrica é feita apenas uma decantação). As lixivias assim obtidas estão numa faixa de pH 0,4 a 1,0, contendo 40 a 70 mg U/litro e 20 a 30 g P₂O₅/litro.

Decidiu-se fazer o aproveitamento do urânio por meio de extração com mistura 3,2% ácido di-(2-etil-hexil)-fosforico (EHFA) + 2,2% TBP, diluidos com versol, tendo sido demonstrado que este solvente trabalha com ótima eficiência para a faixa de pH das lixivias clorídricas. (Figura 3).

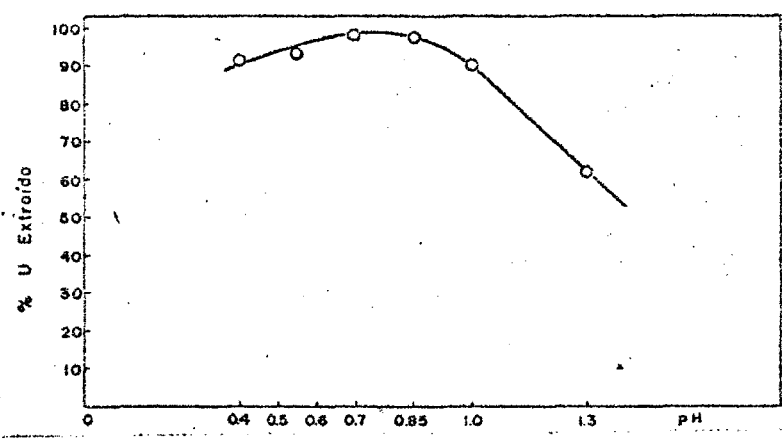


Fig. 3 - Influência do pH na extração de urânio com DI-2-EHFA-TBP-Versol nas lixivias clorídricas fosforizadas.

Este solvente orgânico ofereceu alta seletividade para o urânio, deixando na fase aquosa (FA) os varios contaminantes e extraindo efetivamente pequenas quantidades de urânio do meio fosforico. Evidentemente também o TBP, dado seu alto coeficiente de extração para o urânio e o sinergismo provocado com o

ENPA, aumentou enormemente o rendimento da extração. Esta é feita numa relação de volumes (aquoso/orgânico) = 10, com agitação suave durante 3 minutos, a FA sendo extraída seis vezes com solvente limpo. As duas primeiras fases orgânicas (FO) são reunidas para posterior reextração de urânio e a 3ª FO é reciclada para a alimentação orgânica seguinte. As FO reunidas são lavadas com água, numa relação (FO/água) = 10, para eliminação de traços de ácido fosfórico e, depois, lavadas com HCl 4M, numa relação (FO/HCl) = 4, para a eliminação da quase totalidade do ferro. A FO assim preparada está pronta para a reextração do urânio.

A reversão do urânio é feita com solução de carbonato de sódio ou de amônio a 20%, numa relação de fases (FO/FA) = 1, dois estágios sendo suficientes para transferir 95% do urânio para a fase aquosa. O solvente orgânico, praticamente sem urânio, é tratado com a própria lixívia clorídrica do fosforito, numa relação de volumes (solvente/lixívia) = 1 e em seguida com HCl até o pH ótimo de reequilíbrio do solvente orgânico. As soluções de carbonato contêm em média 160 mg U/litro, representando 80% do conteúdo de urânio presente no ácido fosfórico, obtendo-se o concentrado de urânio por precipitação do diuranato de sódio ou de amônio.

Todas as etapas do processo DAPEX aqui descritas estão no fluxograma (Figura 4), onde os números dentro dos círculos representam os volumes (ml) e os números dentro dos retângulos representam as massas de urânio (mg).

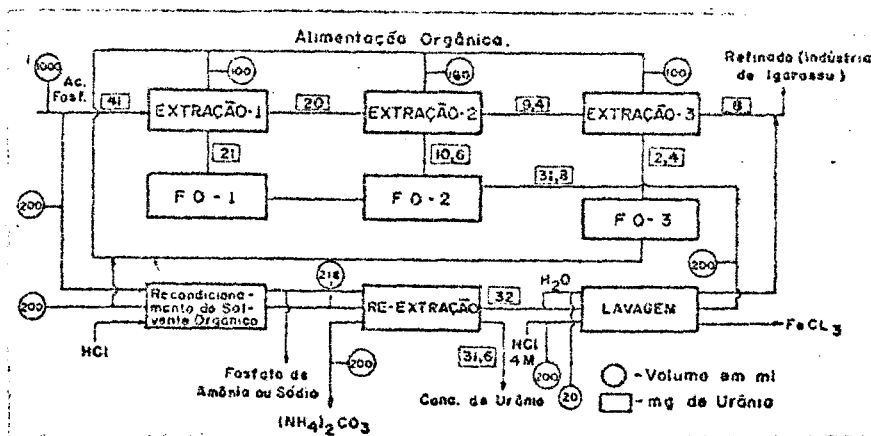


Fig. 4 - Fluxograma do processo Dapex (extração com ácidos dialquil-fosfóricos) proposto para recuperar o urânio das lixívias clorídricas da fosforita do Nordeste. Extrator DI-2-ENPA 3,3% (v/v) - Top 2,2% (v/v) em varcol.

Um controle radiométrico pela contagem gama no pico de 0,184 Mev (urânio-235) e a determinação química do fósforo em todas as etapas do processo industrial possibilitaram a observação de uma verdadeira proporcionalidade entre as concentrações do fósforo e do urânio (Figura 5).

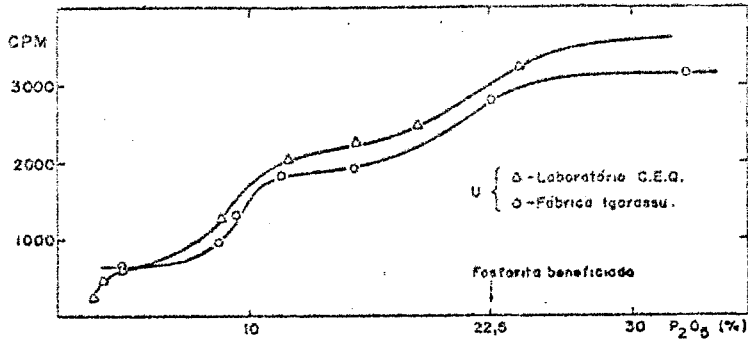


Fig. 5 - Atividade do material nas principais etapas do tratamento ácido de fosforita na Cia. Agro Industrial de Igarassu comparado aos dados obtidos em laboratório (contagem no pico de 0,284 MeV (²³⁵U), 3 g de amostra, tempo de contagem: 5 min).

O produto final da fabrica Igarassu é o monohidrogenofosfato de calcio, cujo teor de U e P foi analisado também aqui. Duas amostras produzidas em épocas diferentes mostraram teores de 0,016% e 0,064% de U, respectivamente. Isso corresponde na primeira, retenção de aprox. 50% do U dissolvido do fosforito e, na segunda, um fator de concentração de aprox. 2, quando comparado com o teor de U no fosforito original. Este fato não é surpresa, uma vez que o fosfato é um excelente agente precipitante para o urânio, este ficando retido no fosfato de calcio, a maior ou menor retenção dependendo do pH de precipitação.

Cada uma das etapas do processo industrial foi analisada para se conhecer o teor de U e de P e para uma comprovação dos dados para as lixivias obtidas em laboratorio e na fabrica Igarassu. De posse da informação de que parte ou todo o

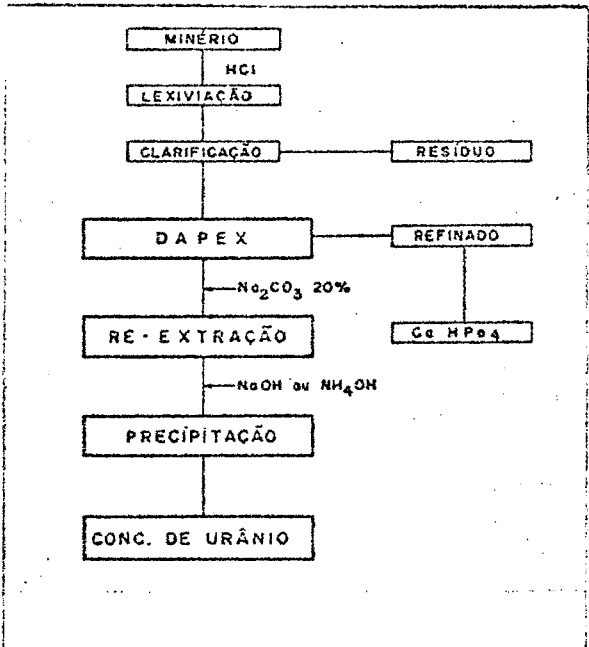


Fig. 6 - Fluxograma do processo de beneficiamento da fosforita, em Pernambuco, e o encarte do processo Dapex (extração com ácido 21-2(etil-hexil) fosfórico-DAP) proposto, na dissertação, para a recuperação do urânio.

urânio pode ser arrastado pelo precipitado, o aproveitamento do U deverá ser feito na solução que antecede a precipitação do monohidrogenofosfato de cálcio, de acordo com o projeto inicial desta pesquisa. Assim, o circuito de extração por solventes desenvolvido neste trabalho (adaptação Processo DAPEX), foi inserido no fluxograma do processo industrial (Fig.6), de modo que o aproveitamento do urânio não venha a onerar o processo industrial de produção de ácido fosfórico ou de seus sais.

4. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO

O resultado animador de 250-320 gU/ton do fosforito do Nordeste Brasileiro, quando comparado a outros fosfatos já explorados mundialmente, nos levou a desenvolver uma metodologia experimental de aproveitamento daquele elemento, como subproduto do tratamento de mineral para a obtenção de 10000 toneladas de CaHPO_4 produzidos anualmente pela fábrica de Igarassu. A separação do urânio das lixívias clorídricas do fosforito feita pela mistura orgânica EHPA-TBP-varsol mostrou ser eficiente e de fácil adaptação às lixívias obtidas tanto em laboratório como na fábrica Igarassu. Partindo-se de lixívias contendo 41 mg U/l e pH 0,6 foram obtidas FO com teor de 158 mg U/l, com um rendimento de extração de 80% para o urânio. Este rendimento poderá ser otimizado pela alteração das relações FO/PA. A reversão do urânio para uma fase aquosa usando-se carbonato alcalino não mostrou nenhuma dificuldade, permitindo a obtenção de um concentrado na forma de diuranato de sódio ou de amônio pela simples elevação do pH. O refinado (lixívia clorídrica do fosforito) já exaurida em urânio e contendo 95% do fósforo dissolvido da rocha é reciclado para posterior precipitação do produto industrial de interesse.

Os resultados animadores deste trabalho permitiram fazer a seguinte sugestão: encarte do processo DAPEX como aqui descrito, no circuito industrial de produção de dez mil toneladas de CaHPO_4 por ano, de maneira a obter um concentrado de urânio como subproduto do derivado fosfatado, sem onerar o processo industrial já em uso. Isso possibilitaria a obtenção de aproximadamente 2700 quilos de urânio (rendimento global de 60%) por ano, com base no tratamento atual de aproximadamente 13000 toneladas de fosforito naquela fábrica.

AGRADECIMENTOS

A Dra. Ludmila Federgrün e seus colaboradores, pelas análises químicas de urânio e fósforo; ao mestre Antonio Roberto Lordello, e seus colaboradores, pelas análises espectroquímicas.

REFERENCIAS

1. A. Deleón and M. Lazarevic. Possibilities for recovery of U as a by-product in the production of phosphate. In: Proceed. IAEA-SM-135/39, S. Paulo, 1970.

- 8
2. P.Gasos et alii. Recuperacion del uranio de recursos potenciales. Proceed.IAEA-SM-135/37, S.Paulo (1970).
 3. A.M.Gaudin. Peac.Uses At.E.Proceed.Intern.Conf.,V.8,Geneva 1956, p.8-12.
 4. R.H.Kennedy. IAEA, Proceed.Panel Held in Vienna, 27 June-1 July, Vienna, 1967, p.216-26.
 5. Z.Ketzinel et alii. Proceed.IAEA-SM-135/12, S.Paulo (1970).
 6. R.S.Long et alii. Peac.Uses At.Energy, V.8, Geneva,1955, p.77-80.
 7. V.W.McKeley. Peac.Uses At.Energy, V.6, Geneva, 1956, p.499.
 8. G.Marvin et alii. Peac.Uses At.Energy, V.8, Geneva,1956,p.3.
 9. T.K.S.Murthy. Report IAEA-R-834 P, (1972).
 10. T.K.S.Murthy et alii. IAEA-SM-135/11, S.Paulo(1970).
 11. E.M.Stoltz Jr.; Peac.Uses At.Energy,Proceed.Intern.Conf., V.3, Geneva, 1958, p.234-9.
 12. ibid. 2a.Conf.Intern:N.U.. Ut.E.At.Fines Pacificos, Vol.2, Genebra, 1958, p.479-85.
 13. I.Alter et alii. Proceed.2nd.UN Intern.Conf.,V.3, Geneva, 1958, p.253-9.
 14. A.W.Andresen and G.L.Bridger. Report USAEC, Oak Ridge, ISC-612 (1955)
 15. R.H.Bailles, Report DOW-41 (1950), DOW-60 (1951), DOW-62 (1951), DOW-63 (1951) and DOW-69 (1952).
 16. C.A.Blake et alii. Report ORNL-1903(1955), ORNL-2172(1957) and Ind.Engng.Chem.,50(12):1763-9 (1958).
 17. K.C.Cammack and G.L.Bridger. Report ISC-638 (1955).
 18. J.B.Cathcart. Proceed.Intern.Conf.,Geneva, V.6 (1956) p. 514-9.
 19. D.F.Clements et alii. Report RMO-2024 (1953)and RMO-2025.
 20. D.A.Ellis. Report DOW-81 (1952), and DOW-140 (1956).
 21. D.E.Garrett. Report DOW-71(1952) and DOW-70 (1952).
 22. B.F.Greek et alii. Ind.Engng.Chem.,49, 628 (1957).
 23. F.J.Hurst et alii. Ind.Engng.Chem.Process Des.Dev.,11, 122-8 (1972), and ORNL-TM-2522 (1969).
 24. J.W.Magner. Report DOW-160 (1957).
 25. P.J.Quinn. Report AECD-3738 (1954).
 26. E.F.Stephan et alii. Report BMI-238 (1950).
 27. P.Oliveira e J.A.A.amos. Bolm.Minist.Agric.,Rio de Janeiro (138):13-21 (1951).
 28. W.Kegel. Bolm.Minist.Agric.,Rio de Janeiro(157):11-53(1955)
 29. S.Q.Mattoso. Hidrogeologia da região de rocha fosfatica sedimentar em Olinda, Pe. Salvador, 1972 (Tese Doutorado)
 30. P.J.Duarte. Anais Soc.Biol.Uernamb., Recife, 9:37-42(1959).
 31. H.O.Leonardos. Engenh.Miner.Metal, Rio Janeiro, 22 (128): 85-7 (1955).
 32. J.A.Feitosa et alii. SUDENE, Divisão de Geologia, 1971. (serie especial , 13).

- 33. M.G.White. Relatório CNEN, DMP/G-1, IBBB (1968).
- 34. T.K.S., Report IAEA-R-834-F (1972)
- 35. T.K.S. Murthy et alii. IAEA-SM-135/11, S.Paulo (1970).
- 36. M.W.Magle and T.K.S.Murthy. Report B.A.R.C. 638 (1972).
- 37. Z.Ketsinel et alii. Report Israel A.E.Commission, I.A.1268 (1972)
- 38. Risorse e produzione di uranio in Israele. Report CNRN Motiz.,Roma, 19 (4): 56-60 (1973).
- 39. Marivone Gonzaga de Almeida. Dissertação para obtenção do grau de mestre em ciencias. Universidade de S.Paulo, 1974.
- 40. Chemical and Engeneering News, july 23, 1973, p.9