

# Extração de urânio em ácido fosfórico

Célia de Araújo Figueiredo \*  
João Duarte Neto, MSc \*\*

1. INTRODUÇÃO
2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE URÂNIO COM  
ÁCIDO DIALQUILPIROFOSFÓRICO
3. TRABALHO EXPERIMENTAL
4. CONCLUSÕES
5. BIBLIOGRAFIA

\* Engenheira Química do Depto. de  
Engenharia Nuclear da Escola de  
Engenharia da UFMG

\*\* Engenheiro Químico do Depto. de  
Tecnologia Mineral, do Centro de  
Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear  
da NUCLEBRÁS



## Resumo

O trabalho teve por objetivo recuperar o urânio contido no licor fosfórico produzido a partir do concentrado obtido do minério fosforo-uranífero da jazida de Itataia-CE.

O processo proposto consiste de dois ciclos de extração. No primeiro o urânio é reduzido ao estado tetravalente para, em seguida, ser extraído pelo solvente OPPA, ácido dioctil piro fosfórico, diluído em querosene. A re-extração é feita com ácido fosfórico concentrado contendo um oxidante

cuja função é converter o urânio ao estado hexavalente.

O re-extrato obtido do primeiro ciclo é submetido ao segundo ciclo onde urânio é extraído com DEPA-TOPO, ácido di-2 etilhexil fosfórico - óxido de tri-n-octil fosfina, em querosene. O extrato é lavado e o urânio é re-extraído e precipitado em forma de concentrado comercial. O orgânico esgotado é então regenerado.

Os resultados dos testes descontínuos foram satisfatórios, permitindo estabelecer condições para realização de teste contínuo em escala micro-piloto.

## 1. Introdução

O urânio ocorre em quantidades variáveis nas rochas fosfáticas. Embora não possa ser recuperado diretamente das mesmas, ele pode ser extraído do ácido fosfórico, o qual é obtido por lixiviação da referida rocha. (1)

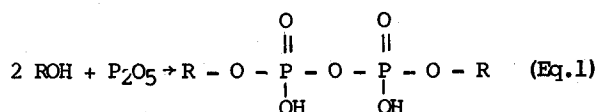
Aplicou-se o processo de extração por solvente ao ácido fosfórico obtido a partir do minério fósforo-uranífero de Itataia-CE, objetivando a recuperação de urânio.

O processo proposto consiste de dois ciclos de extração. No primeiro, o urânio é reduzido ao estado tetravalente para, em seguida, ser extraído pelo solvente OPPA, ácido di-octilpirofosfórico, diluído em querosene. A re-extração é feita com ácido fosfórico concentrado contendo um oxidante cuja função é converter o urânio ao estado hexavalente.

O re-extrato obtido no primeiro ciclo é submetido ao segundo ciclo, onde o urânio é extraído com D<sub>2</sub>EHPA - TOPO, ácido di-2 etilhexilfosfórico - óxido de tri-n-octil fosfina, em querosene. O extrato é lavado, e o urânio é re-extraído e precipitado em forma de concentrado comercial. O orgânico esgotado é então regenerado e reciclado.

## 2. Extração por solvente de urânio com ácido dialquilpirofosfórico

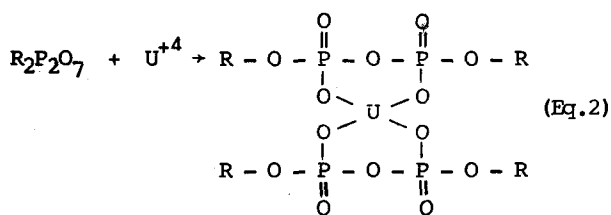
O extratante OPPA (ácido di-octilpirofosfórico) é preparado (2) em laboratório pela seguinte reação:



Onde R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Uma alcoólise incompleta da molécula de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> leva, entretanto, à obtenção de ácido orto-, meta- e polifosfóricos além do desejado pirofosfórico (3). Estes compostos tem efeito sinérgico e aumentam a extração de urânio pelo OPPA (4).

O OPPA extrai urânio no estado tetravalente (5), pelo que, uma redução prévia do ácido faz-se necessária. A reação de extração (6) é a seguinte:



Onde R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

A recuperação de urânio do solvente é feita por meio de ácido fosfórico concentrado e um oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), o qual converte o urânio de volta ao estado hexavalente.

O solvente OPPA é caracterizado por um alto coeficiente de extração, mas é instável, sofrendo hidrólise com o tempo, na presença de ácidos fortes e a altas temperaturas. Entretanto, ele é barato e facilmente manufaturado (5).

### 3. Trabalho experimental

Inicialmente, foram feitos testes descontínuos de extração e re-extração com a finalidade de estudar as diversas variáveis que afetam o processo e determinar as melhores condições para o ensaio contínuo.

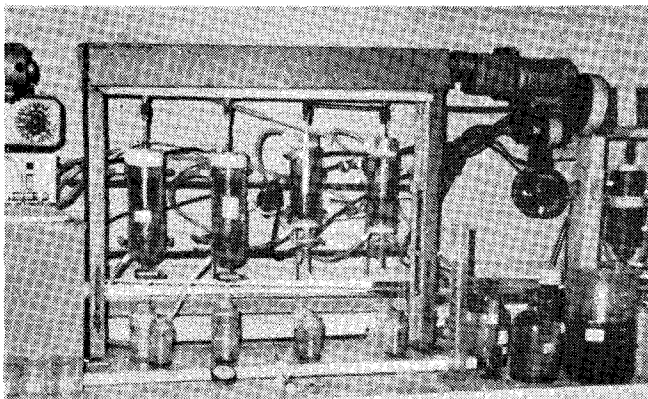
Posteriormente, realizou-se o teste contínuo, em dois ciclos, com o objetivo de estudar o comportamento do sistema. No primeiro ciclo, o urânio é extraído do ácido fosfórico e, em seguida re-extraído para uma fase aquosa, obtendo-se fator de concentração próximo de 10. O segundo ciclo tem a finalidade de purificar o extrato aquoso obtido no primeiro ciclo.

#### 3.1. Testes descontínuos

Os experimentos consistiram do contato das fases aquosa e orgânica. Após agitação, durante um tempo pré-estabelecido para obtenção do equilíbrio, as fases eram separadas e analisadas para urânio.

Utilizou-se colunas de extração providas de hélices para agitação mecânica e torneiras para descarga. A temperatura era controlada por meio de banho termostático, provido de bomba de circulação. A Figura 1 mostra uma fotografia da instalação.

FIGURA 1 - Fotografia da instalação usada nos testes descontínuos



O ácido fosfórico usado foi processado a partir do minério de Itataia na Divisão de Processos do Departamento de Tecnologia Mineral - CDTN - NUCLEBRÁS. A Tabela I mostra a composição média do ácido e suas condições físicas.

TABELA I - Composição média do ácido fosfórico via úmida e condições físicas antes da extração

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (g/l)
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	381,20
Fe	15,20
Al	3,71
Ca	4,00
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	15,05
F	10,75
Mg	1,08
Th	0,12
Índice de Cor*	0,32
F.e.m.**	350 mV
Temperatura	40°C

\* Leitura de espectrofotômetro a 408 nm (Ref. água "0")

\*\* Leitura antes da redução. (Ref. eletrodo Pt/calomelano)

##### 3.1.1 Extração

Para descrever o sistema, utilizou-se o coeficiente de extração E<sub>a</sub><sup>o</sup> (A), definido como:

$$E_a^o (A) = \frac{\text{Concentração de A na fase orgânica}}{\text{Concentração de A na fase aquosa}} \quad (\text{Eq.3})$$

Esse parâmetro mede a habilidade do solvente para extrair a(s) espécie(s) a recuperar (7). A percentagem de extração é também utilizada:

$$\% \text{ Extração} = \frac{100 E_a^o}{F + E_a^o} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde F = A/O é a relação volumétrica Fase Aquosa: Fase Orgânica.

A Figura 2 mostra a variação do coeficiente de extração de urânio, E<sub>a</sub><sup>o</sup> (U), com a concentração do solvente. Optou-se pelo uso de OPPA 10% (v/v), justificado pelo alto teor de urânio contido no ácido fosfórico de Itataia em relação ao ácido proveniente de outras regiões (8,9). Para que o equilíbrio seja atingido, 4min. de contactação são suficientes, conforme mostra a Figura 3.

FIGURA 2 - Variação do  $E_a^O$  (U) com a concentração de OPPA

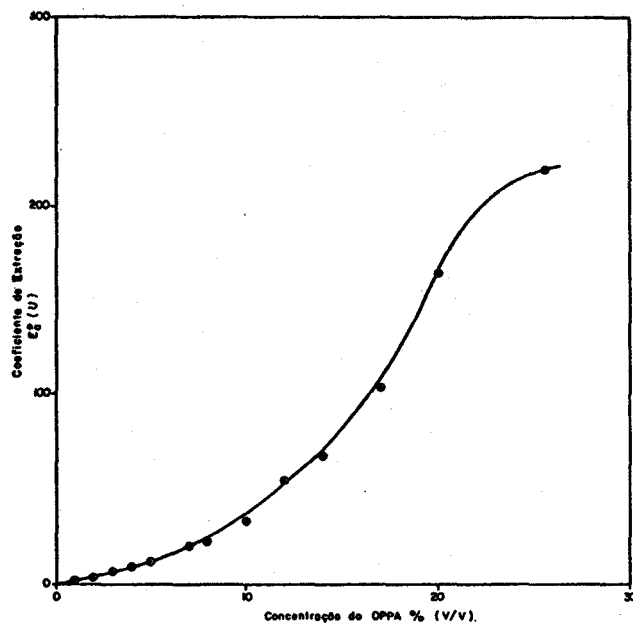
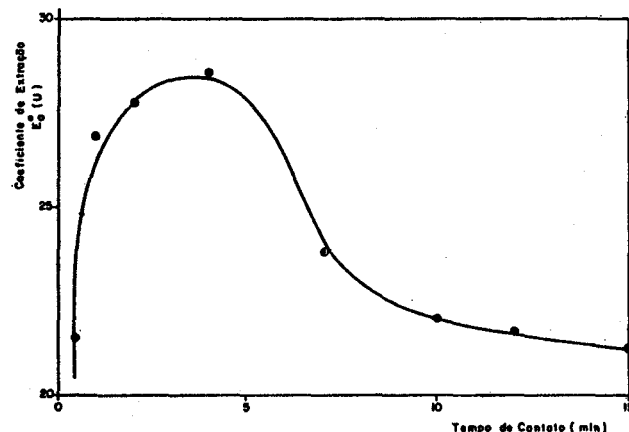


FIGURA 3 - Variação  $E_a^O$  (U) com o tempo de contato entre as fases.  
Fase orgânica: OPPA 10% v/v  
Diluyente - MCE



A medida da força eletromotriz do ácido (f.e.m.) é uma indicação do estado de oxidação de urânio (2). Para eficiente extração, o potencial de redução deve ser menor que 200 mV\*, o que é obtido pela redução do ácido com cerca de 5g Fe/l ácido. A Figura 4 mostra o efeito da f.e.m. sobre a extração de urânio.

O fosfato de tri-nbutila (TBP) é usado em mistura com o extratante OPPA pois tem efeito estabilizante (6) sobre a hidrólise do ácido octilpirofosfórico. A Figura 5 mostra a variação do  $E_a^O$  (U) com a relação volumétrica OPPA/TBP. Determinou-se o uso da mistura OPPA 10% - TBP 5% como mais adequada.

Os cátions mais prejudiciais à extração (2) são:  $Fe^{+3}$  e  $Al^{+3}$ . Os fluoretos (10), pelo grande poder complexante com urânio, são

\* Referência - Eletrodo Pt/calomelano

FIGURA 4 - Variação da % extração  $U_3O_8$  com a F.e.m do ácido de alimentação  
Fase orgânica OPPA 10% v/v  
Temperatura de redução = 60°C  
Redutor Fe metálico

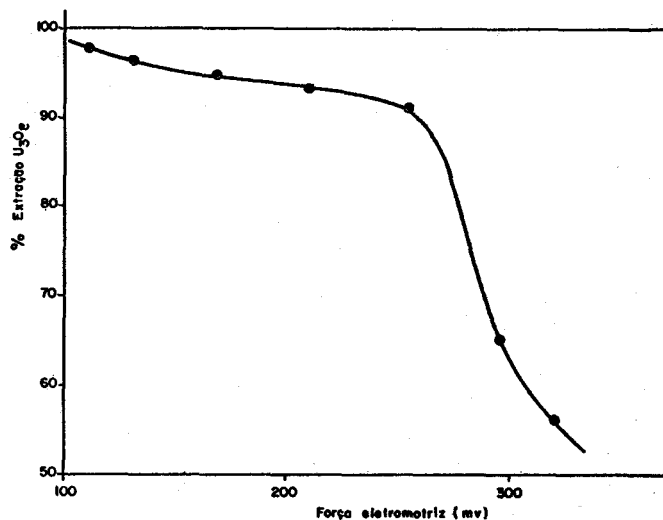
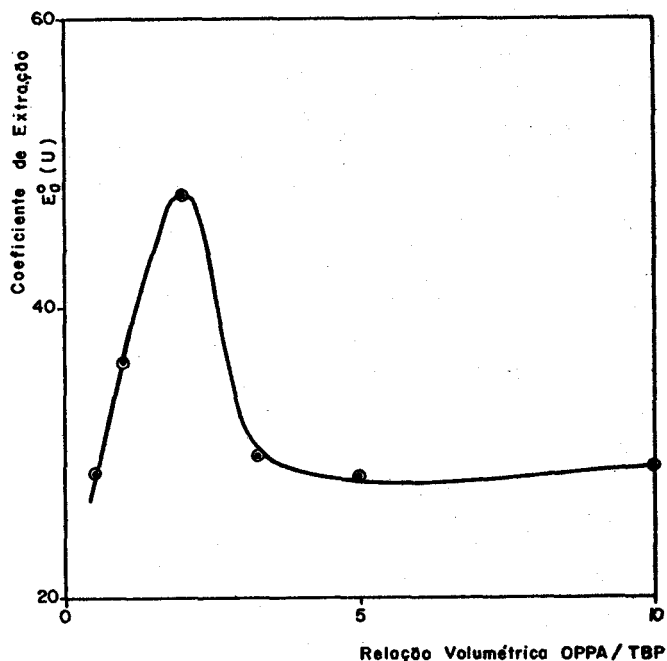


FIGURA 5 - Variação do  $E_a^O$  (U) com a concentração de TBP no solvente.  
Fase orgânica OPPA 10% - TBP  
concentração variada



indesejáveis. O OPPA também extrai tório (11), terras raras e pequenas quantidades de Ca. A Tabela II apresenta o resultado de extração de urânio a partir de soluções sintéticas contendo vários contaminantes.

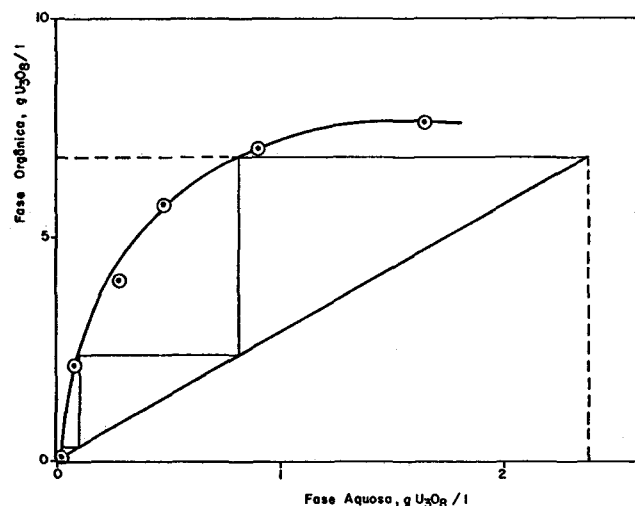
A Figura 6 mostra os dados de equilíbrio para extração de urânio pelo OPPA 10%. A capacidade de saturação do solvente é de 7,6g  $U_3O_8$ /l. Para cálculo do número de estágios teóricos foi utilizado o método gráfico de McCabe-Thiele (12). Foram estipuladas as seguintes concentrações de entrada e saída, trabalhando com 90% da capacidade de saturação do solvente:

TABELA II - Efeito da composição da fase aquosa na extração de urânio

FASE ORGÂNICA OPPA 10% (v/v) DILUENTE: MCE  
FASE AQUOSA SOLUÇÃO SINTÉTICA 2,460g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l, 372,55gP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l

COMPOSIÇÃO DA SOL. SINTÉTICA	TEOR NO ÁCIDO (g/l)	FASE AQUOSA g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l	FASE ORGÂNICA g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l	S <sub>O</sub> <sup>a</sup> (U)
Fe <sup>+2</sup>	6,28	0,007	2,453	350,4
Fe <sup>+3</sup>	0,23			
Fe <sup>+3</sup>	5,18	0,600	1,860	3,1
Fe <sup>+2</sup>	0,50			
F	14,50	0,025	2,435	97,4
Fe <sup>+2</sup>	6,16			
Th	0,35			
F	12,00	0,023	2,437	106,0
Fe <sup>+2</sup>	6,08			
Al	10,36			
Th	0,47	0,700	1,760	2,5
F	10,75			
Fe <sup>+2</sup>	5,64			
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	27,78			
Al	10,07			
Th	0,42	1,080	1,380	1,3
F	10,25			
Fe <sup>+2</sup>	5,44			
Ca	3,4			
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	20,67			
Al	7,45	0,800	1,660	2,1
Th	0,33			
F	16,50			
Fe <sup>+2</sup>	5,30			

FIGURA 6 - Diagrama de McCabe-Thiele extração



Entrada (g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l)  
. Ácido 2,38  
. Refinado 0

Saída  
. Refinado 0  
. Extrato 6,84

A Figura 6 mostra que são necessários 4 estágios de extração para remoção completa de urânio.

Na extração de urânio com OPPA, a separação da fases é rápida quando a fase orgânica é contínua. As perdas por arraste são menores nessa condição. A Tabela III mostra resultados sobre a velocidade de separação de fases, continuidade das mesmas e extração do urânio.

TABELA III - Efeito da continuidade de fases sobre o tempo de separação

FASE ORGÂNICA OPPA 10% DILUENTE: MCE  
FASE AQUOSA 2,18g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l F.e.m. = 195mV  
t = 4 min.

RELAÇÃO VOLUMÉTRICA A/O	FASE DISPERSA	TEMPO P/QUEBRA PRIMÁRIA (SEG)	FASE AQ. g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l	FASE ORG. g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l	% EXTRAÇÃO DE URÂNIO
4/1	ORGÂNICA	156	0,296	7,536	86,39
3/1	ORGÂNICA	240	0,202	5,934	90,74
2/1	ORGÂNICA	288	0,117	4,126	94,64
1/1	ORGÂNICA	300	0,035	2,145	98,39
1/1	AQUOSA	120	0,044	2,136	97,98
1/2	AQUOSA	84	0,015	1,082	99,31
1/3	AQUOSA	75	0,006	0,725	99,72
1/4	AQUOSA	63	0,012	0,542	99,45

### 3.1.2 Re-Extração

Foi feita com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> via úmida, contendo baixo teor de urânio e na concentração de 54% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O oxidante usado foi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 57% (peso).

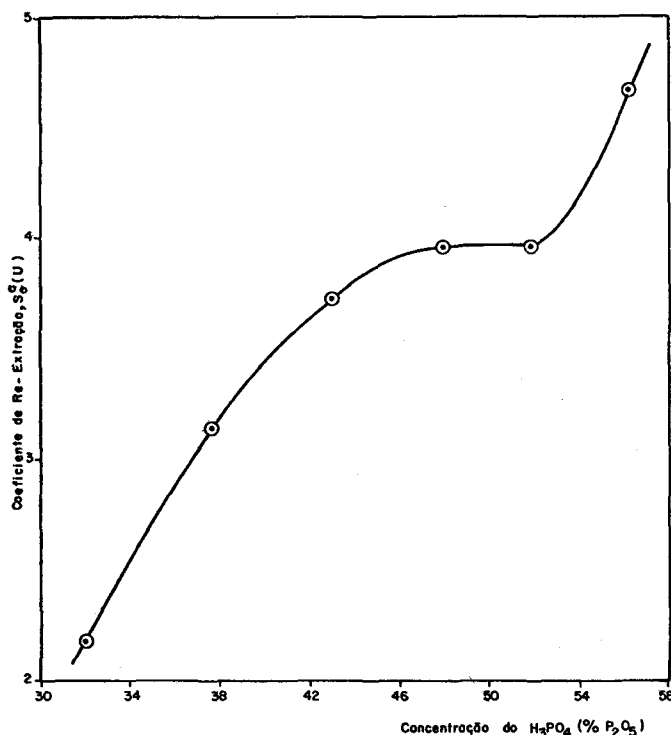
Utilizou-se o coeficiente de re-extração de urânio, S<sub>O</sub><sup>a</sup> (U), para descrever o sistema:

$$S_{O}^{a} = \frac{\text{Concentração de urânio na fase aquosa}}{\text{Concentração de urânio na fase orgânica}} \quad (\text{Eq.5})$$

Como fase orgânica inicial foi utilizado o solvente OPPA 10% - TBP 5% contendo cerca de 7,8g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l.

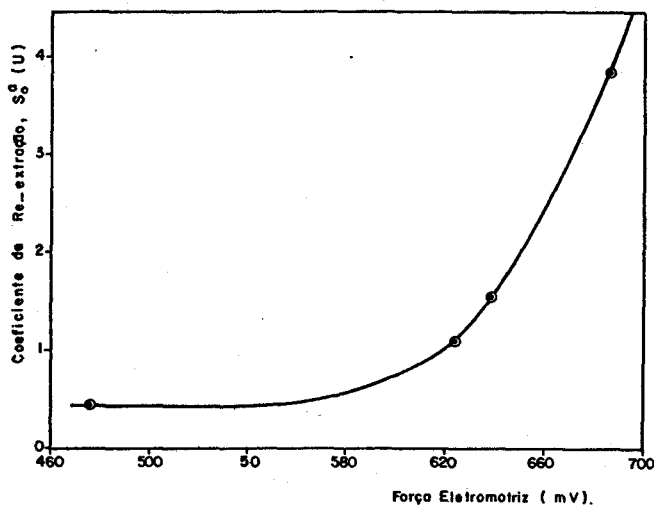
A Figura 7 mostra a variação do S<sub>O</sub><sup>a</sup> (U) com a concentração do ácido fosfórico. Altas concentrações favorecem a re-extração de urânio do solvente.

FIGURA 7 - Variação do S<sub>O</sub><sup>a</sup> (U) com a concentração do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



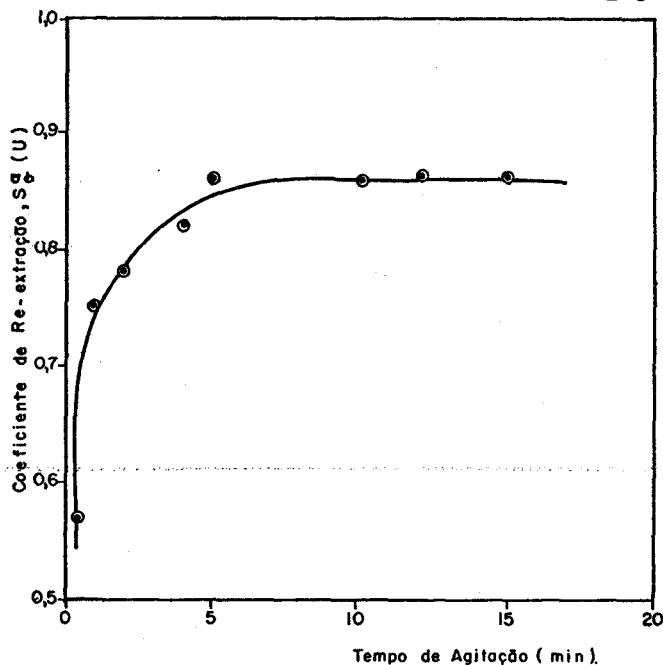
Para recuperação de urânio do solvente, é necessário oxidá-lo ao estado hexavalente. A Figura 8 mostra a dependência do  $S_0^0$  (U) com a f.e.m. O potencial de redução deve situar-se em torno de 700 mV, sendo o consumo médio de peróxido de cerca de 1,5g  $H_2O_2$ /l ácido.

FIGURA 8 - Variação do coeficiente de Re extração com a F.e.m  
Fase aquosa refinado 28,6%  $P_2O_5$



Determinou-se o tempo de 5 minutos de agitação para que o sistema alcance o equilíbrio, conforme ilustrado na Figura 9.

FIGURA 9 - Variação do coeficiente de Re extração com o tempo de agitação  
Fase aquosa: Refinado 28,6%  $P_2O_5$



A Figura 10 apresenta o diagrama de equilíbrio de re-extração. Para o cálculo do número de estágios foi utilizado o método de McCabe - Thiele e estipuladas as seguintes condições:

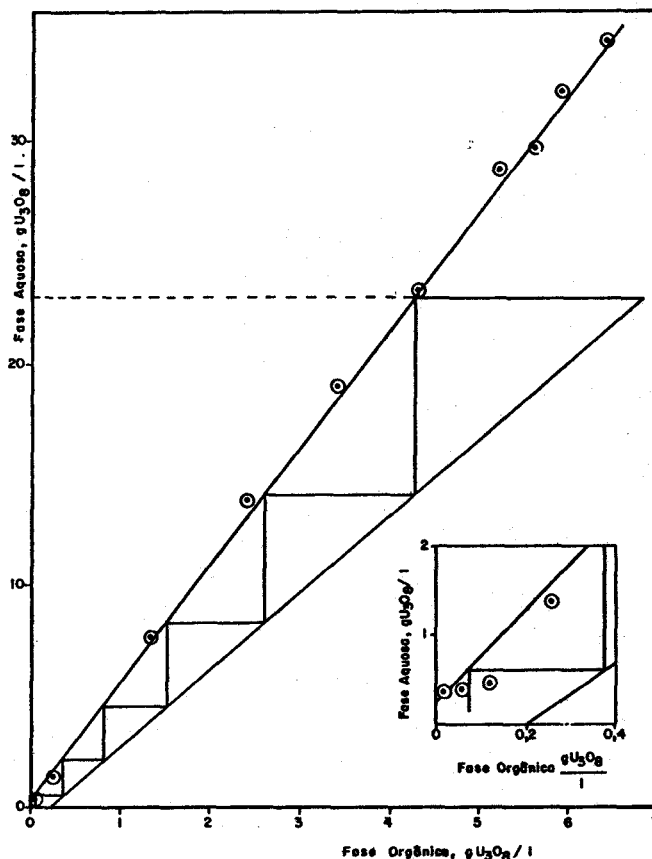
Entradas (g  $U_3O_8$ /l)  
 . Ácido 0  
 . Solvente 6,84

Saída

. Refinado 0,2  
 . Re-extrato 23

A Figura 10 mostra que são necessários 6 estágios para remoção de urânio nas condições estabelecidas.

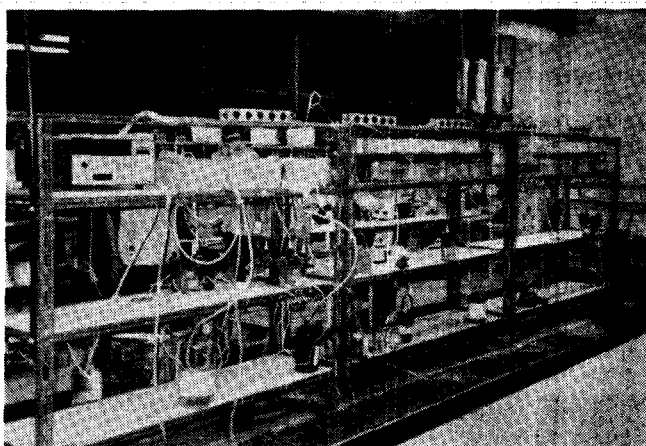
FIGURA 10 - Diagrama de McCabe - Thiele Re extração



### 3.2. Teste contínuo

Utilizou-se uma bateria de misturadores - decantadores, cuja fotografia encontra-se na Figura 11. Cada misturador está associado a um decantador constituindo um estágio. As fases orgânica e aquosa fluem em contra-corrente. A alimentação do sistema é feita por intermédio de bombas que fornecem vazões constantes.

FIGURA 11 - Fotografia da instalação usada no teste contínuo



Para a realização do teste foram montados 4 estágios de extração e 6 de re-extração no primeiro ciclo; 6 estágios de extração, 3 de lavagem, 2 de re-extração e 1 de regeneração, no segundo.

A Tabela IV apresenta a capacidade dos misturadores e decantadores e a Figura 12, o fluxograma do processo. A Tabela V mostra as condições operacionais usadas no teste contínuo.

FIGURA 12 - Fluxograma do processo

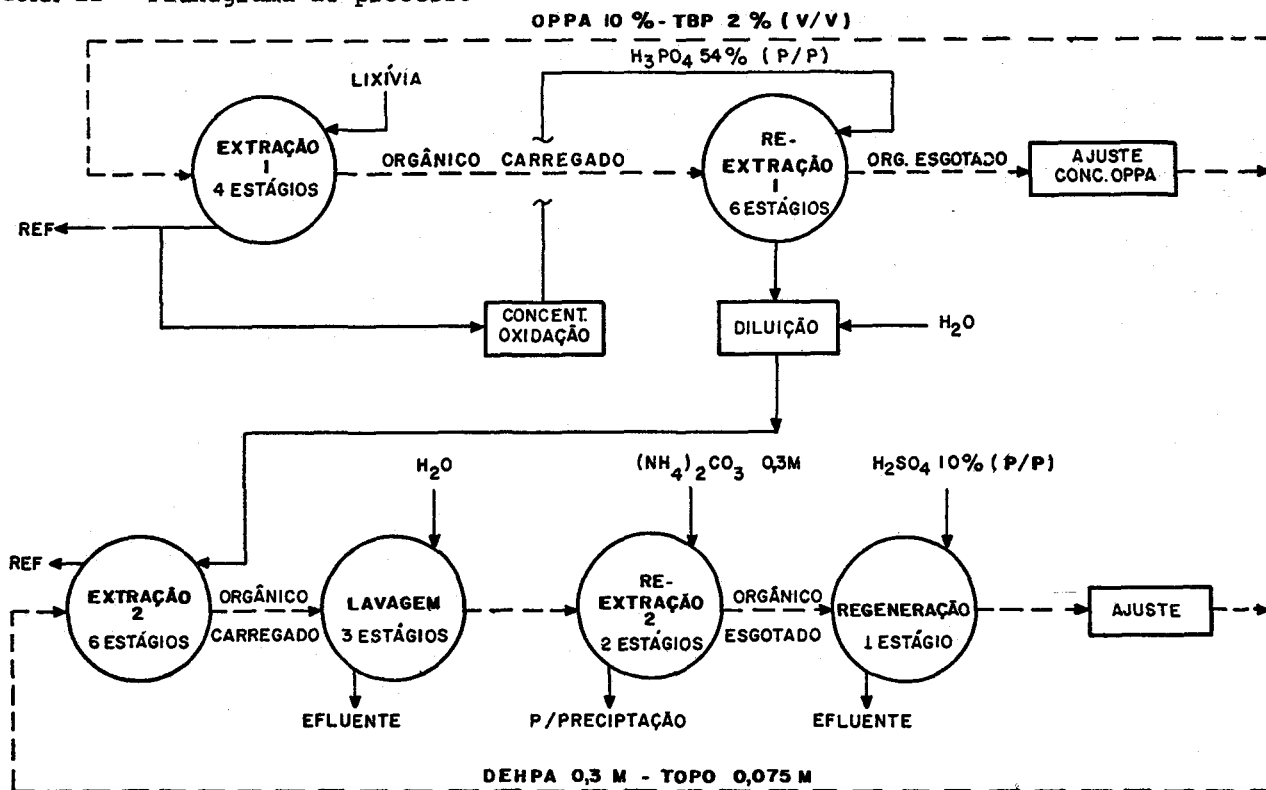


TABELA IV - Capacidade dos misturadores e decantadores

EXTRAÇÃO 1º CICLO	VOLUME (cm <sup>3</sup> )	ÁREA DECANTADOR (cm <sup>2</sup> )
MISTURADORES	300	
DECANTADORES	800	124
<b>EXTRAÇÃO 2º CICLO</b>		
MISTURADORES	65	
DECANTADORES	550	88
<b>RE-EXTRAÇÃO 1º CICLO</b>		
MISTURADORES	300	
DECANTADORES	800	124
<b>RE-EXTRAÇÃO 2º CICLO</b>		
MISTURADORES	540	
DECANTADORES	2000	200
<b>LAVAGEM</b>		
MISTURADORES	176	
DECANTADORES	550	88
<b>REGENERAÇÃO</b>		
MISTURADOR	300	
DECANTADOR	800	124

### 3.2.1 Primeiro Ciclo

O ácido fosfórico a ser processado foi inicialmente submetido à adsorção de

compostos húmicos (13) em leito de carvão ativo. Em seguida, foi feita a redução com Fe metálico, havendo um consumo médio de 8g Fe/l ácido.

#### a) Extração

A Figura 13 mostra os dados de equilíbrio para essa etapa. Observou-se que, utilizando-se solvente novo, a extração de urânio ocorreu eficientemente saindo um refinado com 5 ppm de urânio. O rendimento foi de 99,7%.

Devido a ineficiente re-extração, a fase orgânica continha ainda grande quantidade de urânio e, com o reciclo, o rendimento da etapa de extração diminuiu, ficando o refinado com cerca de 400 ppm de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l

O solvente extraiu também pequena quantidade de Al e Fe, quase todo o Th e grande parte das terras raras.

#### b) Re-Extração

A Figura 14 apresenta os dados de operação. Observou-se que o solvente esgotado continha grande teor de urânio (cerca de 1000 ppm) indicando que o sistema não estava sendo eficiente para promover a separação desejada. Houve problemas na oxidação de urânio, sendo necessária a adição periódica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas células, para manter o potencial de oxidação adequado.

Posteriormente, para evitar a diluição do ácido e distúrbios no controle das vazões, a oxidação passou a ser feita com NaClO<sub>3</sub> sólido.

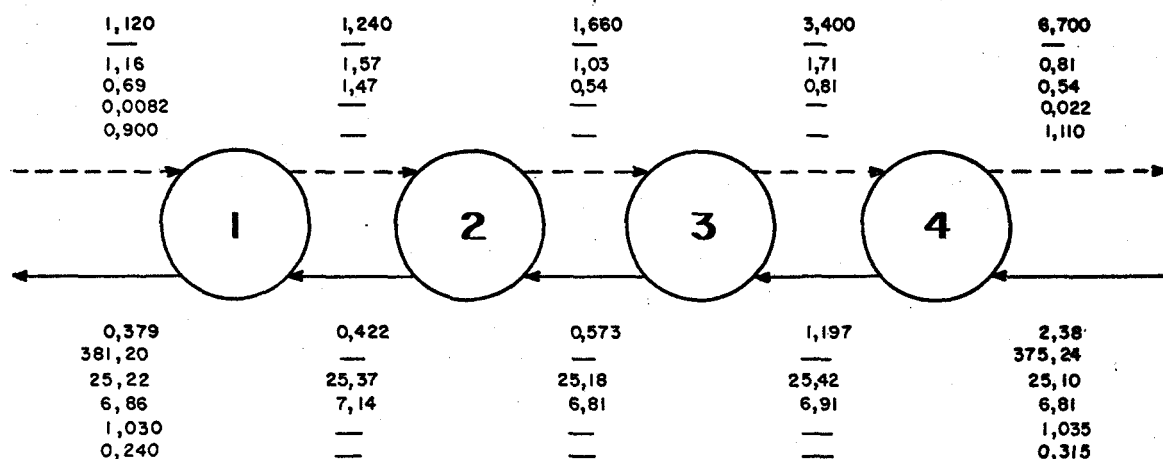


TABELA V - Condições operacionais do processo de extração de urânio em dois ciclos

	1º CICLO		2º CICLO			
	EXTRAÇÃO	RE-EXTRAÇÃO	EXTRAÇÃO	LAVAGEM	RE-EXTRAÇÃO	REGENERAÇÃO
TAXA DE ALIMENTAÇÃO, $\dot{O}/\dot{A}$	0,35	3,46	1,23	2	1,778	8
VAZÃO DE FASE AQUOSA, $\dot{A}$ (ml/min.)	61,3	6,2	13	3	9	2
VAZÃO DE FASE ORGÂNICA, $\dot{O}$ (ml/min.)	21,3	21,3	16	16	16	16
RELAÇÃO DE FASE NOS MISTURADORES O/A	1,2	0,67	1,23	0,67	0,5	1,2
TEMPO DE RESIDÊNCIA NOS MISTURADORES, $\tau$ (min.)	2	5	2	6,75	1ºMIST. 10,12 2ºMIST. 9,61	9
RECICLO DE FASE AQUOSA, $\dot{R}_A$ (ml/min.)	-	26,5	-	16	1ºMIST. 23,86 2ºMIST. 24,72	11
RECICLO DE FASE ORGÂNICA, $\dot{R}_O$ (ml/min)	52,4	-	-	-	-	-
RAZÃO DE RECICLO	2,46	4,27	-	2	1ºMIST. 2,65 2ºMIST. 2,75	5,5
NÚMERO DE ESTÁGIOS, n	4	6	6	3	2	1
TEMPERATURA (°C)	40	40	30	26	40	40

FIGURA 13 - Dados de operação contínua Extração - Segundo Período

FASE ORGÂNICA  $\dot{O}$  = 22 ml/min



FASE AQUOSA  $\dot{A}$  = 61,4 ml/min

LEGENDA: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (g/l)  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (g/l)  
Fe (g/l)  
Al (g/l)  
Ca (g/l)  
Th (g/l)

Houve extração de Al e Fe, enquanto os demais elementos presentes (Ca, Th, Y e Yb) foram re-extraídos em grande parte.

### 3.2.2 Segundo Ciclo

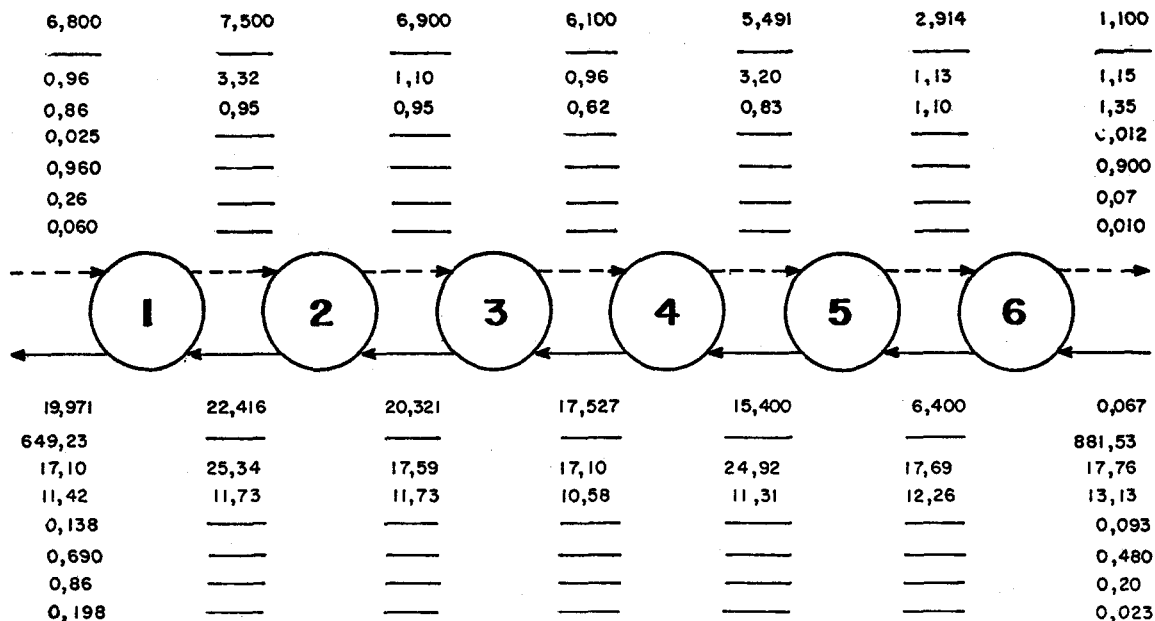
Utilizou-se o extratante D<sub>2</sub>EHPA 0,3M (ácido di-2 etilhexilfosfórico) modificado pelo TOPO 0,075M (óxido de tri-n-octilfosfina) diluídos em querosene.

Para a realização desse segundo ciclo não foi necessário um estudo das variáveis em testes descontínuos, visto ser um processo bem conhecido e estudado na Divisão de Processos do CDTN - NUCLEBRÁS, estando as condições mais adequadas já estabelecidas (14).

O D<sub>2</sub>EHPA - TOPO é bastante seletivo para urânio, pelo que obtém-se uma fase aquosa

FIGURA 14 - Dados de operação contínua  
Re-extração

FASE ORGÂNICA O = 22,0 ml/min



LEGENDA: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (g/l)  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (g/l)  
Fe (g/l)  
Al (g/l)  
Ca (g/l)  
Th (g/l)  
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/l)  
Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/l)

FASE AQUOSA A = 6,3 ml/min

purificada, que é posteriormente submetida à precipitação de urânio.

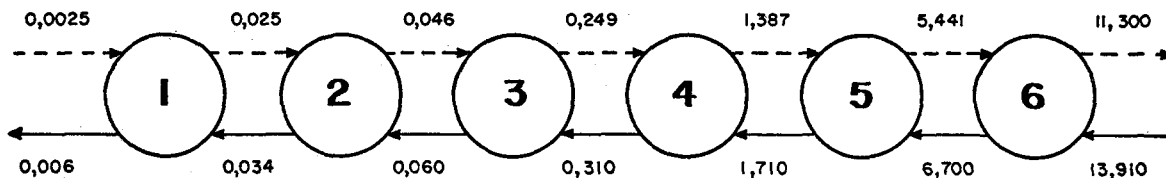
A fase aquosa de alimentação sofre, inicialmente, uma diluição para diminuir a concentração de fosfato (de 54% a 29% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A Figura 15 apresenta os dados de

equilíbrio de extração. Houve um rendimento de 99,95%.

O solvente foi em seguida, lavado para a remoção de ácido fosfórico co-extraído. A Figura 16 mostra os dados de equilíbrio dessa etapa, onde observa-se que não ocorre perda de urânio.

FIGURA 15 - Dados de operação contínua  
Extração - Segundo ciclo

FASE ORGÂNICA O = 16 ml/min

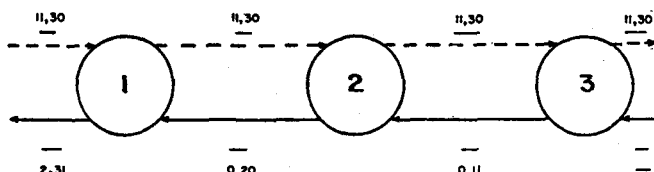


LEGENDA: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (g/l).

FASE AQUOSA A = 13 ml/min

FIGURA 16 - Dados de operação contínua  
Etapa de lavagem

FASE ORGÂNICA O = 16 ml/min



LEGENDA: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (g/l)  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (g/l)

FASE AQUOSA A = 8 ml/min

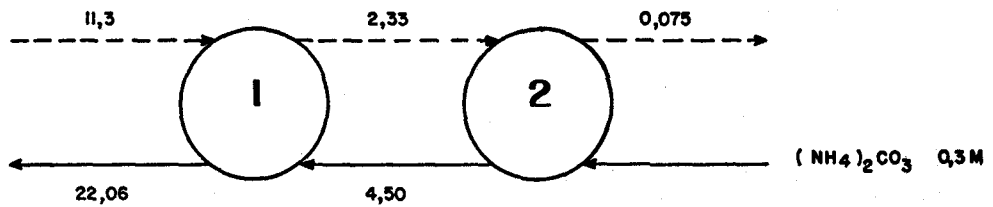
A re-extração foi feita com solução de carbonato de amônio 0,3M, objetivando a produção de um re-extrato líquido de TUA (tri-carbonato de urânio e amônio), contendo 22g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/ℓ.

Nessa etapa é importante o controle do pH na faixa de 8,2 - 8,5, posto que, para valores abaixo de 8,2 não se obtém boa extração e, para valores acima de 8,5, ocorre a precipitação de urânio e ferro. A Figura 17 apresenta os dados de equilíbrio para essa etapa. Houve um rendimento de 99,34%.

FIGURA 17 - Dados de operação contínua  
Re-extração Segundo ciclo

$\dot{O}_i = 16 \text{ ml/min}$

$\dot{O} = 16,86 \text{ ml/min}$



$\dot{A}_f = 8,14 \text{ ml/min}$

$\dot{A}_i = 9 \text{ ml/min}$

LEGENDA:  $U_3O_8$  (g/l)

O solvente esgotado sofre um tratamento com  $H_2SO_4$  10% p/p, pois o  $D_2EHPA$  encontra-se em forma de sal de amônio, devido à reação com carbonato na etapa anterior, e deve ser regenerado antes de seu reciclo. Nessa etapa, há um decréscimo de volume no fluxo de orgânico relativo ao aumento obtido na etapa de re-extração, onde ocorre a solvatação do solvente. A fase aquosa sofre uma diluição, devido à água de solvatação contida no solvente. A Figura 18 mostra os dados de equilíbrio de regeneração.

## 4. Conclusões

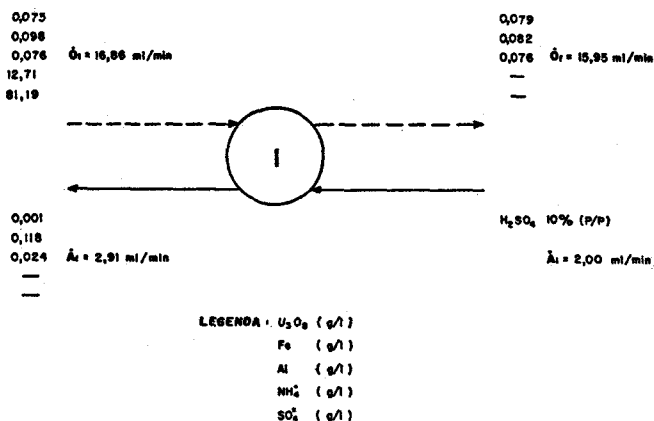
As soluções orgânicas do ácido octilpirofosfórico (OPPA), diluídas em querosene, podem ser usadas eficientemente para extrair urânio de lixívias fosfóricas. O extratante usado é barato e facilmente preparado em laboratório a partir de materiais simples, embora a mistura resultante seja complexa e de difícil análise.

O solvente não é seletivo para urânio, extraído também grandes quantidades de tório, terras raras e íons férricos. A solução aquosa concentrada em urânio, obtida no primeiro ciclo, contém pois, grande quantidade de impurezas e necessita ser submetida a segundo ciclo de extração para purificação.

A re-extração com ácido fosfórico concentrado e um oxidante é possível, embora no teste contínuo, não tenham sido obtidas as condições mais adequadas para esgotar o solvente. Nas condições estabelecidas, são necessários 8 estágios de equilíbrio para eficiente re-extração de urânio. Sua oxidação é um fator crítico e deve ser muito bem controlada.

O segundo ciclo com  $D_2EHPA$  - TOPO mostrou-se eficiente, permitindo produção de um concentrado de urânio dentro das especificações estabelecidas.

FIGURA 18 - Dados de equilíbrio - Etapa de Regeneração



O re-extrato foi neutralizado com  $H_2SO_4$ , havendo desprendimento de  $CO_2$ . Em pH controlado na faixa de 2,5 - 3, houve a precipitação do peróxido de urânio, e os teores de seus principais componentes encontram-se abaixo especificados.

Nenhuma impureza ultrapassou os limites estabelecidos para concentrados comerciais de urânio.

Peróxido de urânio - seco  $110^\circ C$

. 81,36%	$U_3O_8$
. 0,15%	$P_2O_5$
. 1,48%	$SO_4^{2-}$
. 0,11%	Fe
. 0,03%	Al
. <0,001%	As
. 0,0018%	Ti

## 5. Bibliografia

- (1) URANIUM recovery from phosphoric acid. The Gardinier - Uranium Pechiney Uqine Kuhlmann process. Phosphorus & Potassium, (99): 31-3, jan./feb. 1979

- (2) LONG, R.S., et alii. Recovery of uranium from phosphates by solvent extraction. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, Geneva, 8-20 aug. 1955. Proceedings... . New York, United Nations, 1956, v.8, p.77-80.
- (3) ZANGEN, M. Separation of technical alkyl pyrophosphoric acid by paper chromatography. Rehovoth, Israel Atomic Energy Commission, 1961. (IA-594).
- (4) ZANGEN, M. The composition of OPPA. J. Inorg.Nucl.Chem., 16: 165-6, 1960.
- (5) KOULOHERIS, A.P. Uranium recovery from phosphoric acid (a process engineering review). Paper read before the Fertiliser Society of London on the 13th dec.1979. London, The Fertiliser Society /s.d./ (The Fertiliser Society) Proceedings, 187).
- (6) AWWAL, M.A., et alii. Processo químico para recuperação dos valores de urânio contidos em lixívias minerais fosfóricas. Patente Brasileira PI 8004996 (1980)
- (7) MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley - Interscience, 1969.
- (8) HURST, F.J. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid by solvent extraction. In: AIME annual meeting. Las Vegas, Nevada, 22 Feb. 1976. Proceedings... . Salt Lake City, Society of Mining Engineers of AIME, 1976. (CONF - 760203-1).
- (9) BERGERET, M. La récupération de l'uranium des phosphates. Informations-Chimie, (214): 181-90. Spécial Juin 1981.
- (10) ARNOLD, W.D., et alii. Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid with octyl phenyl acid phosphate. Ind.Eng. Chem. Proc.Des. Dev., 21(2): 301-8, 1982.
- (11) ELLIS, D.A. The recovery of uranium from industrial phosphoric acids by solvent extraction. Pittsburg, Dow Chemical Corporation, 1952. (DOW - 81)
- (12) TREYBAL, R.E. Mass transfer operations 2 ed. Tokyo, MC Graw-Hill Kogakusha, 1968.
- (13) HURST, F.J. & POSEY, F.A. Uranium from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; a decade of change and its meaning for the future. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. New Orleans, Nov.8-12, 1981. Proceedings... . New York, NY, American Institute of Chemical Engineers, s.d.
- (14) DUARTE NETO, J. et alii. Processos Alternativos Para Recuperação de Urânio do Ácido Fosfórico de Itataia. Relatório Técnico DETM-DIPRS-016/83. NUCLEBRÁS.