

INIS - mf.. 943

ANTHONY EDWARD PACHECO BROWN

APROVEITAMENTO DO ZIRCÔNIO E DO URÂNIO DE UM MINERAL
COMPLEXO DE $ZrSiO_4$ E ZrO_2 (CALDASITO), DA REGIÃO DE
POÇOS DE CALDAS, ESTADO DE MINAS GERAIS, BRASIL

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA OBTENÇÃO
DO GRAU DE "MESTRE EM ENGENHARIA"

1972

ANTHONY EDWARD PACHECO BROWN

O APROVEITAMENTO DO ZIRCÔNIO E DO URÂNIO DO MINÉRIO COMPLEXO
 $ZrSiO_4$ e ZrO_2 (CALDASITO) DA REGIÃO DE POÇOS DE CALDAS,
ESTADO DE MINAS GERAIS, BRASIL.

Divisão de Engenharia Química
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

ORIENTADOR
Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
grau de "Mestre em Engenharia".

São Paulo, 1972

.ii.

A meus pais

Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco
Orientador

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni
Diretor do Instituto de Energia Atômica
São Paulo

Prof. Dr. Alcídio Abrão
Co-Orientador
Chefe da Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica

Cel. Fernani L. Amorim
Administrador da Administração da Produção da Monazita
São Paulo

Prof. Dr. Cláudio Vieira Dutra
Instituto de Tecnologia Industrial
Belo Horizonte

Pro. Ludmila Federgrün
Encarregada do Setor Analítico da Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica

Lic. Antônio Roberto Lordello
Encarregado do Setor de Espectrografia da Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica

Srta. Gláucia Maria Jorge Ribeiro
Datilógrafa

Sr. Ronildo de Menezes
Desenhista

Sr. José Florentino dos Santos
Gráfico
Instituto de Energia Atômica

e aos Colegas do corpo científico e técnico da Divisão de Engenharia Química e da Administração da Produção da Monazita que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho,

o profundo agradecimento do autor.

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um processo de obtenção do dióxido de zircônio comercial, $(Zr,Hf)O_2$ e do diuranato de sódio (DUS) ou do diuranato de amônio (DUA), a partir dos respectivos valores de zircônio e de urânio contidos no caldasito, encontrado no planalto de Poços de Caldas em Minas Gerais.

O caldasito é um minério de zircônio uranífero, constituído de uma mistura de zircão ($ZrSiO_4$) e baddeleyita (ZrO_2), com um teor médio de 60% em ZrO_2 e 0,3% em U_3O_8 . Estimativas feitas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CENEN), em 1970, indicaram haver cerca de 200.000 toneladas de minério inexplorado e cerca de 22.000 toneladas em estoque nos campos de mineração no planalto caldense.

O processo aqui proposto foi desenvolvido em três fases: a abertura do caldasito, a separação do par urânio-zircônio e, finalmente a purificação do zircônio.

Efetucou-se a abertura do caldasito por uma fusão com hidróxido de sódio (99% NaOH), sob temperatura controlada. Na determinação das condições otimizadas de fusão empregou-se o método de ascensão mais rápida, desenvolvido por BCX e WILSON (48). Na recuperação dos valores de zircônio e de urânio da massa fundida usou-se ácido nítrico, obtendo-se solubilizações superiores a 80% em ZrO_2 . O urânio acompanha o zircônio nestas lixívias nítricas.

Obteve-se a separação do par urânio-zircônio por uma extração líquido-líquido, no sistema TBP-varsol- HNO_3-H_2O , utilizando-se como fase orgânica uma mistura de TBP 36% v/v-varsol. O rendimento de extração do urânio, em um estágio de contactação, processo descontínuo, é cerca de 80% em U_3O_8 . Na separação do par urânio-zircônio, a co-extração do zircônio é praticamente desprezível nas condições do trabalho.

O urânio foi reextraído com água desionizada e precipitado com hidróxido de amônio ou gás NH_3 na forma de diuranato de amônio (DUA). O DUA é obtido como subproduto do processo investigado e necessita de uma posterior purificação.

O refinado (nitrato de zirconilo) foi purificado por uma operação de troca iônica com resina catiônica forte. As principais impurezas desta solução

são o alumínio, o ferro e o titânio. A técnica empregada explorou a propriedade do zircônio não ser retido pela resina de suas soluções coloidais, enquanto que as impurezas catiônicas eram removidas pela coluna. O nitrato de zirconilo efluente foi precipitado com hidróxido de amônio e calcinado ao dióxido de zircônio. Com essa técnica obtinha-se um dióxido de zircônio com um teor acima de 97% em ZrO_2 .

Para se ter uma idéia da economia do produto final obtido no processo aqui descrito efetuou-se uma estimativa dos custos de produção para o dióxido de zircônio comercial e para o diuranato de amônio (DUA).

ABSTRACT

A commercial grade zirconium dioxide (Zr,Hf) O_2 and a sodium diuranate (SDU) or ammonium diuranate (ADU) processing is presented in this work. These compounds are obtained from the Caldasite from the Poços de Caldas Plateau in the Southern part of the State of Minas Gerais, Brazil.

The so-called Caldasite is an uraniferous zirconium ore, a mixture of Zircon ($ZrSiO_4$) and Baddeleyite (ZrO_2), with an average zirconium content higher than 60% ZrO_2 and uranium content of 0.3% U_3O_8 . Estimates of the Caldasite reserves done by the Brazilian AEC (CNEN) in 1970, pointed out about 200,000 metric tons of unexplored ore and 22,000 metric tons lot in storage on the premises of the Brazilian AEC (CNEN) field works in the Plateau.

The processing scheme was developed in three steps: the chemical opening of the ore, the uranium-zirconium separation and the zirconium purification.

The chemical opening of the ore was made by an alkaline fusion with sodium hydroxide (99% in NaOH) at controlled temperature. The Steepest Ascent Method, developed by Box and Wilson⁽⁴⁸⁾, was employed to search the optimum conditions of the alkaline fusion of the ore. Nitric acid was used to recovery the zirconium and the uranium values from the melt. The recovery of the zirconium from the leaching solution (uranyl and zirconyl nitrates) was higher than 80% in ZrO_2 .

The uranium-zirconium separation took place by a liquid-liquid extraction in the TBP-varsol- HNO_3 - H_2O system, using as organic phase a mixture of TBP 36% v/v-varsol. The yield of the uranium extraction, in a single and discontinuous stage was higher than 80% in U_3O_8 . The zirconium extraction by the tributyl phosphate (TBP) in dilute nitric acid was negligible. Water was used for the uranium stripping. An impure ammonium diuranate (ADU) was precipitated from the aqueous solution by adding ammonium hydroxide or gaseous NH_3 . The ADU is a by-product of the proposed scheme and must be purified further.

The raffinate (zirconyl nitrate) was purified by an ion exchange operation with a strong cationic resin. Aluminium, titanium and iron are the most important impurities in the aqueous solution. The main scope of the ion exchange step was to purify the zirconium nitrate solution by the sorption of its cationic

impurities, specially iron, aluminium and titanium. To reach this purpose the zirconium nitrate was transformed into a colloidal solution, the zirconium being not retained by the column. The zirconium in the effluente was precipitated by ammonium hydroxide and calcined to a commercial grade zirconium dioxide. By this procedure it was possible to produce a commercial grade oxide higher than 97% in ZrO_2 .

To emphasize the economy of the process studied, the production cost for the commercial grade zirconium oxide and ammonium diuranate were estimated.

ÍNDICE

	Pág.
PÁGINA TÍTULO	
DEDICATÓRIAii.
AGRADECIMENTOSiii.
RESUMOiv.
AESTRACTvi.
ÍNDICEviii.
RELAÇÃO DE FIGURASx.
RELAÇÃO DE TABELASxi.
1. INTRODUÇÃO	1
2. O CALDASITO - CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
2.1. Localização dos depósitos	3
2.2. Jazidas e ocorrência de zircônio	3
2.3. Gênese dos depósitos de caldasito	6
2.4. Geoquímismo do zircônio	8
2.5. Mineração do caldasito	8
2.6. Estimativa das reservas potenciais de caldasito	9
2.7. Objetivo do trabalho	12
3. ASPECTOS TEÓRICOS DO PROCESSO	13
3.1. Fusão alcalina com NaOH	13
3.2. Lixiviação com água	15
3.3. Lixiviação com ácido nítrico	15
3.4. Extração com fosfato de tributíla (TBP)-varsol	16
- extração do urânio	16
- extração de ácido nítrico	17
- extração do zircônio	18
3.5. Purificação com resina catiônica	18
3.6. Precipitação com amônia	20
3.7. Técnica de otimização	21

4.	ABERTURA DO MINÉRIO DE ZIRCÔNIO	24
4.1.	Considerações gerais	24
4.2.	Fusão alcalina com hidróxido de sódio	28
	- descrição dos equipamentos	28
	- materiais	28
	- procedimento experimental	30
	- dados e resultados experimentais	31
4.3.	Lixiviação com água	36
4.4.	Lixiviação com ácido nítrico	45
	- experimental	46
5.	EXTRAÇÃO SELETIVA DO URÂNIO	54
5.1.	Considerações gerais	54
5.2.	Experimental	58
	- equipamento	58
	- reagentes	58
	- sistemática experimental	61
	- dados e resultados experimentais	61
6.	PURIFICAÇÃO DO ZIRCÔNIO	77
6.1.	Considerações gerais	77
6.2.	Experimental	80
	- equipamento	80
	- reagentes	80
	- preparação da solução carga	80
	- capacidade da coluna para o ferro	80
	- procedimento	82
	- resultados	82
7.	PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E DIURANATO DE AMÔNIO OU DE SÓDIO	88
7.1.	Considerações gerais	88
7.2.	Contrôle de qualidade do produto	92
7.3.	Preparação do diuranato de amônio ou de sódio	92
8.	ASPECTOS ECONÔMICOS DO PROCESSO	95
8.1.	Considerações gerais	95
8.2.	Balço material global do processo	95
8.3.	Estimativa dos custos de produção do ZrO_2 comercial e do diuranato de amônio (DUA)	100

	.x.
9. CONCLUSÕES GERAIS E DISCUSSÃO	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICE	115
- Métodos analíticos	115

RELAÇÃO DAS FIGURAS

Fig. nº		Pág.
1	Mapa do planalto alcalino de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil, indicando as irregularidades aeroradiométricas e principais jazidas de minerais radioativos (caldasito).	4
2	Fotografias de duas amostras de caldasito (castanho e azul) do planalto de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais, Brasil.	5
3	Espectros de raios gama das amostras de caldasito castanho e azul do planalto de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil.	7
4	Diagrama ternário para o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$	14
5	Influência do tempo de fusão com hidróxido de sódio sobre a solubilização de zircônio no caldasito, em condições otimizadas.	40
6	Efeito da relação $\text{NaOH}/\text{minério}$ sobre a solubilização de zircônio no caldasito em condições otimizadas da fusão com hidróxido de sódio.	41
7	Efeito da temperatura de fusão sobre a solubilização do zircônio no caldasito em condições otimizadas da fusão com hidróxido de sódio.	42
8	Fotografia do equipamento utilizado nas lixiviações com água e ácido nítrico.	44
9	Importância do tempo de lixiviação na solubilização de zircônio no produto da fusão com hidróxido de sódio e no consumo de ácido nítrico no processo.	49
10	Solubilização de zircônio na massa fundida do caldasito e o consumo de ácido nítrico em função da concentração inicial do ácido.	50
11	Consumo de ácido nítrico em função da solubilização do zircônio na massa resultante da fusão alcalina do caldasito.	51
12	Fluxograma do processo de abertura do caldasito no planalto de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil.	53
13	Fotografia do equipamento utilizado na separação líquido-líquido (TBP-varsol) do par urânio-zircônio.	59
14	Esquema do equipamento empregado na extração seletiva do urânio, no sistema $\text{TBP}-\text{varsol}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ -nitratos de zirconilo e de urânio, a partir das lixívias nítricas.	60

Fig. nº		Pág.
15	Diagrama de equilíbrio na extração seletiva do urânio no sistema TBP-varsol- HNO_3 - H_2O -nitrato de zirconilo-nitrato de urânio.	67
16	Diagrama de equilíbrio na extração do zircônio no nitrato de zirconilo com TBP 36% (v/v)-varsol.	68
17	Coefficiente de distribuição do urânio em função da concentração inicial de zircônio na fase aquosa de alimentação. Sistema TBP 36% (v/v)-varsol- HNO_3 .	69
18	Variação do coeficiente de distribuição do urânio com a concentração inicial de ácido nítrico na fase aquosa de alimentação. Sistema TBP 36% (v/v)-varsol- HNO_3 .	70
19	Rendimento de extração do urânio em função da concentração inicial de zircônio na fase aquosa de alimentação. Sistema TBP 36% (v/v)-varsol HNO_3 .	71
20	Variação do coeficiente de distribuição do urânio em relação à concentração de urânio na fase orgânica TBP 36% (v/v)-varsol.	72
21	Rendimento de extração do urânio em função da acidez livre da fase aquosa de alimentação. Sistema TBP 36% (v/v)-varsol- HNO_3 .	73
22	Fluxograma para extração seletiva do urânio no sistema TBP-varsol- HNO_3 - P_2O_5 -nitratos de urânio e de zirconilo	76
23	Fotografia do equipamento usado na purificação do zircônio por troca iônica.	81
24	Curva de "break-through" para Fe-III de uma solução pura de nitrato férrico, em uma coluna de vidro com 310 mm de altura e 15 mm de diâmetro interno, com uma vazão de 2 ml/minuto.	83
25	Fluxograma do processo de purificação de zircônio por troca iônica e obtenção do dióxido de zircônio de pureza comercial.	85
26	Esquemas gerais da preparação do dióxido de zircônio a partir de um minério zirconífero moído.	89
27	Fluxograma geral do processo de obtenção do óxido de zircônio comercial e do diuranato de amônio (DUA) partindo do caldasito, da região de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil.	97

RELAÇÃO DAS TABELAS

Tabela nº		Pág.
2.1.	Análise Química Típica do Caldasito	9
2.2.	Análise Mineralógica do Caldasito	10
2.3.	Análise Espectrográfica Qualitativa	10
2.4.	Determinação Espectroquímica de Elementos Traços no Caldasito. Análise feita pelo Prof. Cláudio Vieira Dutra do Instituto de Tecnologia Industrial, Belo Horizonte, Minas Gerais.	11

Tabela nº	Pág.
2.5. Estimativa Mundial da Produção de Minério de Zircônio	11
4.1. Eficiência de Alguns Agentes Químicos Usados na Fusão da Zirkitá	25
4.2. Análise Granulométrica do Caldasito Usado	29
4.3. Densidades do Caldasito Usado	29
4.4. Níveis dos Fatores da Programação Fatorial	32
4.5. Programação Fatorial e Resultados	32
4.6. Dados e Resultados Experimentais da Programação Fatorial Referentes à Abertura do Caldasito	33
4.7. Cálculo do Caminho de Ascensão mais Rápida da Programação Fatorial Completa	37
4.8. Dados e Resultados Experimentais na Região Otimizada	38
4.9. Relação das Massas Usadas nas Experiências de Abertura do Minério	39
4.10. Dados e Resultados Experimentais Referentes à Lixiviação com Ácido Nítrico da Massa da Fusão Alcalina do Caldasito	48
4.11. Análise Química da Solução de Nitrato de Zirconilo Obtida na Lixiviação com Ácido Nítrico	52
5.1. Dados Experimentais Referentes à Extração Seletiva de Urânio	63
5.2. Resultados Experimentais Relativas à Extração Seletiva do Urânio. Sistema TBP-varsol-HNO ₃ -H ₂ O-nitrato de zirconilo-nitrato de urânio	64
5.3. Resultados Calculados Concernentes à Extração Seletiva do Urânio no Sistema TBP-varsol-HNO ₃ -H ₂ O	65
5.4. Efeito do Agente Salino na Extração do Urânio	75
6.1. Resultados da Purificação do Zircônio por Troca Iônica. Estudo do Efeito da Temperatura da Solução de Carga de Nitrato de Zirconilo Visando à Formação de Zircônio Coloidal	86
6.2. Resultados Experimentais da Purificação do Zircônio por Troca Iônica	87
7.1. Especificação Internacional de Pureza para o Óxido de Zircônio Comercial da "The British Aluminum Co. Ltd.", Londres, Inglaterra	91
7.2. Análise Espectroquímica Semiquantitativa dos Elementos Traços no Óxido de Zircônio Comercial Obtido do Caldasito de Poços de Caldas, Minas Gerais.	93

Tabela nº		Pág.
7.3.	Análise Espectroquímica Semiquantitativa dos Elementos Traços do Diuranato de Amônio Obtido do Caldasito de Poços de Caldas, Minas Gerais.	94
8.1.	Balanço Material do Processo Proposto para o Aproveitamento do Zircônio e do Urânio Partindo do Caldasito.	98
8.2.	Consumo dos Reagentes no Processo Proposto. Base de Cálculo: 1000 g de Caldasito Moído a 250 Malhas	99
8.3.	Estimativa dos Custos de Produção do ZrO_2 Comercial e do Diuranato de Amônio (DUA)	101
8.4.	Importação Brasileira de Óxido de Zircônio Comercial	102

Quadro nº		Pág.
1	Interação entre o Tempo e a Temperatura de Fusão	34
2	Interação entre o Tempo de Fusão e a Relação NaOH/Minério	34
3	Interação entre a Temperatura de Fusão e a Relação NaOH/Minério	34
-	Coefficientes do Polinômio 4.4	35

1. INTRODUÇÃO

O planalto de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, nestes últimos anos, tem despertado grande interesse, em decorrência de sua formação geológica e da possível exploração econômica dos depósitos mineralógicos da região.

Em vários estudos feitos anteriormente na área, observou-se a presença de baixa radioatividade, porém, somente em 1952, pelo trabalho de dois geólogos norte-americanos, MAX G. WHITE ⁽¹⁾ e GENE E. TOLBERT ⁽²⁾, foi possível identificar o urânio como sendo o elemento radioativo presente nestes depósitos.

Confirmada a ocorrência de urânio no planalto, aumentou o interesse da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela região de Poços de Caldas, visando uma exploração econômica do urânio contido nos minerais da área.

A presente dissertação visa a apresentar uma contribuição ao aproveitamento dos valores de zircônio e de urânio contidos no caldasito.

O desenvolvimento do trabalho experimental obedeceu uma sequência de três fases principais de processo. Essas fases foram: fusão do caldasito com NaOH, seguida de duas lixiviações, uma aquosa e outra ácida; extração por solventes, seguida de lavagem e reextração; troca iônica, seguida de lavagem e eluição e, finalmente, obtenção do óxido comercial de zircônio e do diuranato de sódio ('yellow cake') ou do diuranato de amônio.

Decidiu-se distinguir no processo geral as três fases citadas anteriormente, considerando-se a importância individual de cada uma delas no processo. Assim sendo, a fusão com NaOH está diretamente ligada ao problema de abertura ou decomposição do caldasito; a extração por solventes, empregando uma mistura orgânica de fosfato de tributílica (TBP) e varsol, tem por objetivo extrair seletivamente o urânio, separando-o do zircônio e de outros elementos contidos em solução nítrica, com posterior precipitação de urânio na forma de diuranato de sódio (DUS) ou diuranato de amônio (DUA). Finalmente, com o uso da técnica de troca iônica, objetiva-se a descontaminação de ferro, alumínio, titânio e outras impurezas presentes nas soluções de zircônio (refinado) e subsequente obtenção de óxido comercial de zircônio.

A parte experimental foi efetuada, preliminarmente, em pequena escala

(laboratório), nas dependências da Divisão de Engenharia Química, Instituto de Energia Atômica, em São Paulo. A partir das condições otimizadas, em laboratório, das diversas fases experimentais, projetou-se uma experiência descontínua, em escala piloto, envolvendo todo o processo, a qual foi realizada nas instalações da Administração da Produção da Monazita (APM) em São Paulo. Essa experiência descontínua visou à obtenção de dados que permitissem efetuar um balanço material e uma análise econômica do processo global aqui sugerido; em outras palavras, o estudo das condições econômicas da recuperação do urânio sob a forma de DUS ou DUA e a produção de óxido comercial de zircônio competitivos com o mercado internacional para estes dois produtos.

O Brasil encontra-se em fase de prospecção mineralógica, na busca de um minério de urânio que justifique sua exploração, objetivando uma produção industrial e econômica de urânio. O único produtor doméstico de urânio, atualmente, é a Administração da Produção da Monazita (APM). A APM produz cerca de 3 toneladas anuais de DUS, como subproduto proveniente do tratamento químico da monazita. Uma outra fonte de produção de urânio seria o tratamento do minério recentemente extraído do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, pois, já se encontram em fase de estudo, duas instalações piloto destinadas à separação e purificação dos valores mineralógicos contidos no minério citado (3).

2. O CALDASITO - CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Localização dos Depósitos

O planalto de Poços de Caldas (Fig. 1) está situado ao sul do País, na fronteira dos Estados de Minas Gerais e São Paulo, cêrca de 200 km da cidade de São Paulo. A comunicação de São Paulo com a região é feita por meio da Estrada de Ferro Mogiana e da rodovia BR-146. A cidade de Poços de Caldas está localizada a 389 km do pôrto de Santos pela E.F. Mogiana e por auto-estrada, a 328 km do pôrto de Santos e a 272 km de São Paulo.

Os depósitos de zircônio, uraníferos, encontram-se em uma área de intrusão circular (Fig. 1) de cêrca de 1000 km², o diâmetro máximo da área é aproximadamente 35 km e a altitude média do planalto é de 1300 m.

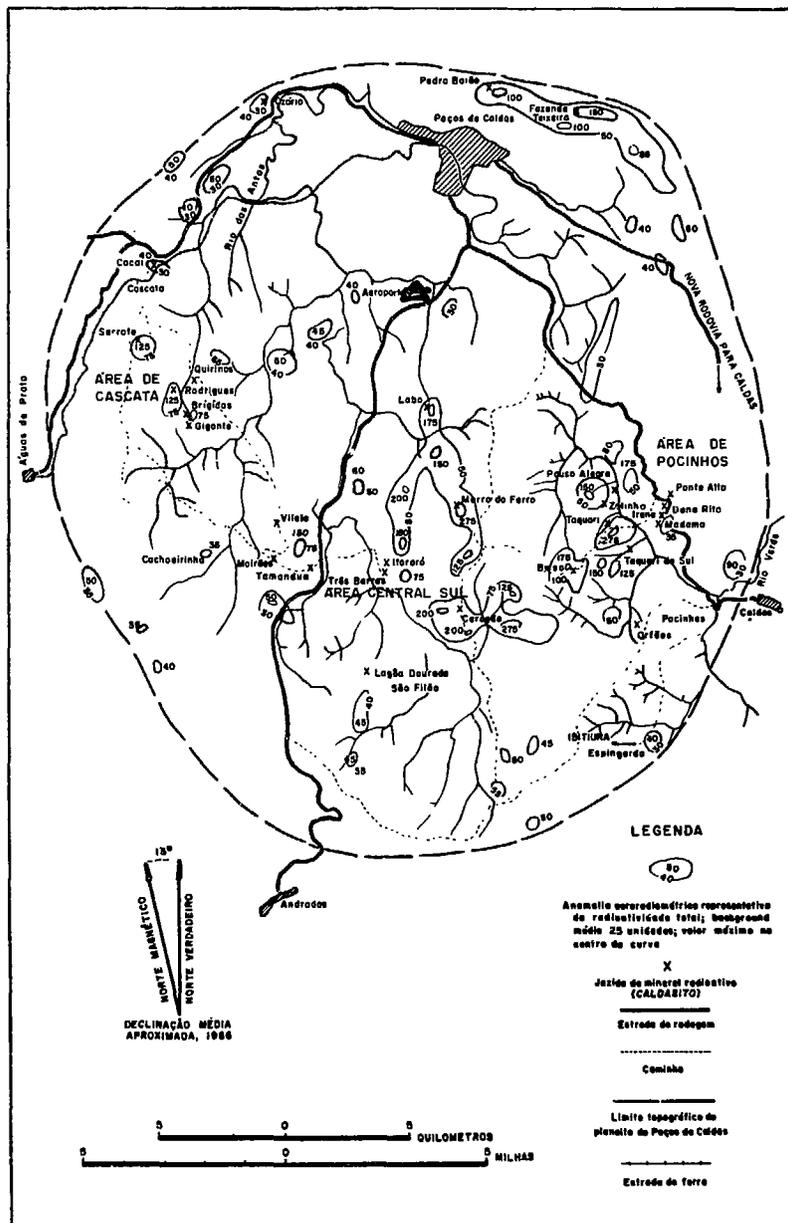
2.2. Jazidas e Ocorrência de Zircônio

As jazidas dos minerais de zircônio no planalto (Fig. 1) foram estudadas, pormenorizadamente, por TEIXEIRA ⁽⁴⁾.

O minério de zircônio portador de urânio foi denominado por DERBY ⁽⁵⁾ de caldasito. O caldasito (Fig. 2) é uma mistura de zircão (Zr,Hf)SiO₄ e baddeleyita (Zr,Hf)O₂ em massas botriodais, sendo frequente a estrutura cavernosa devido à decomposição e desintegração de silicatos (zeólitas, feldspatos e nefelina) que foram envolvidos pela massa zirconífera na formação do caldasito.

A ocorrência dos depósitos zirconíferos pode ser classificada como primária ou venular e detrítica (eluvial e aluvial ou favas). Depósitos venulares são aqueles em que as rochas alcalinas (fonólito, tinguaito e foiaito) estão venulados pelas massas de caldasito. Esses veios e vênulas têm dimensões, formas e posições variáveis, não sendo constituídos unicamente de caldasito, devido à alteração hidrotermal sofrida pela nefelina e feldspato alcalino dos foiaitos e tinguaitos.

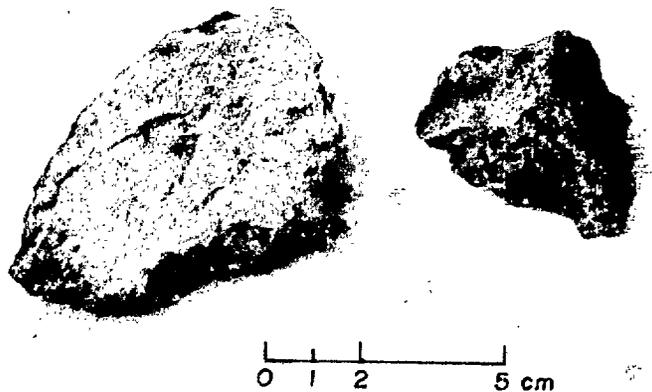
Os depósitos detríticos são constituídos por uma camada superficial, argilo-bauxítica, contendo fragmentos, seixos e blocos de caldasito, seixos de concreções fibro-radiada e baddeleyita, concreções bauxíticas, fragmentos mais ou menos arredondados e "matacões" de rocha nefelínica, em processo de decomposição. Os seixos de aspecto rolado são de óxido de zircônio cristalizado e com



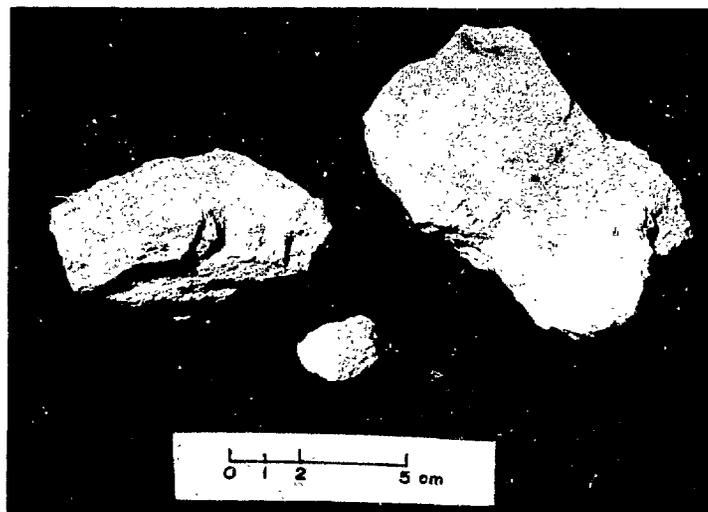
Bases por métrica com controle

Levantamento aeroradiométrico por
Levantamentos Aerofotogramétricos,
S.A., 1953

FIGURA 1 - Mapa do planalto de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil, indicando as irregularidades aeroradiométricas e principais jazidas de minerais radioativos (caldasito). Publicado em 1966 por G.E. TOLBERT⁽²⁾.



(caldasito castanho, 60% ZrO_2)



(caldasito azul, 70% ZrO_2)

FIGURA 2 - Fotografias de duas amostras de caldasito (castanho e azul) do planalto de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil.

estrutura fibro-radiada, dando massas mamilares e botrioidais, de cores creme, cinzenta avermelhada e parda. Estes tipos de depósitos originam-se da decomposição e desintegração da rocha encaixante e dos próprios veios de minério, devido ao arrastamento da parte argilosa pelas águas fluviais e pequenos cursos de água permanentes ou torrenciais. Desta maneira a concentração de caldasito atinge cerca de 5% do material eluvial ⁽⁶⁾.

A ocorrência dos depósitos zirconíferos contendo urânio é dividida, conforme a sua localização geográfica, em três áreas principais: Pocinhos, Cascata e Centro-sul. Os depósitos mais importantes dessas áreas são: Morro do Taquari, Dna. Rita, Espingarda, Serrote, Campo de Brígidas, Três Barras, Moirões e Cachoeirinha.

Na região do planalto existem também outros depósitos radioativos que não pertencem à classificação anterior; esses depósitos são: o depósito de arenito de Osório (zircônio-urânio), Morro do Ferro (ferro), Cercado (manganês) e Morro do Agostinho (molibdênio-vanádio-urânio).

Tendo-se tomado conhecimento da existência de outro tipo de caldasito, denominado, na região de Poços de Caldas, de caldasito azul (Fig. 2), por causa de seu aspecto mineralógico, traçou-se um espectro da radiação γ para verificar a atividade em U do minério. Pelos espectros obtidos de amostras com mesma massa dos dois caldasitos (castanho e azul) (Fig. 3), nota-se que o caldasito azul é apenas pouco mais ativo do que o castanho. Os espectros foram medidos em um analisador monocanal de raios gama, modelo 8753, série 42, de fabricação da Nuclear Chicago Co.

2.3. Gênese dos Depósitos de Caldasito

A gênese das jazidas de caldasito foi estudada por alguns geólogos ^(7,8,9) que concluíram ser o caldasito um produto do metamorfismo hidrotermal que provocou fenômenos metassomáticos nas rochas nefelínicas. Este processo de cicatrização de fendas seria análogo ao que se observou em Araxá, onde o sulfato de bário e o carboneto de cálcio se cristalizaram nos canais de circulação do filete hidrotermal.

Segundo FRANCO ⁽⁸⁾ é notória a ausência de zircão nas rochas na região. Enquanto o zircão aparece somente dos veios e lentes de caldasito, as rochas contêm cloro-sílico-titano-zirconatos, sob a forma de minerais acessórios

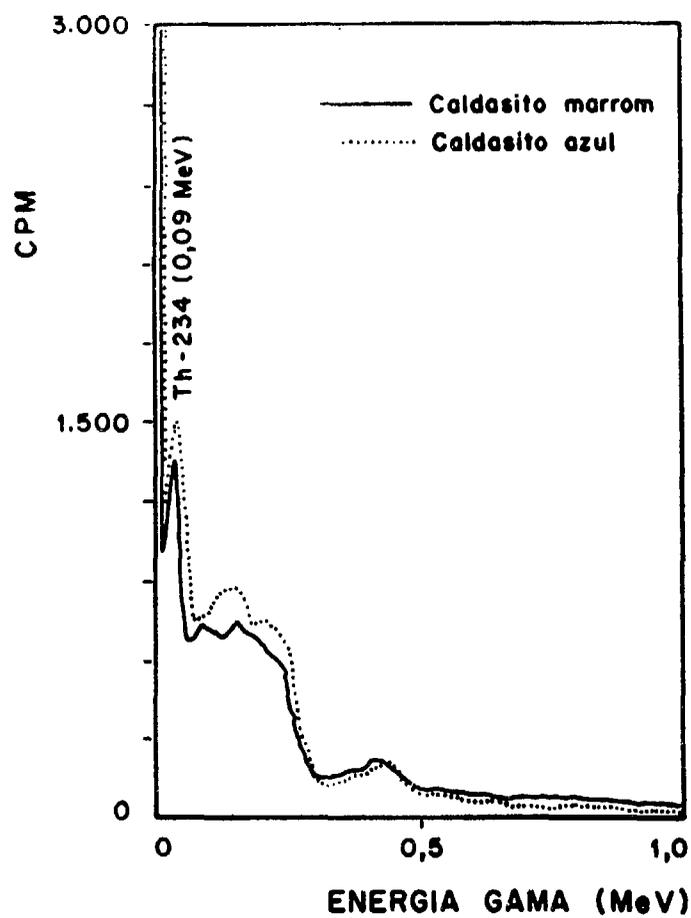


FIGURA 3 - Espectros de raios gama das amostras de caldasito castanho e azul do planalto de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil.

e acidentais relativamente abundantes. Relativamente ao processo rítmico de precipitação de óxido de zircônio pelas soluções alcalinas de fase pós-vulcânica, parece que o zircão teria se formado quando a concentração de álcalis diminuiu e é bem provável que a modificação das condições de estabilidade de bicarbonato de sódio tenha sido um dos fatores da formação do $ZrSiO_4$ (9).

A origem do urânio decorre da presença de meta-autunita, um fosfato duplo hidratado de urânio e cálcio, de origem secundária, o qual foi formado, provavelmente, pela alteração de um mineral primário de urânio não identificado e sem importância comercial no caldasito. A presença de urânio no caldasito foi comprovada por intermédio de auto-radiografias (2). O urânio está intimamente ligado à rede cristalina do zircão e da baddeleyita, minerais altamente resistentes ao intemperismo e aos tratamentos químicos convencionais, onerando sobremaneira sua extração do caldasito.

2.4. Geoquimismo do Zircônio

O geoquimismo do zircônio é ainda assunto muito discutido em geologia.

Nos estudos de GUIMARÃES (10,11), investigaram-se certos aspectos interessantes dos processos físico-químicos promotores da migração do zircônio no ciclo magmático alcalino. Concluiu-se que a estabilidade inicial do $ZrSiO_4$ e sua dissociação somente na fase inicial da concentração de sódio, ferro e cloro, eram as causas primárias de formação dos minerais de zircônio pela substituição iônica nos piroxênios sódicos, de parte do silício pelo zircônio e titânio. Desta forma, cabe observar, que se o enriquecimento endomagmático do zircônio está relacionado com o de elementos voláteis, a formação dos veios de caldasito pertencem à fase de efeitos pós-vulcânicos, isto é, quando se iniciou a zeolitização dos fonólitos e foiaitos.

2.5. Mineração do Caldasito (2)

Os processos de mineração do caldasito pouco diferem daqueles de quarenta anos atrás, pois, ainda é feita por garimpeiros com o auxílio de pá e pica reta. Os garimpos, por vezes, são dificultados pelos trabalhos predatórios de superfície. Em sondagens efetuadas no Campo de Brígidas, observou-se que os filões de caldasito sofrem um adelgaçamento em profundidade (12).

O minério, uma vez extraído, é transportado em caminhões até a estação de lavagem, onde os concentrados brutos são obtidos por lavagem do minério, sepa

ração mecânica e peneiração. Os concentrados coletados por vários pontos do planalto são transportados em caminhões à estação de concentração, onde são britados, moídos, classificados, ensacados e embarcados. Os concentrados adquiridos de empreiteiros correspondem a lotes de 100 quilogramas.

O minério de zircônio é muito pesado, possuindo uma densidade específica de 5-5,5, podendo ser separado de outros materiais por métodos convencionais de concentração por gravidade.

2.6. Estimativa das Reservas Potenciais de Caldasito

TEIXEIRA ⁽⁴⁾, em 1936, avaliou a reserva máxima de minério existente na região em 1.790.000 toneladas, aproximadamente. Estimativas recentes das reservas de caldasito no planalto caldense são bem inferiores àquela avaliação. Existem cerca de 200.000 toneladas inexploradas de minério e cerca de 22.000 toneladas estocadas nos campos de mineração da CNEN, adquiridas em 1950. Esse estoque provém, principalmente, dos Campos de Taquari, 66,5% de $(Zr,Hf)O_2$ e 0,3% de U_3O_8 e de Brígidas, 50-65% de $(Zr,Hf)O_2$ e 0,9% de U_3O_8 . Assumindo-se um valor médio de 60% de $(Zr,Hf)O_2$ e 0,3% de U_3O_8 para as reservas potenciais globais, estima-se cerca de 133.500 toneladas de $(Zr,Hf)O_2$ e 670 toneladas de U_3O_8 ⁽¹²⁾.

Análises química, mineralógica e espectrográfica são dadas pelas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente.

Tabela 2.1. Análise Química Típica do Caldasito

Componente	Teor (%)
U_3O_8	0,3
ZrO_2	61,2
HfO_2	0,9
TiO_2	0,65
Al_2O_3	3,0
Fe_2O_3	7,7
MnO	0,30
SiO_2	22,1

Tabela 2.2. Análise Mineralógica do Caldasito

Mineral	Teor (%)
Zircão 67,5
Baddeleyita 15,8

Tabela 2.3. Análise Espectrográfica Qualitativa *

Macroconstituintes: (> 1%)	Fe, Al, Ti, Mn, Zr, Si
Microconstituintes: (1-0,01%)	Mg, Pb, Mo, V, Hf, Y, As, Nb, Ca, Be, P, La
Traços: (< 0,01%)	Cr, Sn, Sb, Sr, Cu, B

* Análise da amostra estocada em setembro de 1969

Na tabela 2.4 é dada uma análise espectroquímica de elemento traço no Caldasito.

Tabela 2.4. Determinação Espectroquímica de Elementos Traços no Caldasito. Análise feita pelo Prof. Cláudio Vieira Dutra do Instituto de Tecnologia Industrial, Belo Horizonte, Minas Gerais.

Elemento		ppm
Amostra		
Ni	-	51
Co	-	< 1
Cu	-	24
Nb	-	1 260
Y	-	870
V	-	15
Pb	-	260
Ga	-	27
Mo	-	57
Ba	-	780
Sr	-	48
Sc	-	36
B	-	20
La	-	700
Ti	-	8 000
Cr	-	< 3
Sn	-	< 1
Be	-	< 1

A produção de minérios zirconíferos mundial é apresentada na tabela 2.5 (13).

Tabela 2.5. Estimativa Mundial da Produção de Minério de Zircônio

Países	em toneladas			
	1957	1959	1961	1963
Austrália	88 560	133 360	136 480	184 000
Brasil	1 610	9 680	6 600	350
Nigéria	90	1 120	740	790
Senegal	2 900	8 530	5 300	3 000
África do Sul	-	5 290	6 790	2 400
Estados Unidos	50 720	-	56 000	-

Os principais países importadores de minérios de zircônio são o Reino Unido, Estados Unidos da América, Alemanha e França.

Nos Estados Unidos da América, em 1963, o minério de zircônio (97 % zircão) foi cotado em US\$ 70 a US\$ 100 por tonelada e o preço do óxido de zircônio (99% ZrO_2) era de US\$ 3,30 por quilograma ⁽¹³⁾.

2.7. Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho de dissertação de mestrado é o desenvolvimento de uma metodologia experimental, visando ao máximo aproveitamento dos teores de zircônio e de urânio contidos em um minério de zircônio uranífero (caldasito) encontrado no planalto alcalino de Poços de Caldas, Minas Gerais. Os teores de zircônio são obtidos na forma de óxido de zircônio como produto principal de processo e os de urânio, como diuranato de sódio (DUS) ou diuranato de amônio (DUA), como subproduto.

3. ASPECTOS TEÓRICOS DO PROCESSO

O comportamento químico do zircônio em soluções aquosas é ainda, atualmente, um assunto muito discutido por causa de suas propriedades físico-químicas.

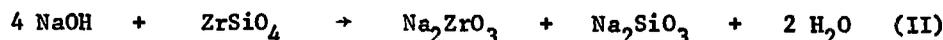
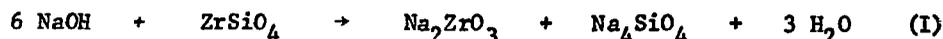
O zircônio foi descoberto em 1789 por KLAPROTH (14). Apesar da química do zircônio ter sido objeto de numerosas pesquisas, pouco se conhece sobre as espécies presentes nas soluções aquosas de seus sais (15,16,17). A complexidade dos íons formados nestas soluções aquosas é muito grande. Por esta razão existe muita discussão e confusão nos relatórios publicados na literatura correspondente ao comportamento químico na formação de compostos de zircônio. Em diversas ocasiões os pesquisadores têm encontrado dificuldades em interpretar resultados um tanto contraditórios, ao desenvolverem estudos com uma solução aquosa de zircônio com mesma composição empírica (17).

Pela natureza complexa dos sais de zircônio, diversas revisões foram feitas por BLUMENTHAL (17,18) e outros (15,19,20); mais recentemente, PASCAL (21) apresentou uma revisão completa sobre este elemento.

Nesta secção pretende-se apresentar os mecanismos de reação para as fases do processo investigado pelo autor.

3.1. Fusão alcalina com NaOH

As reações principais da fusão alcalina com hidróxido de sódio de minérios zirconíferos, conforme a literatura (18,22,23,24), indicam a possibilidade de ocorrência de duas reações químicas:



Na equação (I), a relação estequiométrica (massa/massa) NaOH/ZrSiO₄=1,3 e na equação (II), cerca de 0,9. Estudo feito em um diagrama de fase de três componentes para o sistema Na₂O-ZrO₂-SiO₂ (25), dado na Fig. 4, indica não haver formação de outros produtos que necessitem uma relação NaOH/minério (massa/massa) superior a 1,3. Analisando as duas reações químicas, observa-se que existe uma perda em massa bem maior na equação (I) do que na (II). No desenvolvimento do processo de decomposição dos minérios de zircônio notou-se que parte da sílica

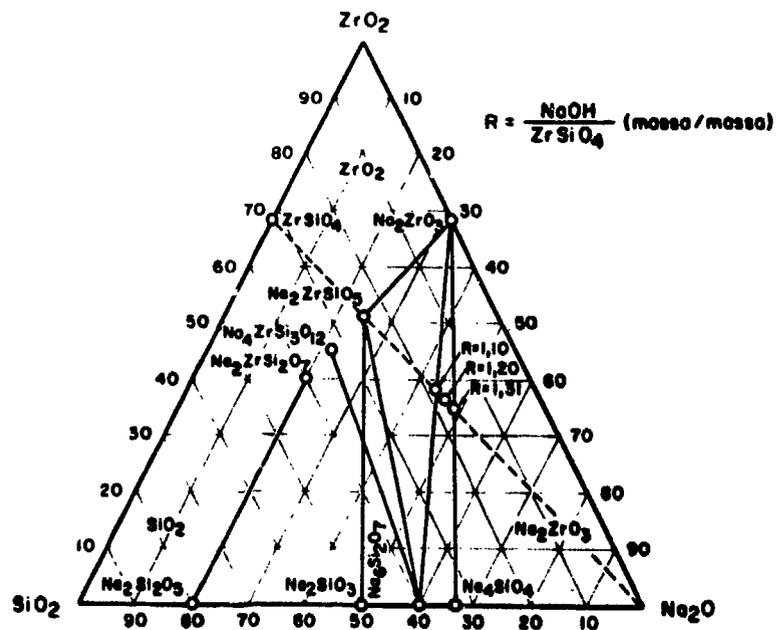
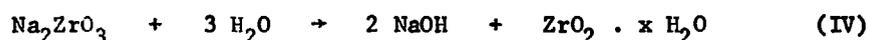
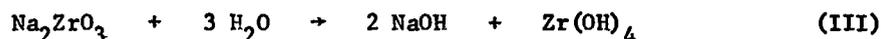


FIGURA 4 - Diagrama ternário para o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$.

reagida era insolúvel em água, mas solúvel em ácidos minerais diluídos, evidenciando assim que qualquer uma das equações (I) e (II) sozinho era incapaz de representar a reação de decomposição destes tipos de minério.

3.2: Lixiviação com água

Em soluções aquosas muito diluídas, o zirconato de sódio é insolúvel⁽¹⁶⁾ mas, hidrolisa-se formando o hidróxido de zircônio⁽²⁶⁾ ou, o óxido hidratado de zircônio⁽²⁷⁾ conforme as seguintes reações:



Na equação (IV), na fórmula da zircônia hidratada, $\text{ZrO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, o x é desconhecido e varia constantemente^(17,27).

Um mecanismo semelhante a êsse, pode também ser empregado para o sal duplo, silicato duplo de sódio e zircônio. Se êste tipo de hidrólise puder ser desenvolvido, a sílica presente no silicato duplo será solúvel em água e, portanto, prontamente removida do produto resultante da fusão com hidróxido de sódio do minério de zircônio (caldasito). A obtenção de uma solução de zircônio, neste estágio, com baixo teor em sílica, eliminará, possivelmente, uma fase posterior de purificação.

3.3: Lixiviação com ácido nítrico

A formação do nitrato de zircônio em soluções aquosas é muito complexa, por causa da falta de conhecimento do tipo de nitrato de zircônio presente na solução, pois, são vários os produtos de hidrólise formados pela dissolução da zircônia hidratada pelo ácido nítrico.

FALINSKI⁽²⁸⁾ estudou o sistema ternário $\text{ZrO}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para concentrações altas em ácido nítrico (59 a 87%). Para as condições experimentais usadas no processo investigado nesta dissertação de mestrado (25% ZrO_2 e 57% HNO_3), avaliou-se por êste diagrama ternário, que havia formação do nitrato de zircônio hexahidratado, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Segundo CHAUVENET e NICOLLE⁽²⁹⁾ e WEIBULL⁽³⁰⁾, o nitrato de zircônio de composição química, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, é o composto mais comum obtido em solu-

que deduziu as seguintes relações:

$$\frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}]_o}{[\text{UO}_2^{++}]_a [\text{NO}_3^-]_a^2 [\text{TBP}]_o^2} = K_U \quad (3.1)$$

$$\frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_o}{[\text{H}^+]_a [\text{NO}_3^-]_a [\text{TBP}]_o} = K_H \quad (3.2)$$

Nestas relações, K_U e K_H são as constantes de equilíbrio do urânio e ácido nítrico, respectivamente; $_a$, a fase aquosa; $_o$, a fase orgânica e as quantidades entre os parênteses, as concentrações molares no equilíbrio.

O coeficiente de distribuição do urânio é definido pela seguinte relação:

$$K_D^U = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}]_o}{[\text{UO}_2^{++}]_a} \quad (3.3)$$

Combinando-se as expressões 3.1 e 3.3, tem-se;

$$K_D^U = K_U [\text{NO}_3^-]_a^2 [\text{TBP}]_o^2 \quad (3.4)$$

A concentração de TBP que aparece na equação 3.4 é a que não foi complexada pelo urânio. Para uma concentração total e conhecida de TBP na fase orgânica, o TBP não complexado é menor do que a maior concentração de urânio e o coeficiente de distribuição do urânio decrescerá com o aumento da concentração de urânio ⁽³³⁾. A concentração não complexada de TBP pode ser definida como sendo:

$$[\text{TBP}]_o = C - [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_o - 2 [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}]_o \quad (3.5)$$

onde C é a concentração total de TBP, complexada e não complexada, na fase orgânica.

Extração de Ácido Nítrico: O mecanismo de extração de ácido nítrico é

semelhante ao do urânio e foi estudado por diversos investigadores (32,34,35).

MCKAY (36) estudou o efeito de outros componentes passíveis de extração pelo TBP em presença do urânio. A extração do urânio em presença de outros componentes é afetada por causa da saturação do TBP livre por esses componentes. A concentração do ácido nítrico é um fator de importância na extração do urânio pelo TBP. O coeficiente de distribuição do urânio é afetado pela concentração de ácido nítrico. Para concentrações menores que 5 M em ácido nítrico, o coeficiente de distribuição do urânio é superior à maior concentração de urânio presente em solução, devido o efeito salino do íon nitrato do ácido nítrico. Para concentrações superiores a 5 M em ácido nítrico, a extração do urânio é inibida pela elevada concentração de ácido, dada a extração preferencial do ácido nítrico pelo TBP, resultando uma pequena concentração de TBP livre para complexar o urânio (36).

Extração do Zircônio: A extração do zircônio pelo TBP em meio nítrico foi investigada por diversos pesquisadores (37,38,39), atribuindo-se essa extração ao seguinte mecanismo:



O íon Zr^{4+} é um cátion passível de extração para uma fase orgânica mas se hidrolisa facilmente. Uma redução na concentração do íon hidrogênio, diminui o coeficiente de distribuição dada ao aumento da concentração do íon em uma forma parcialmente hidrolisada, portanto, formam-se íons que não são extraídos tão rapidamente, como o íon zirconilo, ZrO^{++} (40).

3.5. Purificação com resina catiônica

A purificação do zircônio é um assunto delicado sob o ponto de vista químico, porque o zircônio tem grande tendência de hidrolisar em soluções aquosas de baixa concentração em ácido, formando zircônio coloidal.

LISTER e MCDONALD (31) investigaram a formação de espécies de íons de zircônio em soluções aquosas dos ácidos nítrico, clorídrico, perclórico e sulfúrico, usando técnicas de troca iônica para determinar a carga iônica das espécies de zircônio e o grau de interação cátion-ânion para formar complexos catiônicos e aniônicos. A interpretação dos resultados indicou a presença, em soluções de baixa concentração ácida, de produtos polinucleares de hidrólise. Em meio nítrico, para um intervalo de concentração ácida de 0,3 a 4 N e uma relação NO_3/Zr mas

sa/massa) de zero a 4, as espécies de zircônio formadas são as seguintes:

Concentração em HNO ₃ (M)	Relação NO ₃ /Zr	Espécie formada de zircônio em meio nítrico
< 0,3	0	$\left[\text{Zr}(\text{OH})_4 \right]^0$ (coloidal ou precipitado)
0,3 a 3	-	$\left[\text{Zr}_2\text{O}_3 \right]^{2+}$
> 1	1	$\left[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3) \right]^+$
	2	$\left[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \right]^0$ (coloidal)
> 3	4	$\left[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \right]^{2-}$
> 4	2	$\left[\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \right]^{2+}$

Pela natureza química do zircônio em soluções aquosas, em meio nítrico procurou-se, nesta dissertação aproveitar o fenômeno da formação de produtos de hidrólise de zircônio (colóides) nessas soluções, desenvolvendo uma técnica de troca iônica com resinas sintéticas na separação zircônio-impurezas principais (Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ e Ti⁴⁺).

O mecanismo de reação sugerido é o seguinte:



A equação (IX) trata da transformação de uma resina catiônica (R) na forma sódica (NaR) para a forma de hidrogênio (HR), substituindo-se nos grãos da resina o íon Na⁺ pelo íon H⁺, mediante a adição gradativa de uma solução ácida (H⁺) em uma coluna contendo a resina catiônica sódica. O íon Na⁺ é transferido para a solução (efluente) e o íon hidrogênio, removido da solução carga ou influente, fixa-se nos grãos da resina iônica. Como este mecanismo é reversível, à medida que a concentração do íon H⁺ aumenta, o íon sódio é removido lentamente da coluna iônica.

A equação (X) mostra que houve uma troca de íons no leito de resina; porém, para que o zircônio não seja retido na resina é necessário que esteja formando complexos com característicos aniônicos, neutros ou levemente alcalinos

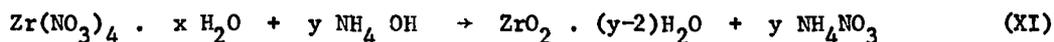
(coloidais).

O zircônio em soluções aquosas de baixa concentração em ácido se hidrolisa sob formas menos extraíveis possíveis. Em soluções fortemente ácidas, encontra-se na forma de íon tetravalente (Zr^{4+}) que é extraído facilmente. Em baixa acidez, de pH zero ou maior, o zircônio hidrolisa, formando o íon zirconilo, ZrO^{++} , e complexos básicos, $Zr(OH)_2^{++}$ (31). Havendo deficiência de ácido, o produto de hidrólise das soluções aquosas de zircônio provavelmente está presente na forma de um colóide não retido pela resina iônica (41). Assim, o íon H^+ é removido pelos íons positivos (impurezas) enquanto que o íon zircônio sob forma coloidal passa através do leito de resina sem sofrer adsorção.

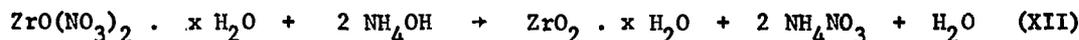
3.6. Precipitação com Amônia

O nitrato de zircônio em soluções aquosas de baixa acidez encontra-se hidrolisado na forma de íon zirconilo (ZrO^{++}) ou de complexos básicos $Zr(OH)_2^{++}$ (31). Dêste modo, com a adição de uma base à solução aquosa de um sal de zircônio, todo o zircônio é precipitado na forma de uma substância branca e gelatinosa que se pensou fosse o hidróxido de zircônio. Em estudos posteriores de desidratação desta substância e da sua susceptibilidade magnética, verificou-se que não se tratava de um hidróxido mas de um óxido hidratado, isto é, um óxido contendo quantidades não estequiométricas de água de ligação (16,42).

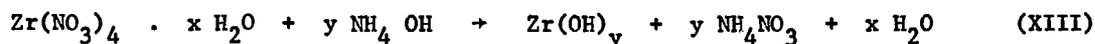
O mecanismo de precipitação do óxido hidratado de zircônio (18,19,21) é o seguinte:



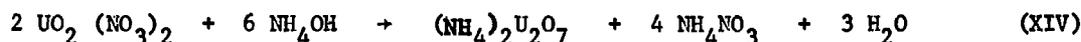
ou



e



A precipitação do diuranato de amônio (43) obedece à seguinte reação química:



3.7. Técnica de Otimização

O emprêgo de técnicas de otimização tornou-se necessário à medida que se desenvolvia o progresso em pesquisas industriais. A otimização consiste em maximizar ou minimizar variáveis de influência no processo, conduzindo a máximos ou a mínimos de funções, obedecendo às condições operacionais e aos limites da região experimental investigada.

Empregaram-se diversas técnicas de otimização (44,45,46,47) na solução de problemas ocorridos no desenvolvimento de processos químicos industriais. Dentre elas, a mais usada, dada a simplicidade no estabelecimento de regiões experimentais de respostas quase estacionárias, é o "método de ascensão mais rápida", apresentado em 1951, por BOX e WILSON (48).

Este método permite a investigação simultânea de todas as variáveis controladas no sistema experimental, visando ao aumento da eficiência das investigações. Esta técnica, conseqüentemente, estima a susceptibilidade da resposta do sistema para cada uma das variáveis e move-se em direção ao máximo aproveitamento, estimado simultaneamente ao longo de todos os níveis escolhidos para as variáveis do sistema. A susceptibilidade é determinada inicialmente pela inclinação de linhas retas obtidas por meio de programações fatoriais.

As programações fatoriais têm sido objeto de estudo para diversos estatísticos (46,47,48,49,50).

As programações fatoriais são empregadas na otimização de sistemas de multi-variáveis, sendo uma programação fatorial completa, aquela constituída por um conjunto de 2^n experiências, onde n é o número de variáveis independentes investigadas e o número 2 é o número de níveis de estudo dessas variáveis independentes. Para programações fatoriais de 2 ou 3 níveis nas variáveis estudadas, utilizam-se programações fatoriais padronizadas ortogonais, cujos níveis podem ser normalizados pelo uso da seguinte fórmula:

$$x_i = \frac{c_i - \text{base}}{\text{unidade}} \quad (3.6)$$

onde:

- x_i = é a variável normalizada
- c_i = a variável nas unidades ortogonais
- base = a média aritmética entre os valores dos níveis máximo e mínimo da variável em estudo
- unidade = a distância da base dos sistemas a qualquer um dos níveis máximo ou mínimo da variável investigada.

A partir dos resultados obtidos pelas programações fatoriais, procede-se a uma análise de variância ^(46,47) dos efeitos principais das variáveis e à análise das interações ocorridas entre elas ⁽⁴⁶⁾. Depois de feitas estas análises, procura-se a região de máximos do sistema empregando-se, para isso, o método de ascensão mais rápida ⁽⁴⁸⁾.

O método proposto por BOX e WILSON e desenvolvido por BOX e outros estatísticos visa maximizar ou minimizar uma função do tipo;

$$\eta = f(x_1, x_2, x_3) \quad (3.7)$$

onde:

η é a resposta do sistema e

x_1, x_2, x_3 , as variáveis do sistema a serem investigadas.

Esta função pode ser corretamente representada por um polinômio quadrático, como:

$$\eta = \beta_0 x_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.8)$$

onde:

β_i, β_{ii} e β_{ij} são os coeficientes constantes ou estimativas respectivamente, definidos pelas seguintes expressões:

$$\beta_i = \left[\frac{\delta \eta}{\delta x_i} \right]_{x_1 = x_2 = x_3 = 0} \quad (3.9)$$

$$\beta_{ii} = \left[\frac{1}{2} \frac{\delta^2 \eta}{\delta x_i^2} \right]_{x_1 = x_2 = x_3 = 0} \quad (3.10)$$

$$\beta_{ij} = \left[\frac{\delta^2 \eta}{\delta x_i \cdot \delta x_j} \right]_{x_1 = x_2 = x_3 = 0} \quad (3.11)$$

Para uma pequena região experimental pode-se perfeitamente representar a função (3.7) pelos termos de ordem inferior de uma expansão da série de TAYLOR (expressão 3.8).

Em programações ortogonais, os coeficientes que medem os efeitos principais (β_i) e as interações binárias (β_{ij}), determinados pelo "método dos quadrados mínimos" (47), podem ser calculados diretamente a partir dos dados experimentais, aplicando-se a seguinte fórmula:

$$\beta_j = \frac{\sum_i x_{ij} y_i}{\sum_i x_{ij}^2} \quad (3.12)$$

onde:

x_{ij} = são os valores assumidos pela variável x_i e
 y_i = o valor observado da variável real η do sistema.

Após o cálculo destes coeficientes, define-se a função de resposta na zona experimental. Em seguida, procede-se à busca do centro do sistema, região próxima a máximos e mínimos, derivando-se parcialmente as equações obtidas em relação às variáveis investigadas e igualando-se a zero as equações resultantes (48,51,52).

Em resumo este é o método de ascensão mais rápida desenvolvido por BOX e WILSON (48).

4. ABERTURA DO MINÉRIO DE ZIRCÔNIO

4.1. Considerações Gerais

O caldasito, por sua natureza mineralógica, é muito refratário e resistente aos tratamentos químicos convencionais. O processo de abertura do minério deve ser cuidadosamente analisado antes de ser empregado, pois representa uma fase de muita importância no processo, sob o ponto de vista econômico, dado o aumento dos custos de produção.

Os processos de decomposição de minérios zirconíferos foram largamente estudados por MARDEN e RICH (22) e mais recentemente por KROLL e SCHLECHTEN (26), classificando-se em processos de decomposição por via seca e úmida.

Na decomposição por via seca, o minério é reduzido por carbono em forno a arco (ZrC) (53) ou por cloração direta do minério em presença de carbono (ZrCl₄) (54). Esses processos podem ser devidamente empregados na decomposição de minérios de zircônio. O processo carbeto é desaconselhável no caso de minérios de zircônio uraníferos, pois, segundo experiências realizadas por MAY, HENDERSON e TEWS (55), foi observado que havia contaminação atmosférica pelo aparecimento elevado de partículas radioativas, ao se obter temperaturas superiores a 1000 °C, quando do aquecimento da mistura carvão-minério em um forno a arco.

Na decomposição por via úmida, o zircônio fica em solução no final da operação, podendo ser recuperado quer por cristalização de sais puros, quer por precipitação de hidróxido.

Os principais processos desenvolvidos na decomposição de minérios de zircônio são os seguintes: digestão com ácido sulfúrico concentrado (22,56,57), ácido nítrico (56,57), ácido fluorídrico (58) e fluoretos ácidos (59); fusões com bissulfatos (56,58,60), nitrato de potássio (22), carbonato de sódio (61,62), hidróxido de sódio (23,24,56,64,65,66,67,68,69) e hidróxido de sódio mais agentes auxiliares de fusão (56,70,71).

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das eficiências de alguns agentes químicos empregados na decomposição da zirkita (nome comercial do caldasito) (2), uma mistura natural de baddeleyita, zircão, zirkelita e contendo cerca de 80 a 85% em ZrO₂. Apesar dos resultados não terem sido obtidos especificamente em tratamentos do caldasito, podem certamente indicar o agente químico mais adequado dentre aqueles mais empregados (56,72) para a decomposição de minérios de zircônio.

Tabela 4.1. Eficiência de Alguns Agentes Químicos Usados
na Fusão da Zirkita

Agente de Fusão	Relação Agente/Minério	Tempo de Fusão	Porcentagem de Decomposição
Na_2CO_3	5 : 1	1 hora	50
KNO_3	1	líquido claro	
H_2SO_4 conc. 180 - 190 °C	10 : 1	digestão: 1/2 hora	15
H_2SO_4 conc. em ebulição	4 : 1	1/2 hora digestão até secura	80
HF conc.	10 : 1	aquecimento até secura (2 vezes)	70
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	10 : 1	1 hora líquido de fusão claro	60 (incompleta)
NaOH	3 : 1	20 minutos	100
Na_2O_2	1	fusão branda	
NaCl	10 : 1	1 hora líquido fundido claro	(incompleta)
Na_2CO_3	1 : 1	1 hora líquido	
NaOH	2	fundido claro	100
Na_2CO_3	4 : 1	necessidade de alta temperatura e fusão contínua	-
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	1		
NaF	5 : 1	1/2 hora	100

ROSSITER e SANDERS (23) efetuaram fusão alcalina em recipiente de ferro, usando uma relação NaOH/minério (massa/massa) igual à unidade. A mistura (minério+hidróxido de sódio) era agitada até cessar o borbulhamento e o aquecimento prolongado por 2 horas. A massa proveniente dessa fusão, tratada com água e depois com ácido clorídrico, era evaporada e seca. Após um novo tratamento com SO_2 e H_2SO_4 1N precipitava-se o sulfato básico de zircônio.

O tratamento do zircão extraído das areias da Flórida, EUA, por fusão com hidróxido de sódio foi estudado por BEYER, SPINK, WEST e WILHELM (24). O cadinho usado nesta fusão era feito de chapa de aço doce. As condições de operação eram 1 a 2 horas, 650 °C e 1,1 partes de NaOH/1 parte de zircão. Nesta região experimental obtiveram um rendimento de 90% na fusão. O zircônio era, finalmente, recuperado como cloreto de zirconila.

MAFFEI, PUCCI e FERREIRA (56) estudaram o tratamento do caldasito por fusão alcalina com hidróxido de sódio, a 800 °C e obtiveram recuperações de 60% em U_3O_8 . Observaram, ainda, que a presença de nitrato de sódio aumentava esta recuperação e que mediante a adição de cloreto de sódio ou fluoreto de sódio as recuperações eram cerca de 80% e 96% em U_3O_8 , respectivamente.

Sob a direção de STEPHENS (64), investigou-se o comportamento do zircão (40% ZrO_2) extraído das areias do Oregon, EUA, por fusão com hidróxido de sódio 50%. As condições empregadas no processo foram: relação NaOH/minério igual a 1,5 kg/kg e temperatura igual a 400 °C. Após o primeiro ataque a esta temperatura, a torta da fusão era sinterizada a 600 °C por 1 hora para completar a reação de fusão. Este processo permitia um ataque de 80% do zircão.

JAE e JUNG (65) coletaram amostras de zircão das areias de YONGSANPO, Coreia, extraíndo o zircônio por fusão alcalina com hidróxido de sódio. As condições otimizadas de decomposição deste zircão eram: partículas de minério inferiores a 250 malhas, relação NaOH/minério (massa/massa)=2, 650 ± 10 °C e 2 horas. O produto da fusão era tratado por ácidos inorgânicos.

Na marcha do processamento de concentrados de zircão (44 a 46 % ZrO_2) contendo 10% TiO_2 , obtidos das areias do mar Báltico, AKERMAN e SALAWA (66) empregaram fusão com hidróxido de sódio por 3 horas, a 900 °C e relação NaOH/concentrado=2 kg/kg; posteriormente, o produto da fusão alcalina era atacado com aci

do clorídrico concentrado. O óxido de zircônio obtido por intermédio deste processo possuía uma pureza de 80,9%.

A decomposição de minérios zirconíferos com baixo teor de silicato de sódio foi estudada por BLANTON (67). O processo resume-se em uma fusão com hidróxido de sódio, lixiviação do produto da fusão com água e decantação do sobrenadante para remover os compostos solúveis em água. A lixiviação e a decantação são repetidas por mais de uma vez. Após cada decantação e antes da polpa sofrer nova lavagem com água, o hidróxido de sódio é adicionado ao processo. Com esta técnica evita-se a formação de uma suspensão de zirconato de sódio na solução sobrenadante.

BERGSTRÖM LOURENÇO e SOUZA SANTOS (68) apresentaram uma sistemática de ataque alcalino para três minérios zirconíferos encontrados no Brasil: a areia zirconítica do Estado do Espírito Santo, o caldasito de Poços de Caldas e o arenito zirconífero de Águas da Prata. Neste ataque empregaram massas iguais de NaOH sólido e de cada um dos minérios citados, uma temperatura de 600 °C e um tempo variando de 1 a 8 horas. As solubilizações do zircônio nestes minérios foram de 89%, 96,4% e 96,2%, respectivamente para o caldasito, a areia zirconítica e o arenito zirconífero. Finalmente, o zircônio foi recuperado como cloreto de zirconilo.

HAINBERGER et alii (69) estudaram a preparação em bases comerciais de sais de zircônio a partir do caldasito. A decomposição foi realizada por uma fusão com hidróxido de sódio a 1000 °C durante 120 minutos, com 2 partes de NaOH/1 parte de caldasito. O rendimento da fusão foi superior a 99%. Na separação urânio-zircônio, em meio clorídrico, usaram uma mistura orgânica TBP/heptano 40% (v/v), sendo o urânio recuperado como cloreto de uranilo e o zircônio, obtido, após duas recristalizações, na forma de oxicloreto de zirconilo de alta pureza.

Analisando-se os resultados experimentais obtidos na decomposição de minérios de zircônio, nos trabalhos consultados, decidiu-se empregar uma fusão alcalina com hidróxido de sódio como linha principal na decomposição do caldasito. Acredita-se que um processo de decomposição aplicado satisfatoriamente para o zircão, poderá, provavelmente, ser empregado para o caldasito, único minério de alto teor em zircônio, além do zircão, encontrado em quantidades comerciais disponíveis no Brasil.

Qualquer um dos agentes químicos mencionados anteriormente, poderá ser

empregado na decomposição do caldasito. Entretanto, o hidróxido de sódio foi escolhido tendo em vista seu baixo ponto de fusão, a pronta disponibilidade no mercado nacional e por apresentar vantagens econômicas como as de não precisar de quantidades elevadas de energia elétrica e altas temperaturas, dando uma certa mobilidade na questão da localização da planta piloto para o processamento do minério.

O processo de abertura do caldasito é feito em três etapas:

- a) Fusão alcalina com hidróxido de sódio
- b) Lixiviação com água
- c) Lixiviação com ácido mineral (H_2SO_4 , HNO_3 ou HCl)

4.2. Fusão Alcalina com Hidróxido de Sódio

Nas fusões com hidróxido de sódio mantiveram-se constantes a massa do minério (50 g) e a granulometria do minério (70 - 325 malhas U.S. Sieve). As variáveis de otimização estudadas neste trabalho foram o tempo de fusão, a temperatura de fusão e a relação NaOH/minério (massa/massa).

Descrição dos Equipamentos: Todas as fusões com hidróxido de sódio foram realizadas em forno com temperatura controlada. Usou-se, nas fusões, um cadinho de grafita com uma capacidade de 200 ml e com as dimensões de 80 mm de diâmetro interno por 50 mm de altura.

Materiais: O minério de zircônio usado nas fusões foi o caldasito (mistura de ZrO_2 e $ZrSiO_4$), contendo em média 61,2% ZrO_2 e 0,3% U_3O_8 (Tabela 2.1), obtido nos campos de mineração da Comissão Nacional de Energia Nuclear, no planalto de Poços de Caldas. Uma análise típica da granulometria do caldasito está apresentada na Tabela 4.2. Na Tabela 4.3 encontram-se as densidades do caldasito usado no processo.

O minério recebido da Administração da Produção da Monazita, para tratamento, consistindo em um pó na faixa granulométrica dada pela Tabela 4.3, não sofreu qualquer ensaio prévio antes das fusões alcalinas com hidróxido de sódio.

Usou-se, nas fusões, hidróxido de sódio (99%) em pastilhas; contudo, após a primeira série de experiências verificou-se que seria mais econômico usar uma matéria prima mais barata. Assim, observou-se que o hidróxido de sódio em escamas (76%) (93% NaOH equivalente) poderia substituir perfeitamente o hidróxi

Tabela 4.2. Análise Granulométrica do Caldasito Usado

Fração Granulométrica USA - Standard ASTM E-11-51 (malhas)	Diâmetro Interno das Malhas (mm)	Massa de Caldasito (g)	Porcentagem (%)
+ 70	0,210	5,6	2,82
- 70 + 100	0,210 - 0,144	94,0	47,43
- 100 + 200	0,144 - 0,074	76,0	38,35
- 200 + 325	0,074 - 0,044	20,1	10,14
- 325	0,044	2,5	1,26
		198,2	100,00

Obs: Os números da primeira coluna, com sinal negativo, estão a indicar o material usado passou pela peneira correspondente ao número. Os com sinal positivo indicam que o material ficou retido. Na segunda coluna os valores já se encontram convertidos segundo o Manual do Engenheiro Químico, editado por John Perry (73).

Tabela 4.3 . Densidades do Caldasito Usado

Densidade sôlta	: 1,76 g/cm ³
Densidade batida	: 2,37 g/cm ³
Densidade limite	: 2,74 g/cm ³

Obs: Como é de se prever estas densidades são bem diversas das densidades apresentadas pelo material no estado bruto.

do de sódio em pastilhas, sem contudo diminuir o rendimento da fusão alcalina.

Usou-se a água comum para facilitar a remoção do produto da fusão do interior do cadinho de grafita.

Procedimento Experimental: Os sólidos foram distribuídos em camadas no interior do cadinho de grafita, o minério sendo colocado sobre as pastilhas de hidróxido de sódio. Pretendia-se obter, com esta técnica, a formação de uma pasta. Como a reação de fusão era entre um sólido e um líquido, pois o hidróxido de sódio funde a 318 °C ⁽⁷⁴⁾, temperatura inferior à da reação, e a mistura silicato-óxido de zircônio (caldasito), a 2000 °C ⁽⁷⁵⁾, não houve a necessidade de agitar os reagentes.

O forno era pré-aquecido à temperatura de fusão desejada, o cadinho de grafita sendo introduzido vagarosamente no seu interior a fim de evitar o borbulhamento da pasta formada pelo aquecimento. O tempo de alimentação do cadinho no interior do forno foi de 10 a 15 minutos, aproximadamente. A temperatura de fusão diminuía cerca de 200 °C, dada a esta alimentação, retornando em seguida à temperatura de reação. A fusão iniciava-se nas bordas do cadinho e caminhava em direção ao centro. A reação era de natureza turbulenta e à medida que o tempo passava, a reação tornava-se menos turbulenta. Nesta etapa, a pasta tornava-se viscosa e de cor cinza escura, borbulhando suavemente, sem haver o problema de transbordar o cadinho de grafita. Com o aumento da viscosidade da pasta, o leito de reação crescia, formando uma superfície côncava. O produto final da fusão com hidróxido de sódio, cujo aspecto mudara para convexo, como resultado da temperatura da reação e da porosidade do material formado, era dificilmente removido do interior do cadinho após ter esfriado. Esse produto final era quebrado em pedaços e quando submetido a uma pressão suave transformava-se em grãos. Comporta-se como uma substância fortemente cáustica e libera calor ao entrar em contacto com água; como o hidróxido de sódio, era higroscópico e em contacto com o ar tornava-se úmido e pegajoso. A adição de água desintegrava completamente o material a sua forma mais fina. A parte do produto da fusão com o hidróxido de sódio solúvel em água é formada por silicatos de sódio e excesso de hidróxido de sódio; a parte insolúvel constitui-se de zirconatos de sódio, sílico-zirconatos e minério não atacado pela fusão. A parte insolúvel da torta, lavada com água e seca, era tratada com ácido sulfúrico concentrado para solubilizar os valores de zircônio contidos na torta. Cabe salientar que o ácido sulfúrico concentrado somente foi usado para o estabelecimento das condições ótimas da fusão alcalina do caldasito. Após otimizada essa fase de processo, o zircônio foi recuperado com ácido nítrico para que fôsse possível o emprêgo da técnica de extração líquido-

líquido, usando uma mistura orgânica do tipo TBP-varsol.

Dados e Resultados Experimentais: Na determinação das condições otimizadas da abertura do caldasito por fusão alcalina com hidróxido de sódio utilizou-se uma programação fatorial completa com 8 experiências em 2 níveis das seguintes variáveis:

$$\begin{aligned}x_1 &= \text{tempo de fusão} \\x_2 &= \text{temperatura de fusão} \\x_3 &= \text{relação NaOH/minério}\end{aligned}$$

A variável de resposta do sistema proposto é a percentagem de solubilização de zircônio e de urânio em ácido sulfúrico.

A programação fatorial e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5 e os níveis das variáveis investigadas na Tabela 4.4. A normalização foi feita pela relação 3.6, a seguir:

$$x_1 = \frac{t - 1,5}{0,5} \quad (4.1)$$

$$x_2 = \frac{t^o - 500}{100} \quad (4.2)$$

$$x_3 = \frac{r - 1,5}{0,5} \quad (4.3)$$

Encontram-se, na Tabela 4.6, os dados iniciais das variáveis estudadas e os resultados da programação fatorial completa obtidos para a solubilização percentual observada dos teores de zircônio no caldasito.

Observando-se os resultados da Tabela 4.6, nota-se que as experiências nºs 4 e 8 forneceram os maiores valores para a variável de resposta, indicando as combinações dos níveis mais altos de temperatura de fusão e relação NaOH/minério e mostrando a importância destas duas variáveis na região experimental investigada. Os resultados do estudo do efeito das interações binárias entre as três variáveis do processo encontram-se nos Quadros 1, 2 e 3, respectivamente. Analisando-se esses Quadros de interações binárias, verifica-se que sua variação é na mesma direção, portanto seu efeito é desprezível na região experimental estudada.

Tabela 4.4. Níveis dos Fatores da Programação Fatorial

Fator	Nível		Base	Unidade
	-	+		
t tempo de fusão, h	1	2	1,5	0,5
t ^o temperatura de fusão, °C	400	600	500	100
r relação NaOH/minério, g/g	1	2	1,5	0,5

Tabela 4.5. Programação Fatorial e Resultados

Experiências	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	-1	-1	-1	25,7
2	-1	-1	+1	27,5
3	-1	+1	-1	67,8
4	-1	+1	+1	70,3
5	+1	-1	-1	31,9
6	+1	-1	+1	35,0
7	+1	+1	-1	62,5
8	+1	+1	+1	75,0

Tabela 4.6. Dados e Resultados Experimentais da Programação Fatorial Referentes à Abertura do Caldasito.

Experiência	Tempo de Fusão	Temperatura de Fusão	Relação NaOH/Minério	Acidez Livre do H_2SO_4 Final	Consumo de Ácido Sulfúrico	Concentração Final de $(Zr,Hf)O_2$ no Filtrado da Lixiviação com H_2SO_4	Solubilização do Zircônio do Caldasito
Nº	(h)	(°C)	(g/g)	(N)	(kg H_2SO_4 /t min.)	(g/l)	(%)
1	1	400	1	5,90	636,0	15,40	25,7
2	1	400	2	6,10	538,0	16,50	27,5
3	1	600	1	5,40	882,0	40,70	67,5
4	1	600	2	5,50	832,5	42,20	70,3
5	2	400	1	5,95	612,5	19,15	31,9
6	2	400	2	6,05	563,5	21,00	35,0
7	2	600	1	5,20	980,0	37,50	62,5
8	2	600	2	2,60	980,0	22,50	75,0

Nos três casos o sentido é de aumentar as bases das variáveis. O Quadro 3 indica haver uma fraca interação entre x_2 e x_3 .

Quadro 1. Interação entre o Tempo e a Temperatura de Fusão

x_1	x_2	
	-1	+1
-1	26,6	68,6
+1	33,5	68,8

Quadro 2. Interação entre o Tempo de Fusão e a Relação NaOH/Minério

x_1	x_3	
	-1	+1
-1	46,8	48,9
+1	47,2	55,0

Quadro 3. Interação entre a Temperatura de Fusão e a Relação NaOH/Minério

x_2	x_3	
	-1	+1
-1	28,8	31,3
+1	65,2	72,7

Como se esperava que não houvessem efeitos importantes de segunda ordem, o polinômio quadrático, representado pela expressão 3.8, pode-se assumir uma correlação linear entre as variáveis independentes e a variável de resposta do sistema, da seguinte forma:

$$\eta = \beta_0 x_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i \quad (4.4)$$

Neste estudo usou-se uma programação ortogonal; portanto, os coeficientes β_i , ou estimativas b_i , determinados pelo método dos quadrados mínimos ⁽⁴⁷⁾ podem ser calculados pela expressão 3.12 e os resultados foram os seguintes:

Coefficientes do Polinômio 4.4.

b_0	$(\beta_0 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33})$	=	49,46 ± 1,7
b_1	(β_1)	=	1,64 ± 1,7
b_2	(β_2)	=	19,44 ± 1,7
b_3	(β_3)	=	2,49 ± 1,7
b_{12}	(β_{12})	=	1,79 ± 1,7
b_{13}	(β_{13})	=	1,41 ± 1,7
b_{23}	(β_{23})	=	1,26 ± 1,7
b_{123}	$(\beta_{123}) = 0$	=	1,71

A expansão do polinômio 4.4 para duas variáveis é a seguinte:

$$\eta = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 \quad (4.5)$$

$$\eta = 49,46 + 1,64 x_1 + 19,44 x_2 + 2,49 x_3 \quad (4.6)$$

O coeficiente b_0 representa a resposta η no centro da zona experimental onde $x_1 = x_2 = x_3$ e x_0 é uma variável de valor unitário. Observa-se que o aumento das variáveis não dependentes favorece o processo de abertura do caldasito, pois, todos os coeficientes apresentam sinais positivos. O maior aumento encontra-se ao longo de x_2 , indicando ser a temperatura de fusão a variável mais importante do processo. O desvio padrão das estimativas foi calculado por uma medida independente da variância do erro experimental, $s^2 = 25$, e pela equação 4.7:

$$v(b_j) = \frac{s^2}{\sum x_{ij}^2} \quad (4.7)$$

O caminho de ascensão para a resposta do sistema, dado na Tabela 4.7, foi calculado usando-se a equação 4.6, para intervalos de 50 °C na variável x_2 . Os resultados foram satisfatórios, mostrando nitidamente o aparecimento de um máximo na função η na zona experimental definida pelo ponto:

$$\begin{aligned} c_1 &= 1,52 \pm 0,1 \text{ horas} \\ c_2 &= 805 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C} \\ c_3 &= 1,7 \text{ g/g} \end{aligned}$$

Neste ponto experimental resultaram solubilizações superiores a 97% em ZrO_2 . Para melhor definir a região otimizada foram feitas experiências em torno do ponto anteriormente definido. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.8. Na Tabela 4.9, encontram-se a relação das massas de caldasito, o hidróxido de sódio, o resíduo da fusão com hidróxido de sódio, após uma digestão com ácido sulfúrico e as solubilizações de zircônio obtidas nestes resíduos de caldasito. Traçaram-se gráficos com os resultados da Tabela 4.8 para a solubilização do zircônio em função das variáveis independentes: tempo de fusão e relação $\text{NaOH}/\text{minério}$, representados pelas Figuras 5 e 6, respectivamente. O efeito da variável de maior influência no processo de abertura do minério, a temperatura de fusão, pode ser analisada na Figura 7.

Pelos resultados apresentados por meio da técnica desenvolvida por BOX e WILSON⁽⁴⁸⁾, conclui-se que a decomposição do caldasito é superior a 97% e a temperatura de fusão é a variável mais importante do processo.

4.3. Lixiviação com Água

Após a fusão alcalina com hidróxido de sódio, procede-se à lixiviação com água para eliminar os silicatos solúveis e o excesso de hidróxido de sódio do produto resultante da fusão do caldasito.

As razões mais importantes para o tratamento da massa fundida do minério com água são as seguintes:

1. menor consumo de ácido na formação de sais de zircônio;
2. redução dos custos operacionais no tratamento desta massa fundida com ácido; e
3. evitar a retenção dos silicatos solúveis, que contribuem na formação de ácido silícico e sílica gelatinosa, na solução ácida dos sais de zircônio.

Tabela 4.7. Cálculo do Caminho de Ascensão mais Rápida da Programação Fatorial Completa

	c ₁ (h)	c ₂ (°C)	c ₃ (g/g)	Solubilizações	
				Teórica (%)	Prática (%)
base	1,5	500	1,5		
unidade	0,5	100	0,5		
inclinação b	+1,64	+19,44	+2,49		
unidade X b	0,82	1944	1,245		
variação de 50 °C em x ₂	0,02	50	0,03		
	1,50	500	1,50	49,5	-
	1,52	550	1,53	59,4	-
	1,54	600	1,56	69,3	-
	1,56	650	1,59	79,3	79,2
	1,58	700	1,62	89,2	84,0
	1,60	750	1,65	99,1	-
	1,62	800	1,68	109,1	97,2
	1,64	850	1,71	119,0	88,2
	1,66	900	1,74	-	-
	1,68	950	1,77	-	-

Tabela 4.8. Dados e Resultados Experimentais na Região Otimizada

Experiência	Tempo de Fusão	Temperatura de Fusão	Relação NaOH/Minério	Acidez Livre Final	Consumo de Ácido Sulfúrico	Concentração Final de $(Zr,Hf)O_2$ no Filtrado da Lixiviação com H_2SO_4	Solubilização do Zircônio no Caldasito
Nº	(h)	(°C)	(g/g)	H_2SO_4 (N)	(kg H_2SO_4 /t min.)	(g/l)	(%)
9	1,56	650	1,59	2,70	882	23,77	79,2
10	1,58	700	1,62	2,80	784	25,19	84,0
11	1,62	300	1,68	2,20	1372	29,16	97,2
12	1,64	850	1,71	2,45	1079	26,45	88,2
13	1,62	300	0,80	2,50	1078	18,47	61,6
14	1,62	800	1,25	2,35	1225	27,43	91,4
15	1,20	800	1,68	2,40	1176	28,00	93,3
16	2,00	300	1,68	3,00	578	26,67	88,9

Tabela 4.9. Relação das Massas Usadas nas Experiências de Abertura do Minério

Experiência	Massa do Caldasito	Massa de NaOH	Massa Final de Resíduo da Fusão com NaOH Após a Digestão	Solubilização de ZrO_2 no Caldasito
Nº	(g)	(g)	(g)	(%)
1	50	50,0	45,0	25,7
2	50	100,0	48,0	27,5
3	50	50,0	34,0	67,5
4	50	100,0	35,0	70,3
5	50	50,0	29,5	31,9
6	50	100,0	35,0	35,0
7	50	50,0	20,0	62,5
8	50	100,0	15,0	75,0
9	50	79,5	14,0	79,2
10	50	81,0	12,5	84,0
11	50	84,0	8,0	97,2
12	50	85,5	26,0	88,2
13	50	40,0	32,5	61,6
14	50	62,5	12,8	91,4
15	50	84,0	9,8	93,3
16	50	84,0	13,2	88,9

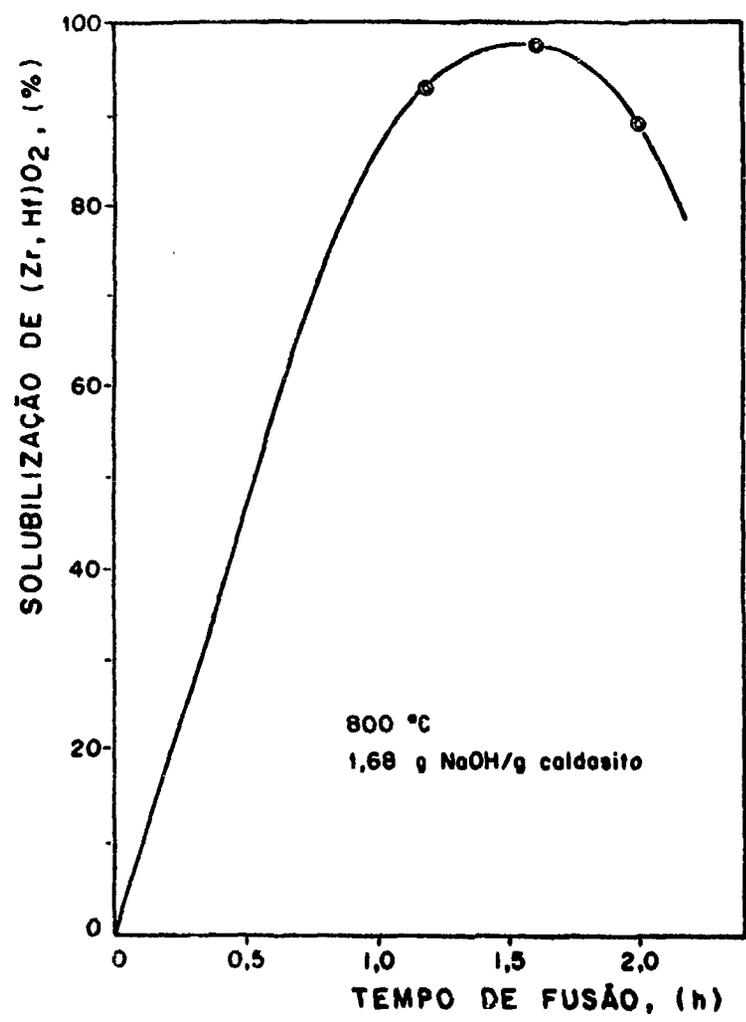


FIGURA 5 - Influência do tempo de fusão com hidróxido de sódio sobre a solubilização do zircônio no caldasito, em condições otimizadas.

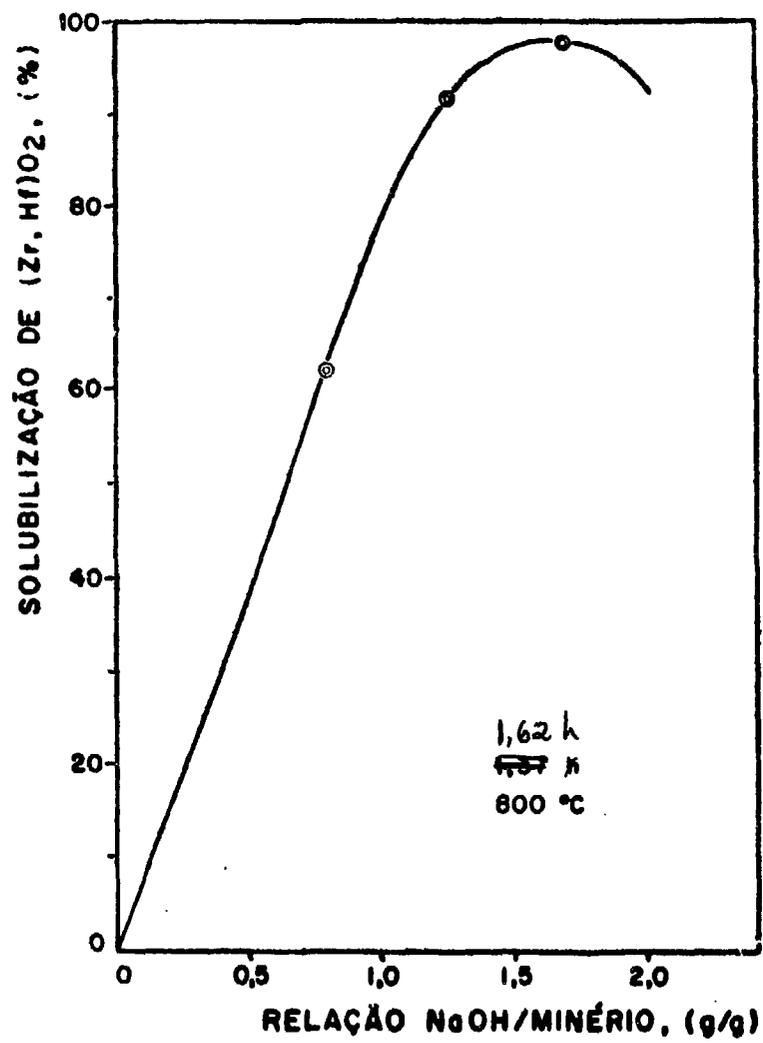


FIGURA 6 - Efeito da relação NaOH/minério sobre a solubilização do zircônio no caldasito em condições otimizadas da fusão com hidróxido de sódio.

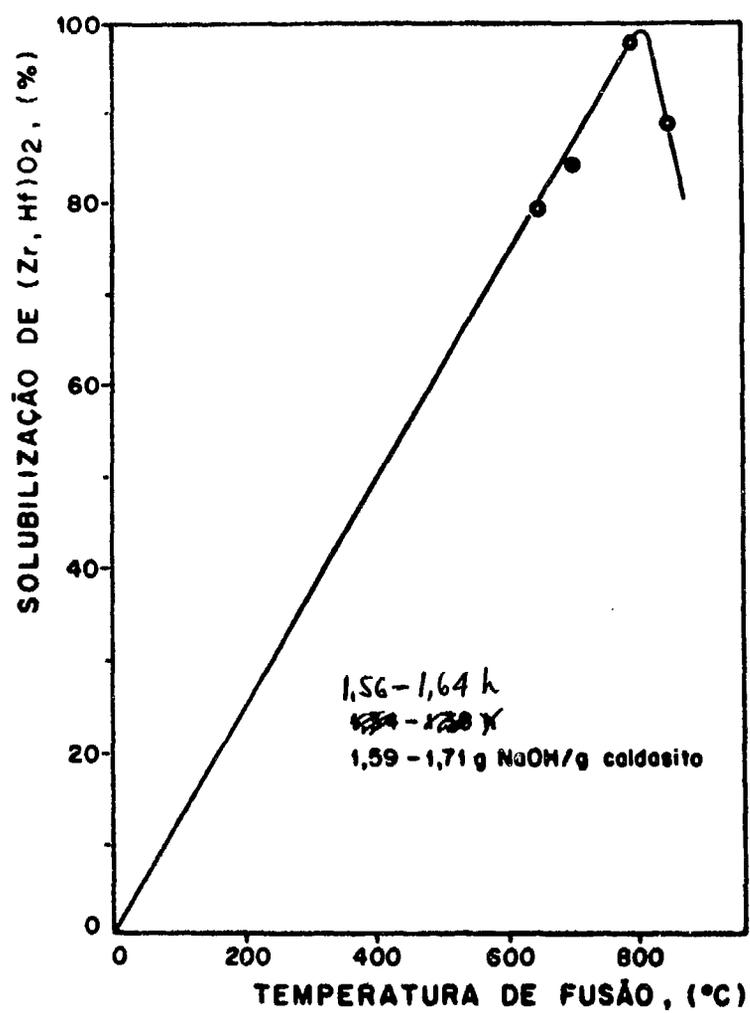


FIGURA 7 - Efeito da temperatura de fusão sobre a solubilização do zircônio no caldasito em condições otimizadas de fusão com hidróxido de sódio.

nio. A sílica gelatinosa ocasiona sérios problemas durante a filtração e interfere em outros tratamentos subsequentes ao da lixiviação com água.

Parte da sílica é insolúvel em água e não é removida por essa lixiviação com água. Esta sílica insolúvel é aparentemente formada dada a existência de um sal duplo de zircônio, provavelmente, silicato duplo de zircônio e sódio, $\text{Na}_2\text{SiZrO}_5$, que é formado durante a reação de decomposição por hidróxido de sódio do caldasito. Domesmo modo que o zirconato de sódio, Na_2ZrO_3 , o silicato duplo de sódio e zircônio não é solúvel em água, mas é prontamente dissolvido por ácidos minerais concentrados, produzindo um sal de zirconilo, sal de sódio e ácido silícico, respectivamente. Por aquecimento o ácido silícico é desidratado formando uma suspensão coloidal de sílica gel, difícilmente removida por filtração. A análise das soluções de zircônio obtidas apresentou um teor cêrca de 12% de SiO_2 sôbre o ZrO_2 presente.

As lixiviações com água foram feitas em reatores de vidro com capacidade para 500 ml, com 80 mm de diâmetro interno e 120 mm de altura. Manteve-se a massa fundida em suspensão, na solução de lixiviação, por meio de agitadores de aço inoxidável, acionados por motores elétricos. A temperatura das lixiviações era mantida constante a ± 1 °C do valor desejado, por meio de um controle termotático de óleo. A Figura 8 ilustra a montagem do equipamento experimental usado nas lixiviações com água e ácido.

O resfriamento da massa fundida era brusco, feito pela adição de água fria à massa resultante da fusão; a seguir, essa massa era moída e lixiviada com água quente em um reator de vidro. Observou-se que o material, sob agitação, de sintegrava-se rapidamente em pequenas partículas de cêrca de 70 malhas e liberava calor ao tomar contacto com a água de lixiviação. Terminada a lixiviação, a polpa era filtrada em um Büchner de 120 mm de diâmetro interno e lavada com água até a completa eliminação dos silicatos solúveis e do excesso de hidróxido de sódio.

Em experiências exploratórias, verificou-se que o tempo de lixiviação tinha pouca influência no processo e a temperatura de lixiviação, certa importância. Nas lixiviações feitas em temperatura ambiente, o consumo de água era maior do que o das lixiviações a quente.

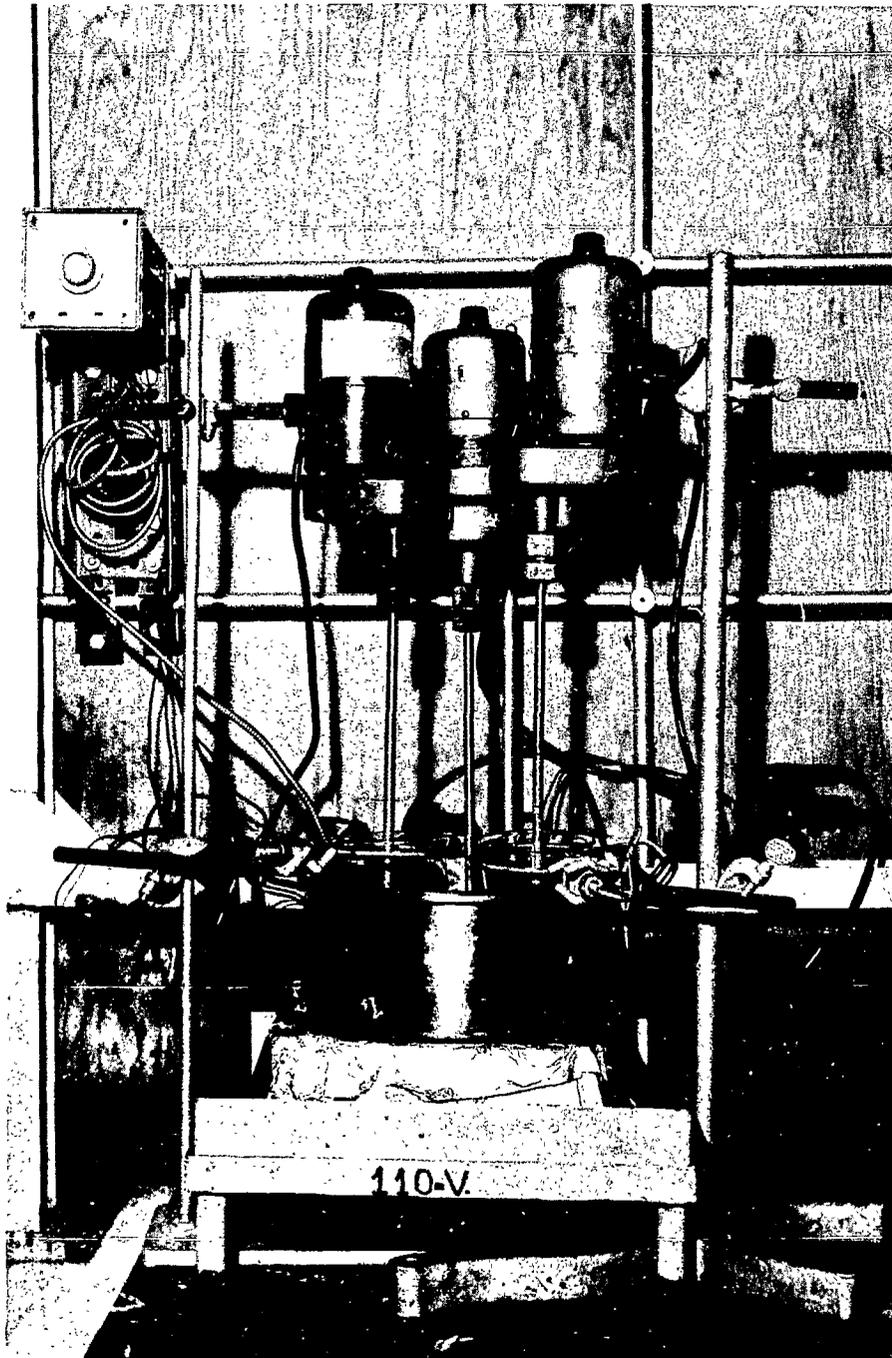


FIGURA 8 - Fotografia do equipamento utilizado nas lixiviações com água e com ácido nítrico.

As condições experimentais usadas nas lixiviações com água foram as seguintes:

- tempo de lixiviação: 1 hora
- temperatura de lixiviação: 70 a 90 °C
- relação líquido/sólido: 2/1 ml água/g massa fundida

Nestas condições se eliminavam 50% da massa total do produto resultante da fusão com hidróxido de sódio. O filtrado da lixiviação com água continha 45 a 50% de SiO_2 sobre o total de sílica no minério. Nesta fase do processo podem-se recuperar 70% de hidróxido de sódio usado na fusão do caldasito, aproximadamente.

4.4. Lixiviação com Ácido Nítrico

A solubilização do zircônio contido na massa fundida resultante de uma fusão alcalina pode ser feita por diversos processos, usando-se ácidos minerais.

PATEL (76) investigou a recuperação de ZrO_2 de soluções sulfúricas na forma de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ que sob aquecimento é completamente hidrolisado. As concentrações otimizadas de magnésio e ácido sulfúrico são discutidas neste estudo. O método permite uma recuperação de 92% ZrO_2 .

KORACH (77) desenvolveu um processo de separação de ZrO_2 - SiO_2 em minérios de zircônio. O método trata inicialmente da reação do zircão com um hidróxido ou carbonato alcalino, para converter a sílica em silicato alcalino. O silicato é extraído com água e o resíduo, dissolvido com ácido sulfúrico, deixa uma solução contendo de 10 a 45% de ácido sulfúrico livre em peso. Esta solução é aquecida a 50 °C aproximadamente, para precipitar a sílica restante.

JAE e KI (78) estudaram as condições de decomposição da massa fundida proveniente da fusão alcalina, com ácido, no processo de produção de zircônio. Concluíram que 15 ml de ácido sulfúrico ou 50 a 70 ml de ácido clorídrico eram suficientes para dissolver 10 g da massa fundida. No final do processo obtiveram cristais de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

O processo empregado por KLIMASZEWSKI (79) visava à produção de óxido de zircônio a partir de soluções de nitrato de zirconilo. A solução era concentrada em um evaporador para precipitar o nitrato de zirconilo. A massa resultan

te era filtrada, a água mãe de precipitação reciclada no evaporador e o nitrato de zirconilo calcinado a óxido de zircônio. Os óxidos de nitrogênio eram removidos pelo sistema de exaustão do forno e enviados para uma torre de lavagem onde se dava a recuperação do ácido nítrico.

Comparando-se os resultados obtidos pelos autores citados (76,77,78,79) verificou-se que a solubilização do zircônio com ácido sulfúrico envolvia um tratamento muito particular que era a precipitação do sulfato básico de zircônio, cujas condições de precipitação já tinham sido estudadas por diversos pesquisadores (80,81,82,83). Este processo apresentava dificuldades posteriores que aumentariam o custo final do óxido de zircônio obtido. O uso de ácido clorídrico na solubilização do zircônio é grande, porém, apresenta certas dificuldades durante a cristalização dos sais de zircônio (22,69,84). Resolveu-se, assim, investigar o comportamento do zircônio frente ao ácido nítrico; conforme será discutido mais adiante, as fases posteriores à lixiviação ácida não aumentam os custos de produção do óxido de zircônio. Esta afirmação poderá ser analisada nos balanços material e econômico apresentados no Capítulo 8 deste trabalho.

Experimental: A polpa proveniente da fusão com hidróxido de sódio, lavada com água e seca, é constituída principalmente de silicatos de sódio, zirconato de sódio, um pouco de silicato duplo de zircônio e sódio, minério não atacado e hidróxido de sódio. O zircônio está quase todo na forma de zirconato de sódio e o urânio, como uranato de sódio.

No estudo das condições otimizadas da lixiviação dessa polpa com ácido nítrico mantiveram-se constantes o peso da polpa (20 g) e a granulometria (-100 + 140 malhas - U.S. Sieve). As variáveis de otimização investigadas foram: o tempo e a temperatura de lixiviação e a concentração inicial de ácido nítrico.

Os equipamentos usados nas lixiviações com água e ácido nítrico eram os mesmos. Sua descrição já foi vista no item referente à lixiviação com água (Vide item 4.3 pág. 43). A Figura 8 mostra a montagem desse equipamento. Nas lixiviações com esse ácido usaram-se diluições ; , conforme a concentração desejada em cada experiência. Nas lavagens da polpa desta lixiviação com ácido usou-se água comum.

A polpa, depois de seca a 110 °C, era transferida para um reator de vidro, onde se realizavam as lixiviações ácidas; sendo ela adicionada lentamente, sob agitação, ao ácido nítrico pré-aquecido a 90 °C, de modo a manter sempre uma

relação líquido/sólido superior à unidade. Este procedimento de alimentação da polpa visava à obtenção de maior solubilização de zircônio. Após a digestão nítrica, a lixívia era filtrada e lavada com água quente (~ 70 °C). O resíduo da filtração da digestão nítrica, contendo principalmente silicatos insolúveis e minério inatacado, era reciclado, de modo a sofrer uma nova fusão alcalina com hidróxido de sódio. Em certas experiências adicionaram-se agentes aglutinantes de sílica (SiO₂), durante a filtração, como gelatina e celite 545, visando à precipitação da sílica coloidal da solução de zircônio e facilitando sobremaneira a filtração desta solução.

Os dados e os resultados experimentais da lixiviação com ácido nítrico estão na Tabela 4.10. A partir destes resultados construíram-se gráficos, para que os efeitos das variáveis, do tempo de lixiviação e da concentração de ácido nítrico sobre a solubilização de zircônio pudessem ser melhor analisados. Nestas experiências, a temperatura de lixiviação foi mantida quase constante porque sabia-se, pelas experiências exploratórias, que em temperaturas inferiores a 80 - 90 °C a solubilização de zircônio era pequena e o tempo necessário, muito longo. A Figura 9 mostra uma correlação entre o tempo de lixiviação e a solubilização de zircônio e o consumo de ácido nítrico no processo. Nesta Figura observa-se a ocorrência de um máximo na solubilização do zircônio para o tempo de lixiviação de 2 horas. A influência da concentração do ácido nítrico na lixiviação ácida é dada na Figura 10. A Figura 11 indica a relação de consumo de ácido nítrico e a solubilização de zircônio na massa fundida, lavada, proveniente da fusão do caldasito com hidróxido de sódio.

No ponto otimizado da lixiviação com ácido nítrico abaixo:

tempo de lixiviação: 2 horas

temperatura de lixiviação: 90 °C

concentração de ácido nítrico: 10 M

obtiveram-se solubilizações de zircônio e de urânio superiores a 80%

Tabela 4.10. Dados e Resultados Experimentais Referentes à Lixiviação com Ácido Nítrico da Massa da Fusão Alcalina do Caldasito.

Experiência	Tempo de Lixiviação	Temperatura de Lixiviação	Concentração Inicial de HNO ₃	pH Final	Acidez Livre Final	Concentração Final de (Zr,Hf)O ₂	Solubilização de (Zr,Hf)O ₂	Consumo de HNO ₃	Observações
Nº	(h)	(°C)	(g/l)		(N)	(g/l)	(%)	(kg/t m.t.)	
N-1	3	80	5	1,60	0,18	11,10	46,25	977	
N-2	3	90	8	1,30	0,41	14,41	60,00	1286	
N-3	3	95	10	1,15	0,52	18,44	76,83	2331	
N-4	2	90	10	-	0,83	19,48	80,83	1843	6% Celite-545
N-5	1	90	10	-	0,91	18,70	77,92	1717	Gelatina
N-6	0,5	90	10	-	1,15	15,80	72,00	1460	

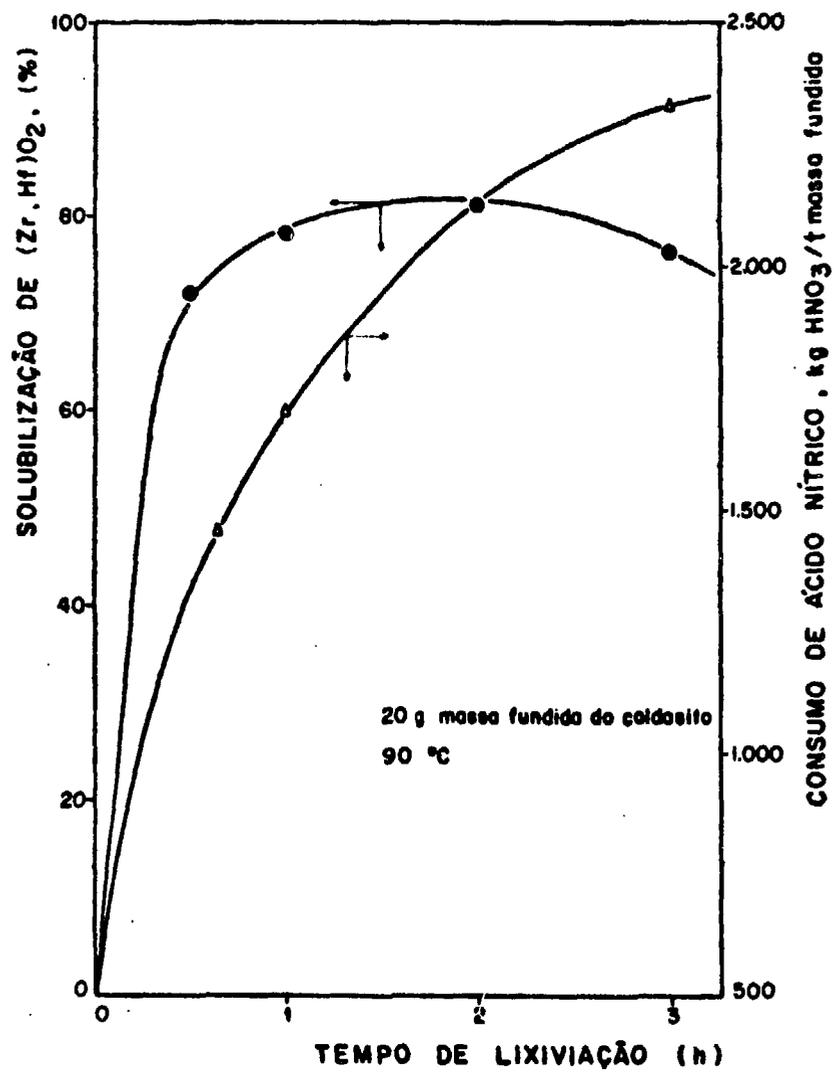


FIGURA 9 - Importância do tempo de lixiviação na solubilização do zircônio no produto da fusão com hidróxido de sódio e no consumo de ácido nítrico no processo.

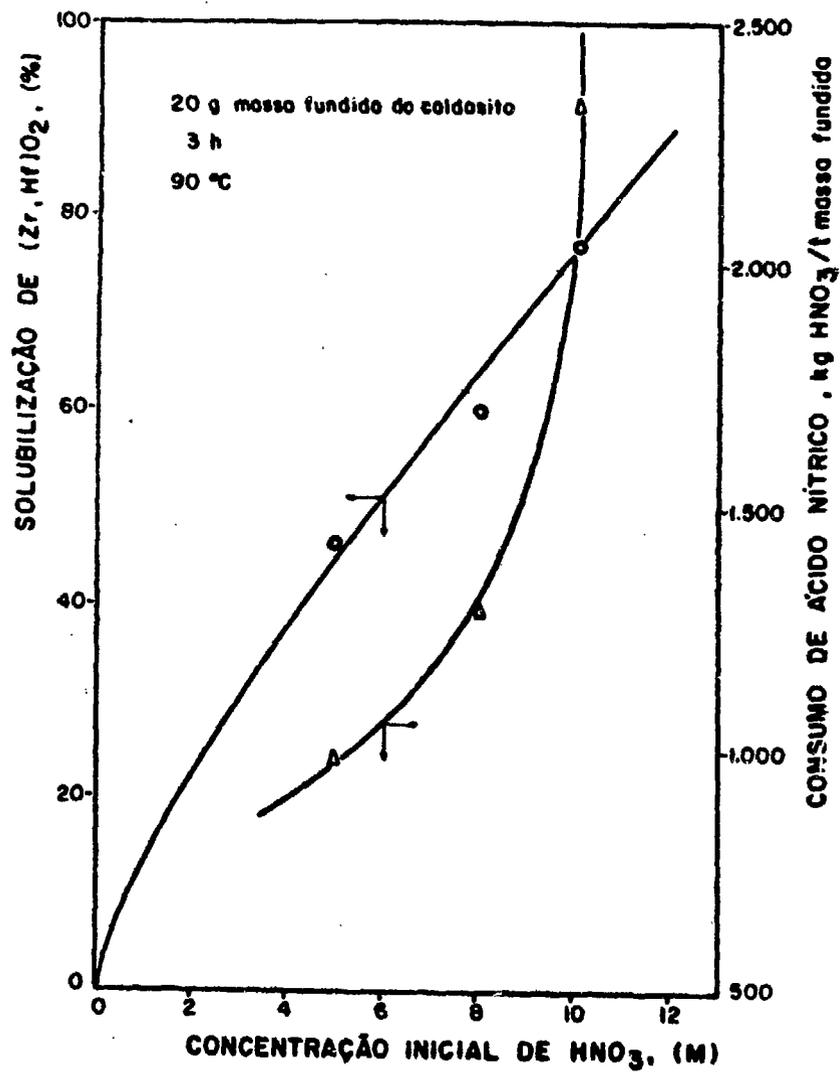


FIGURA 10 - Solubilização do zircônio na massa fundida do caldasito e o consumo de ácido nítrico em função da concentração inicial do ácido.

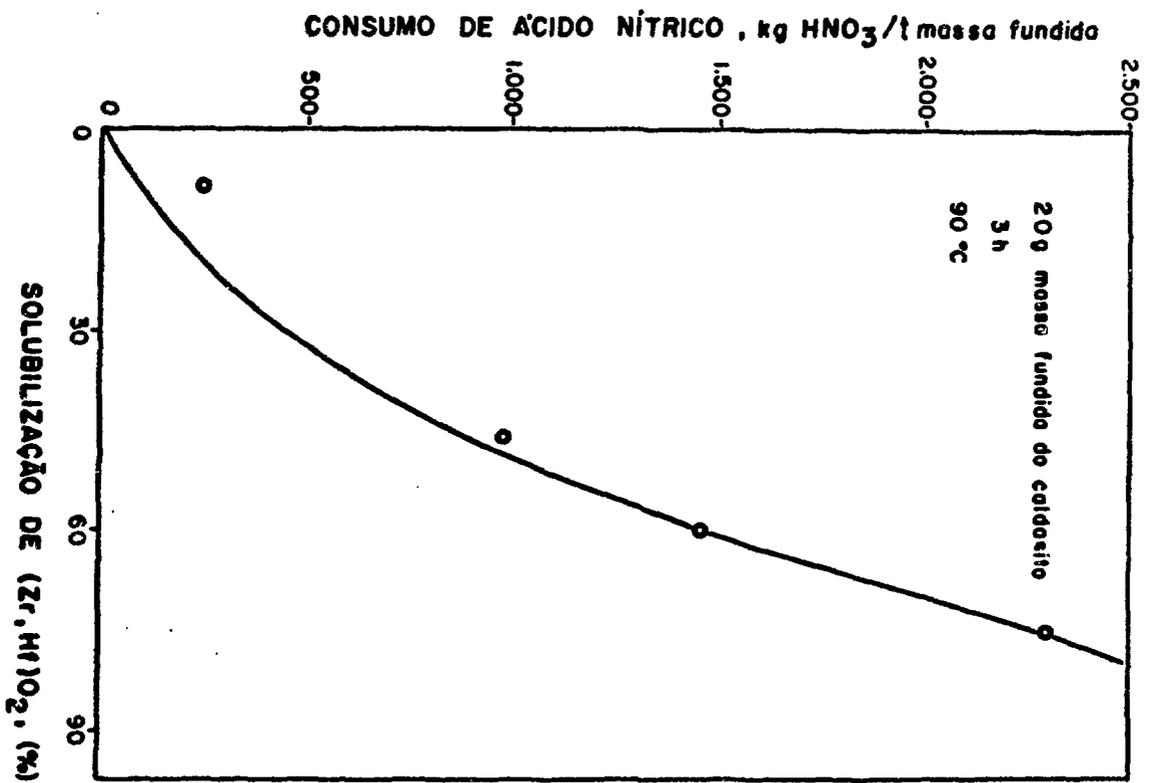


FIGURA 11 - Consumo de ácido nítrico em função da solubilização do zircônio na massa resultante da fusão alcalina do calcário.

De uma análise química desta solução resultaram:

Tabela 4.11. Análise Química da Solução de Nitrato de Zircônio Obtida na Lixiviação com Ácido Nítrico

Constituinte	Concentração
ZrO ₂	19,5 g/l
U	0,17 g/l
Fe	0,19 g/l
Si	1,7 g/l
Acidez livre	0,83 M

Apresenta-se na Figura 12 o fluxograma da fase de abertura do caldasito.

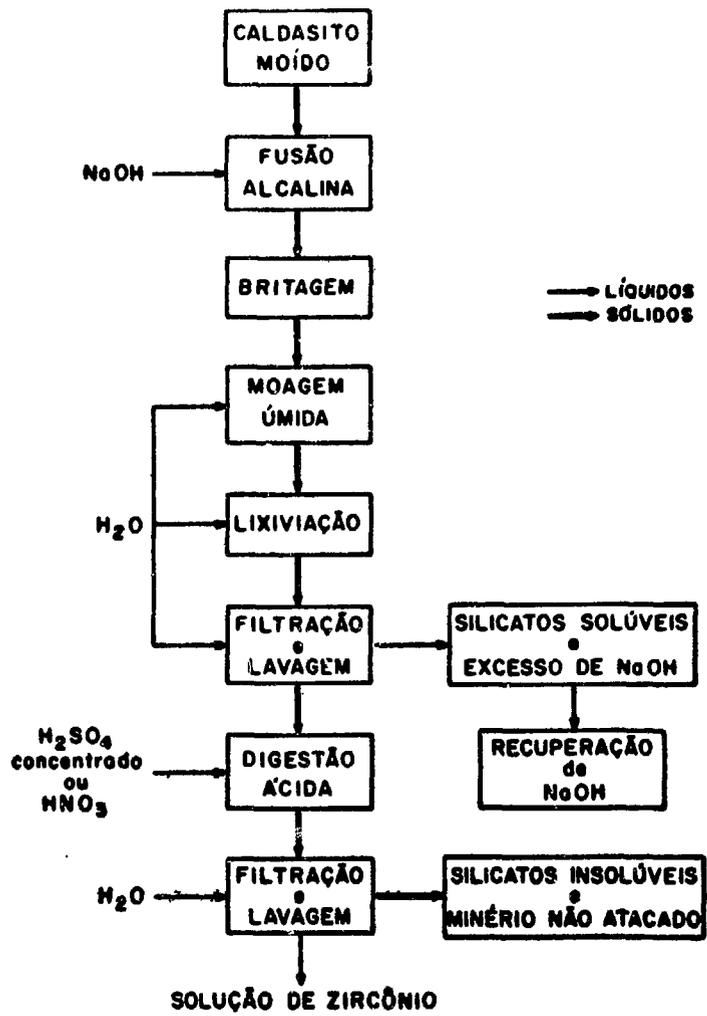


FIGURA 12 - Fluxograma do processo de abertura do caldasito do planalto de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil.

5. EXTRAÇÃO SELETIVA DO URÂNIO

5.1. Considerações Gerais

A separação urânio-zircônio das lixívias provenientes da digestão com ácido mineral na fase de abertura do minério zirconífero pode ser feita por diversos métodos. As técnicas mais empregadas são a extração com solventes orgânicos e a operação por troca iônica usando resinas trocadoras de íons.

A literatura referente à separação urânio-zircônio é muito escassa (85). Existem algumas indicações sobre esta separação no campo de reprocessamento de combustíveis nucleares (33,36,40,86).

Há muitos anos a separação analítica do urânio de outros elementos vem sendo feita por meio de extração com éteres e compostos similares. Somente com o advento do projeto Manhattan (87), em 1945, foi possível desenvolver um processo de purificação de urânio em escala piloto, usando a técnica de extração por solventes orgânicos.

O processo de extração com solventes orgânicos é feito em dois estádios: a extração propriamente dita e a reextração do elemento em questão. Na etapa de extração, o solvente entra em contacto com uma fase aquosa e o urânio é transferido para a fase orgânica. Na fase de reextração, o solvente carregado com o elemento extraído, o urânio, é submetido a um tratamento com água sendo o urânio removido do solvente para a fase aquosa. Nesta operação é possível, sob condições controladas, purificar e concentrar o urânio. O solvente pode ser recuperado e usado novamente no processo por tempo indefinido.

A escolha do solvente apropriado para o processo de extração do urânio deve obedecer aos requisitos seguintes:

- 1) boa seletividade, isto é, a relação dos coeficientes de distribuição deve ser alta;
- 2) boa capacidade de extração, isto é, os coeficientes de distribuição no estágio de extração devem ser > 1 ;
- 3) pronta reextração, isto é, coeficientes de distribuição no estágio de reextração não devem ser maiores do que a unidade;
- 4) boa imiscibilidade com água para reduzir as perdas por solubilidade;

- 5) densidade bem diferente à da água, baixa viscosidade e alta tensão interfacial;
- 6) por questões de segurança não deve ser volátil, inflamável e tóxico;
- 7) estável na presença de reagentes químicos usados no processo, como o ácido nítrico, por exemplo; e
- 8) baixo custo.

Os solventes orgânicos na extração do urânio podem ser classificados em três grupos, conforme o tipo de complexo formado pelo urânio (complexo neutro, aniônico ou catiônico) na fase aquosa de alimentação;

- 1) grupo de extração de espécies neutras de urânio: éteres, fosfatos de trialquila e óxidos fosfínicos de trialquila (88)
- 2) grupo de extração dos complexos aniônicos de urânio: amina de cadeia longa (89,90)
- 3) grupo de extração do cátion: ácidos alquil fosfóricos (91).

A natureza dos ânions presentes na solução aquosa é um fator muito importante, pois determina o tipo da espécie de urânio a ser extraída por um determinado solvente. No sistema nítrico o urânio está principalmente na forma de complexo neutro ou cátion, podendo ser extraído por ésteres como fosfato de n-tributila (TBP) e ácidos alquil fosfóricos.

Dentre os solventes citados o TBP foi escolhido para este estudo porque reúne várias das características mencionadas anteriormente, exceto a da baixa viscosidade e densidade diferente da água. Estas deficiências são corrigidas por diluição do TBP com vários diluentes orgânicos, como hidrocarbonetos.

As propriedades físicas do TBP ⁽⁹²⁾, à temperaturas de 25 °C, são da das a seguir:

Fórmula química: $(C_4H_9O)_3 PO$

Peso molecular	266,3
densidade (d_{40}^{25})	0,9730 g/cm ³
volume molar	274 ml
ponto de fusão	abaixo de 80 °C
ponto de ebulição	289 °C com decomposição (760 mm)
	150 °C (10 mm)
calor específico	0,41 cal/g°C
calor latente de evaporação	14,68 kcal/mol
viscosidade	33,2 mP
tensão superficial	26,7 dyn/cm
solubilidade em água	0,39 g/l (0,6% V/V)
solubilidade da água no TBP	64 g/l (7% V/V)
índice de refração	1,4223
constante dielétrica	8,05
momento de dipolo	3,07

Como muitos dos solventes puros usados em extração de metais têm peso molecular elevado e são muito viscosos, é necessário usar um diluente. A escolha deve também obedecer a uma série de requisitos, a saber:

- 1) Custo do diluente e disponibilidade no mercado
- 2) Não inflamabilidade e não toxicidade
- 3) Pureza
- 4) Densidade
- 5) Ponto de fulgor elevado e baixa pressão de vapor
- 6) Imiscibilidade na água
- 7) Alta inércia química com os componentes da fase aquosa.

Os solventes mais empregados na diluição do TBP ⁽⁹³⁾ são: hexona, benzeno, querosene, dodecano, tolueno, xileno e outros derivados de petróleo que preencham em geral os requisitos exigidos.

O diluente usado neste trabalho foi o varsol, por causa de seu baixo

custo, da pronta disponibilidade no mercado nacional, e principalmente, pelo elevador teor de hidrocarbonetos saturados.

Seguem as propriedades físicas e químicas (*) do varsol:

densidade relativa (15,5 °C)	0,793
ponto de fulgor	42 °C
faixa de ebulição	161 a 189 °C
viscosidade (25 °C)	0,956 cP
Índice de refração (20 °C)	1,4379
hidrocarbonetos aromáticos	16,2%
hidrocarbonetos saturados	83,7%
olefinas	0,17
preço (tambor = 200 litros)	Cr\$ 170,00 (**)

Atualmente, o TBP tem sido usado frequentemente como agente extratante do urânio a partir de soluções aquosas impuras de nitrato de urânio (36,43,94,95,96). O zircônio presente em soluções aquosas impuras de nitrato de zircônio é extraído com TBP (97,98,99,100), por meio de um mecanismo de extração semelhante ao do urânio.

A separação destes dois elementos (urânio e zircônio) é muito importante nas usinas de reprocessamento de combustíveis irradiados. O zircônio é de uma importância especial porque é um dos produtos de fissão de vida longa prontamente extraído pelo TBP e um dos contaminantes mais frequentes nos sais de urânio, tório e plutônio recuperados pela técnica de extração com solventes orgânicos (101,102).

Analisando a literatura, observa-se que é possível extrair seletivamente o urânio a partir de uma solução aquosa de zircônio, sem contudo coextrair o zircônio. Esta extração seletiva pode ser feita, pois o urânio é facilmente extraído para a fase orgânica, em baixa acidez, no intervalo de concentração de 1 a 3 M em ácido nítrico, enquanto que o zircônio começa a ser extraído a partir de 5 M em ácido, sendo 8 M a concentração ótima do ácido para a sua extração no sistema TBP-HNO₃-H₂O. O zircônio não é extraído na faixa de concen -

(*) Dados fornecidos pela Esso Brasileira de Petróleo S/A.

(**) Preço referente a dezembro de 1971

tração de 1 a 2 M em ácido nítrico porque, provavelmente, hidrolisa formando um colóide de difícil extração (40,86).

5.2. Experimental

A separação do par urânio-zircônio por meio da extração com solventes foi realizada contactando-se as soluções aquosas de nitrato de zirconilo, contendo urânio na relação média (massa/massa) U/Zr = 0,007, com soluções de fosfato de tributíla diluídas em varsol. A fim de obter uma temperatura razoável de trabalho, próximo à temperatura ambiente, desenvolveram-se as experiências de extração com solventes sob a temperatura de 30 °C. Nesse estudo usaram-se, inicialmente, soluções puras de nitrato de zirconilo contendo urânio para a determinação das condições ótimas de extração. No ponto otimizado realizaram-se experiências com soluções resultantes da lixiviação com ácido nítrico da massa fundida.

Equipamento: O equipamento usado para a separação urânio-zircônio por extração com solventes pode ser visto na Figura 13. Ele é constituído de um misturador descontínuo cilíndrico, de vidro, com 40 mm de diâmetro interno e 150 mm de altura útil. Possui uma camisa externa de aquecimento para circulação contínua de água, a uma temperatura de $309 \pm 0,1$ °C, regulada por um banho termostático, tipo Thermomix II de fabricação da B. Braun. Manteve-se a agitação constante em torno de 800 rpm por meio de um reostato. O separador era de vidro com um volume aproximado de 250 ml.

A Figura 14 dá o esquema da aparelhagem.

Reagentes: As soluções de nitrato de zirconilo foram obtidas a partir de uma solução pura de sulfato de zirconilo, precipitação do hidróxido de zircônio com amoníaco e dissolução posterior com ácido nítrico.

As soluções de nitrato de urânio resultaram da dissolução do óxido de urânio (U_3O_8), proveniente de calcinação do diuranato de amônio (DUA) de elevada pureza química, com ácido nítrico.

O TBP empregado foi fornecido pela Comercial Solvents Co., Industrial Chemical Division, New York, EUA e o varsol utilizado como diluente do TBP, adquirido da Esso Brasileira de Petróleo S/A, em São Paulo, Tanto o TBP como o varsol não foram submetidos a tratamentos prévios.

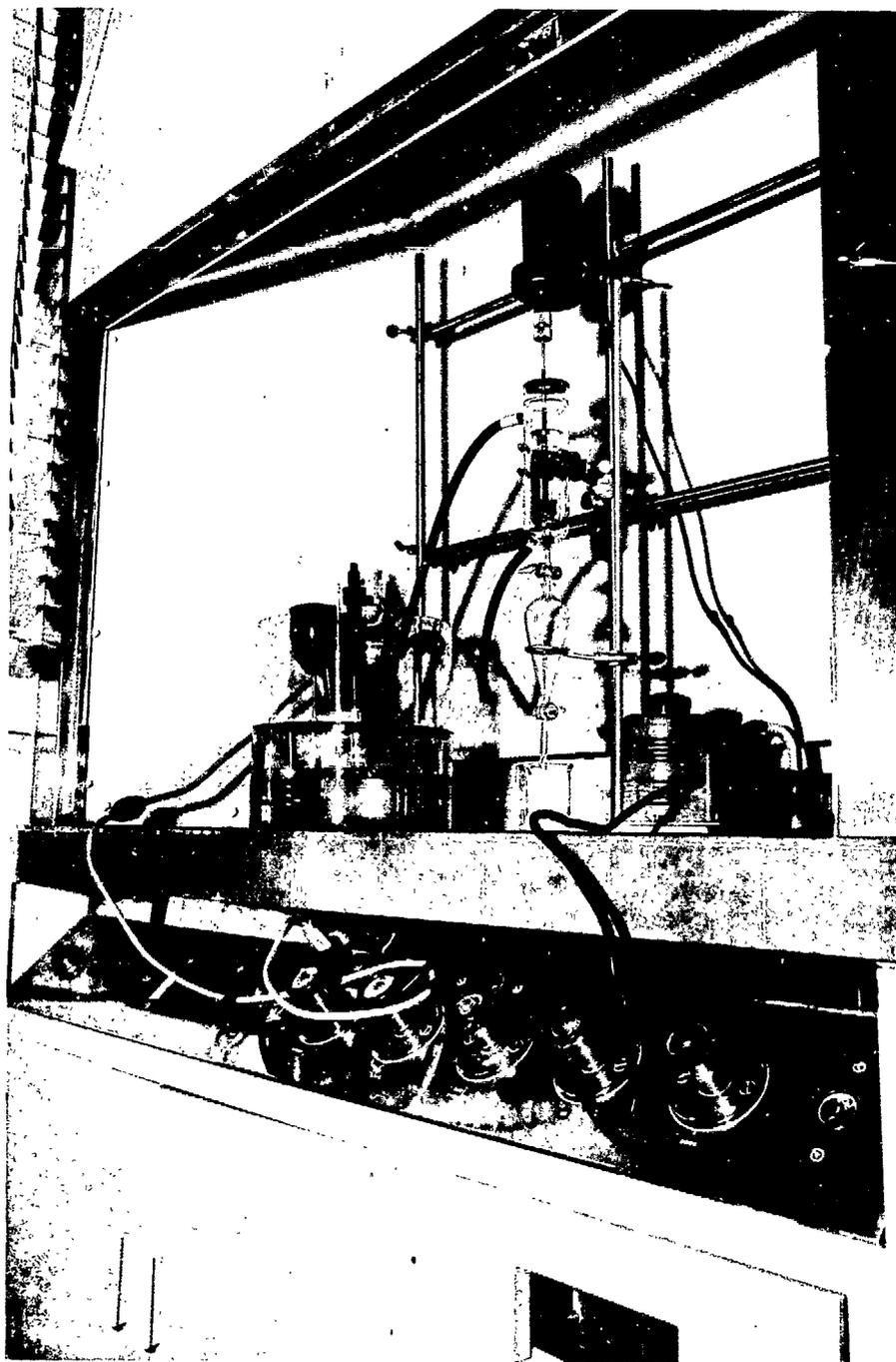


FIGURA 13 - Fotografia do equipamento utilizado na separação líquido-líquido
(TBP - vascol) do par urânio-siroônio.

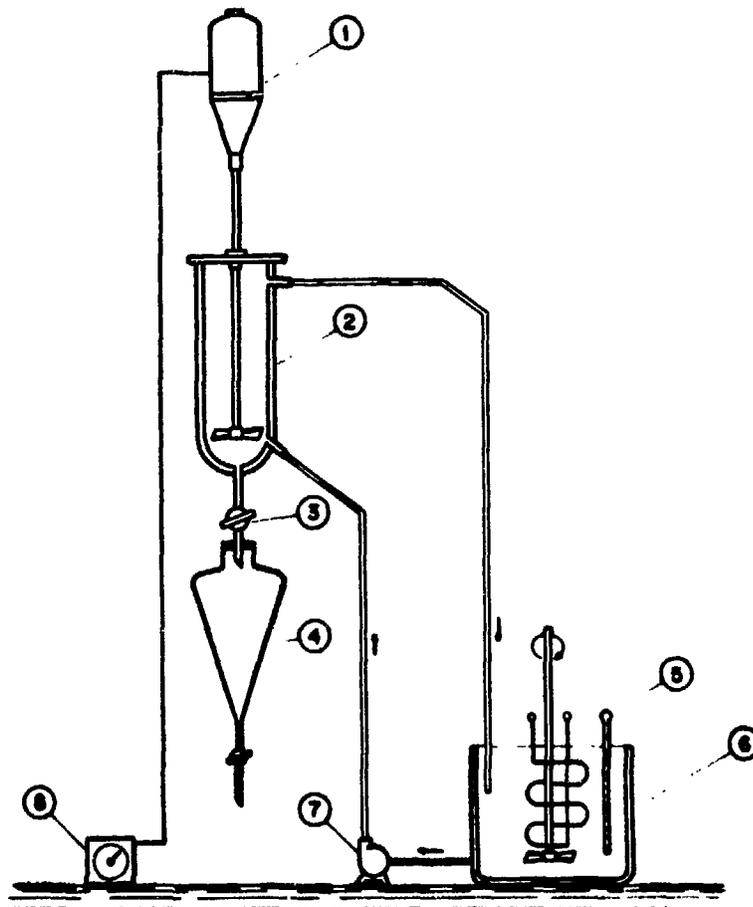


FIGURA 14 - Esquema do equipamento empregado na extração seletiva do urânio no sistema TBP- $\text{varsol}-\text{HNO}_3-\text{O}$ -nitratos de zirconilo e de urânio, a partir das lixívia nitrícas. (1) motor do agitador, (2) misturador de vidro com camisa de aquecimento, (3) torneira de vidro, (4) decantador de vidro, (5) termômetro, (6) banho termostático, (7) bomba de circulação de água e (8) reator.

Nas diluições das soluções de nitrato de zirconilo e nas lavagens da fase orgânica usaram-se água desionizada.

Sistemática Experimental: As fases aquosa e orgânica eram carregadas pela parte superior do misturador e aquecidas à temperatura da reação (30 °C). Somente após atingir a temperatura desejada, iniciava-se a agitação constante das duas fases. Depois de alcançado o equilíbrio de extração, as duas fases eram filtradas em lâ de vidro para evitar o arraste de partículas da fase orgânica para a fase aquosa e, finalmente, separadas. Amostras das duas fases eram enviadas ao Laboratório Analítico da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo, para análise.

Dados e Resultados Experimentais: No estudo da separação do par urânio-zircônio adotou-se a técnica de investigação convencional de três variáveis. Fixou-se a concentração inicial de zircônio e ao longo desse eixo variou-se a acidez livre inicial das soluções de nitrato de zirconilo, contendo urânio. As concentrações de zircônio investigadas foram 5, 15 e 30 g/l ZrO_2 e com acidez livre, 0,5, 1 e 5 M HNO_3 , respectivamente. A relação fase orgânica/ fase aquosa (O/A), volume/volume, foi estudada após determinar as condições de extração para as outras duas variáveis. Os níveis da razão O/A (v/v) estudados foram 1/10, 1/5 e 1/1, respectivamente. A escolha do nível 1/10 para relação O/A visa à economia de reagente orgânico no processo de extração. Em experiências exploratórias, verificou-se que um tempo de contactação inferior a 3 minutos era suficiente para extrair totalmente o urânio da solução aquosa de nitrato de zirconilo. Deste modo, fixou-se em 1 minuto o tempo de contactação. Os volumes das fases aquosa e orgânica foram mantidos constantes em toda série experimental, em 70 ml e 7 ml, respectivamente. A concentração da fase orgânica foi fixada em cerca de TBP 36% v/v - varsol (1,317 M TBP). Em trabalhos realizados na usina piloto de purificação de urânio da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, determinou-se que a condição ótima da mistura orgânica para extração com solventes do urânio em um sistema TBP-varsol- HNO_3 - H_2O era 35,5% v/v TBP-varsol, ou seja, 1,3 M TBP.

As soluções de nitrato de zirconilo-nitrato de urânio foram preparadas obedecendo uma relação U/Zr = 0,008 (massa/massa). As experiências de extração eram descontínuas e feitas num só estágio.

Os dados iniciais das experiências de extração do urânio neste sistema quaternário TBP-varsol- HNO_3 - H_2O encontram-se na Tabela 5.1.

Os resultados experimentais são dados na Tabela 5.2. A Tabela 5.3 apresenta os resultados calculados para os coeficientes de distribuição do urânio, do zircônio e do ácido nítrico, para os fatores de separação e para o rendimento de urânio na extração por solventes. Os valores de K_D , α_{U-Zr} e D% foram calculados utilizando as fórmulas seguintes:

$$K_D = \frac{x_o}{x_a} \quad (5.1)$$

$$\alpha_{U-Zr} = \frac{K_D^U}{K_D^{Zr}} \quad (5.2)$$

$$D(\%) = 100 \frac{K_D}{K_D + \frac{v_a}{v_o}} \quad (5.3)$$

onde:

- K_D = coeficiente de distribuição do componente
- x_o = concentração do componente na fase orgânica
- x_a = concentração do componente na fase aquosa
- α_{U-Zr} = fator de separação do par urânio-zircônio
- K_D^U = coeficiente de distribuição para o urânio
- K_D^{Zr} = coeficiente de distribuição para o zircônio
- D(%) = rendimento de extração do componente
- v_a = volume da fase aquosa
- v_o = volume da fase orgânica

Tabela 5.1. Dados Experimentais Referentes à Extração Seletiva de Urânio

Experiência	Conc.de Zircônio na Fase Aquosa de Alimentação	Conc.de Urânio na Fase Aquosa de Alimentação	Acidez Livre na Fase Aquosa de Alimentação	COMENTÁRIOS
Nº	ZrO ₂ (g/l)	U (mg/l)	HNO ₃ (N)	
E- 1	4,8	48	0,52	1) Os resultados analíticos para o Zr das experiências E-1 a E-6 representam a média de 3 análises.
E- 2	4,8	48	0,96	
E- 3	4,8	48	5,25	
E- 4	15,5	140	0,67	
E- 5	15,5	163	1,04	
E- 6	15,5	112	5,26	
E- 7	34,0	188	0,59	2) A acidez livre das experiências E-1 a E-15 foi calculada por balanço de material.
E- 8	32,2	225	1,00	
E- 9	34,0	523	5,15	
E-10	50,0	939	1,00	
E-11	50,0	490	3,65	
E-12	3,5	20	1,90	
E-13	11,0	64	2,00	
E-14	20,0	120	2,10	
E-15	20,0	120	2,10	

Tabela 5.2. Resultados Experimentais Relativos à Extração Seletiva do Urânio.
Sistema TBP-varsol-HNO₃-H₂O-nitrato de zirconilo-nitrato de urânio.

F.O. = Fase orgânica
F.A. = Fase aquosa

Experiência	Conc. Inicial de Zircônio	Acidez Livre Inicial	Acidez Livre		Concentração de Urânio		Concentração de Zircônio	
			F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O. (Calculado)	F.A.
Nº	ZrO ₂ (g/l)	(N)	(N)	(N)	(g/l)	(ppm)	ZrO ₂ (g/l)	ZrO ₂ (g/l)
E- 1	5	0,5	0,15	0,48	0,106	31	-	5,25
E- 2		1,0	0,32	0,93	0,171	23	0	5,11
E-12		2,0	0,47	1,90	0,425	-	2,0	3,30
E- 3		5,0	1,50	5,15	0,212	34	0,6	4,76
E- 4	15	0,5	0,12	0,48	0,650	73	7,1	14,75
E- 5		1,0	0,38	1,00	0,833	55	3,8	15,08
E-13		2,0	0,60	1,90	-	49	1,8	10,70
E- 6		5,0	1,06	5,15	0,880	62	6,8	14,78
E- 7	30	0,5	0,35	0,60	1,500	90	-	35,40
E- 8		1,0	0,49	0,90	1,500	92	0	32,27
E-14		2,0	-	2,05	1,500	79	0	21,41
E-15		2,0	-	2,05	1,570	97	0	21,76
E- 9		5,0	1,52	4,90	1,600	80	14,3	32,52
E-10	50	1,0	1,25	0,88	2,700	-	-	53,00
E-11		3,0	0,95	3,55	3,000	190	8,4	49,20

Tabela 5.3. Resultados Calculados Concernentes à Extração Seletiva do Urânio no Sistema TBP- $\text{varsol-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Experiência Nº	K_D^U	K_D^{Zr}	$K_D^{HNO_3}$	α_{U-Zr}	Rendimento de Extração de Urânio (%)	Extração de Zircônio (%)
E- 1	3,42	-	0,31	-	25,5	isento
E- 2	7,44	0	0,34	0	42,7	isento
E-12	12,88	0,61	0,11	26,25	56,3	5,6
E- 3	6,24	0,13	0,29	49,48	36,4	1,3
E- 4	8,90	0,48	0,25	18,75	47,1	4,6
E- 5	15,15	0,25	0,38	6,01	60,2	2,4
E-13	-	0,16	0,10	-	-	1,8
E- 6	14,32	0,46	0,21	31,14	58,9	4,4
F- 7	16,67	-	0,58	-	62,5	isento
E- 8	16,30	-	0,54	-	62,0	isento
E-14	18,99	-	0	-	65,5	isento
E-15	16,19	-	0	-	61,8	isento
E- 9	20,00	0,44	0,31	45,46	66,7	4,2
E-10	4,05	-	-	-	28,9	-
E-11	15,79	0,17	0,27	92,88	61,2	1,7

Da análise dos resultados apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, observa-se que o rendimento de extração do urânio aumenta com a concentração de zircônio e a acidez livre iniciais na solução de nitratos de uranilo e zirconilo; o aumento da acidez livre inicial, porém, favorece a extração do zircônio para a fase orgânica. Para concentrações iniciais de zircônio de 5 g/l em ZrO_2 , na faixa de acidez livre estudada, o rendimento de urânio cresce quase linearmente, enquanto que, para as demais concentrações de zircônio (15 a 30 g/l em ZrO_2), nesta mesma faixa de acidez, aparece nitidamente uma região de máximos para uma acidez livre de 2 M em ácido nítrico. O crescimento dos coeficientes de distribuição para o urânio acompanha o aumento de rendimento de extração do urânio. Para uma solução contendo 20 g/l ZrO_2 e 2 M HNO_3 obteve-se, para um estágio de extração, um coeficiente de distribuição para o urânio de cerca de 20. Os coeficientes de distribuição calculados para o ácido nítrico aumentam com a concentração inicial de zircônio na solução e passam por um mínimo na região de acidez livre de 2 M em ácido nítrico, sendo que em alguns casos chegam a ser nulos nesta região de acidez livre. O tempo de decantação das duas fases aumenta com a concentração inicial de zircônio na solução de nitratos de zirconilo e uranilo. Com as experiências E-14 e E-15 pretendeu-se estudar a geometria do contactador e experimentar reprodutibilidade dos resultados obtidos na extração do urânio, em presença de zircônio, em um sistema TBP-varsol- HNO_3-H_2O . Como se pode observar, a geometria do contactador não ofereceu alteração nos resultados experimentais, acusando uma variação inferior a 5% no rendimento de extração do urânio. A reprodutibilidade de resultados foi satisfatória, pois, indicou haver apenas uma diferença de 5% entre os rendimentos de extração de urânio. A seguir, construíram-se gráficos e diagramas de equilíbrio para que se pudesse observar melhor os fenômenos ocorridos durante a extração do urânio. A Figura 15 mostra o diagrama de equilíbrio de extração do urânio no sistema estudado. O diagrama de equilíbrio para a extração do zircônio (Figura 16) somente foi possível ser feito para uma acidez livre igual a 5 M em ácido nítrico, pois, abaixo desse nível a extração de zircônio, num só estágio, era mínima. Nas Figuras 17 e 18 observa-se a variação dos coeficientes de distribuição do urânio em função das concentrações iniciais do zircônio e do ácido nítrico, respectivamente. O coeficiente de distribuição do urânio é uma função linear da concentração inicial do zircônio na solução de alimentação da extração (Figura 17). O rendimento de extração do urânio no sistema estudado é uma função de 2ª ordem da concentração de zircônio da solução aquosa de alimentação da extração como se pode notar na Figura 19. Na Figura 20 está representada a concentração de urânio extraído para a fase orgânica em relação ao respectivo coeficiente de distribuição. A percentagem de extração do urânio em relação à concentração de ácido nítrico inicial pode ser analisada pela Figura 21.

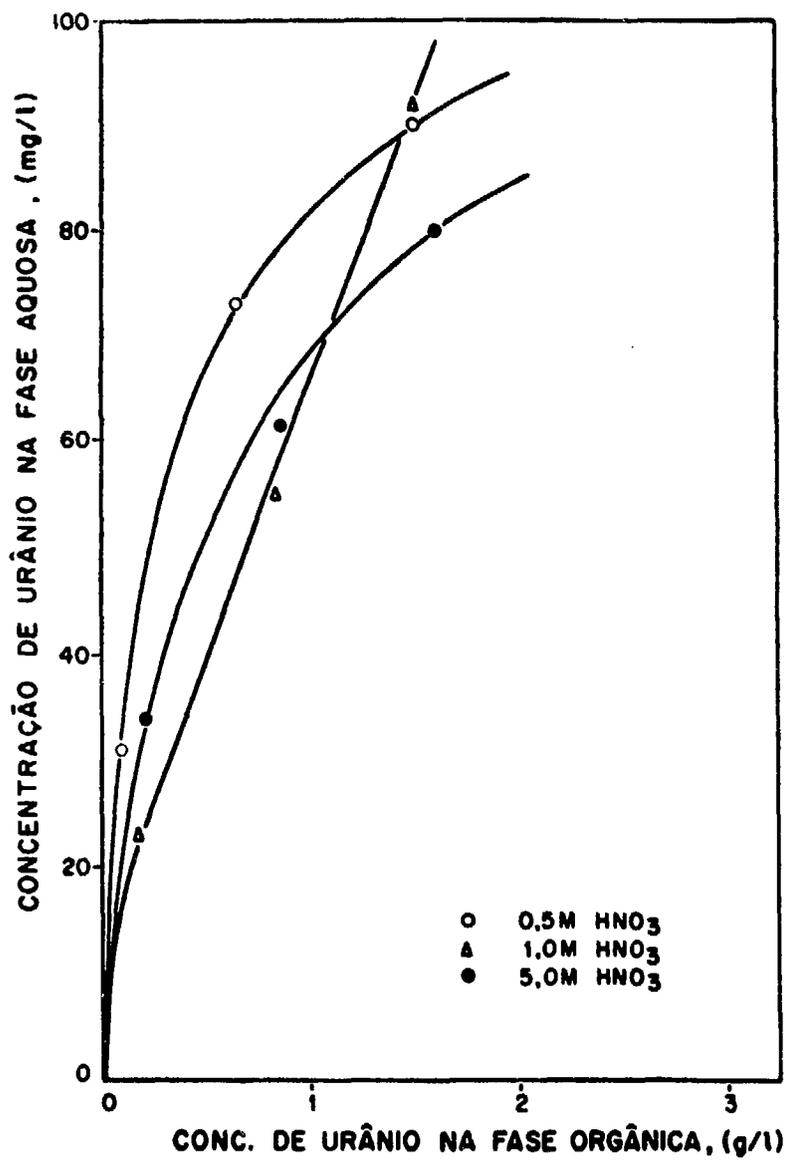


FIGURA 15 - Diagrama de equilíbrio na extração seletiva do urânio no sistema
TBP-vascol-HNO -H O-nitrato de zircônio-nitrato de urânio.
3 2

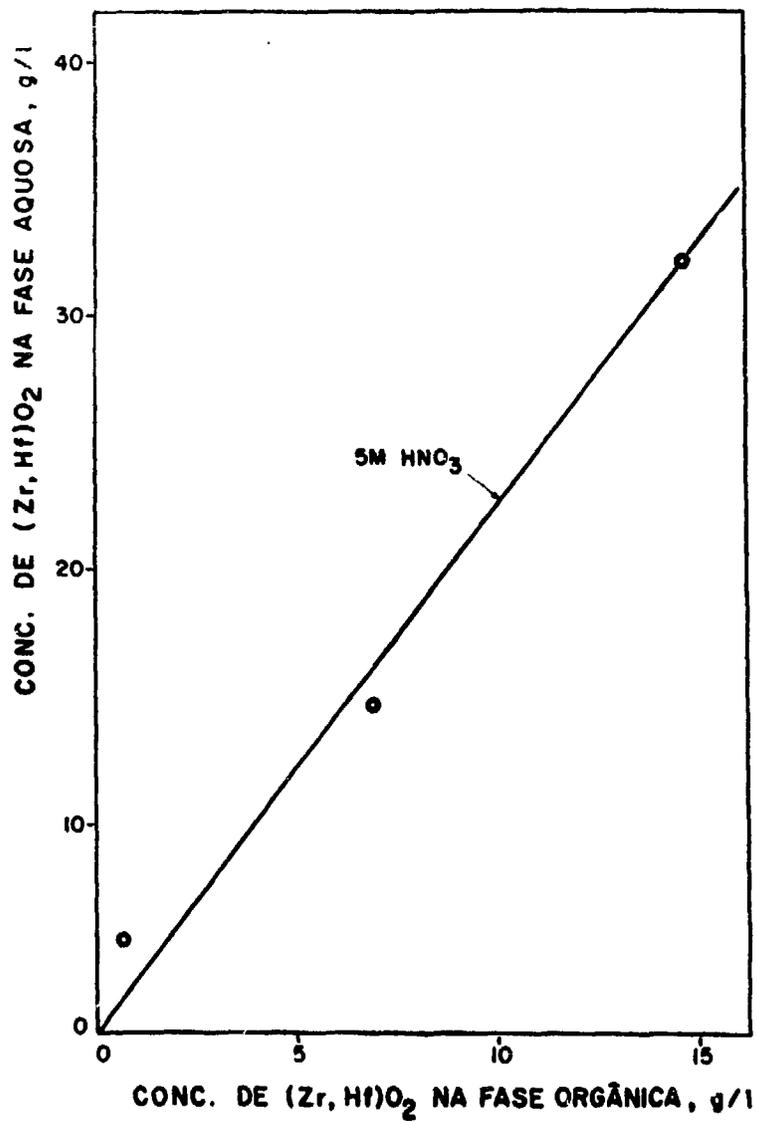


FIGURA 16 - Diagrama de equilíbrio na extração do zircônio no nitrato de zircônio com TBP 5% (v/v)-varsol.

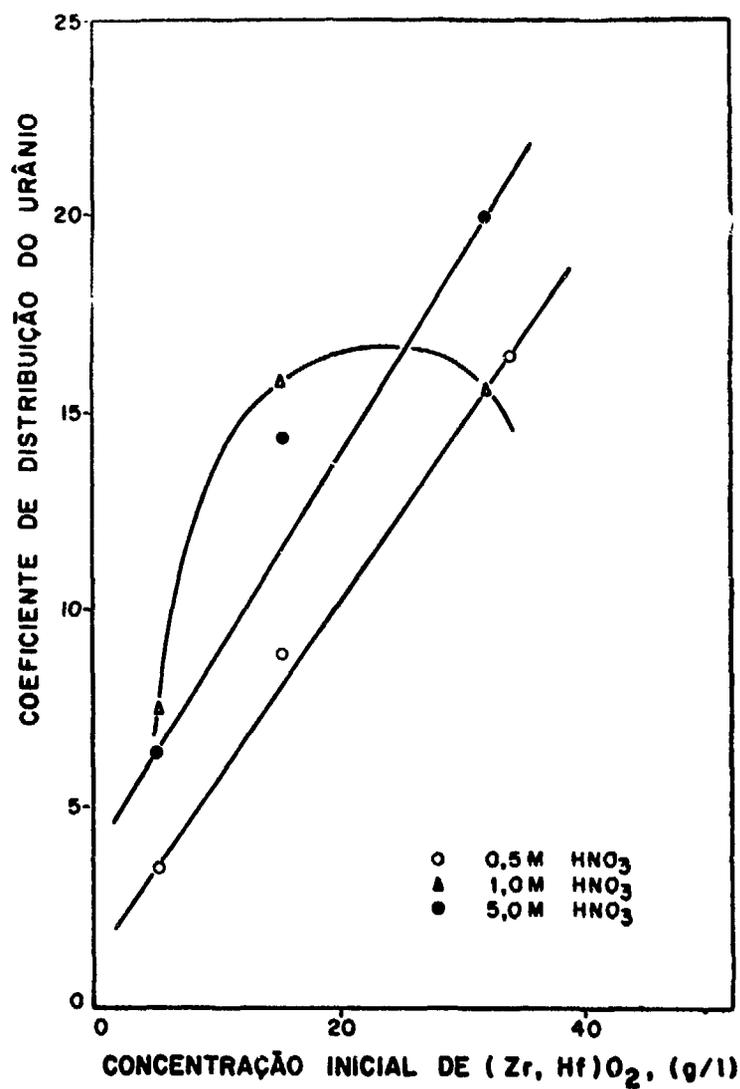


FIGURA 17 - Coeficiente de distribuição do urânio em função da concentração inicial de zircônio na fase aquosa de alimentação. Sistema TBP 36% (v/v)-varsol-HNO₃.

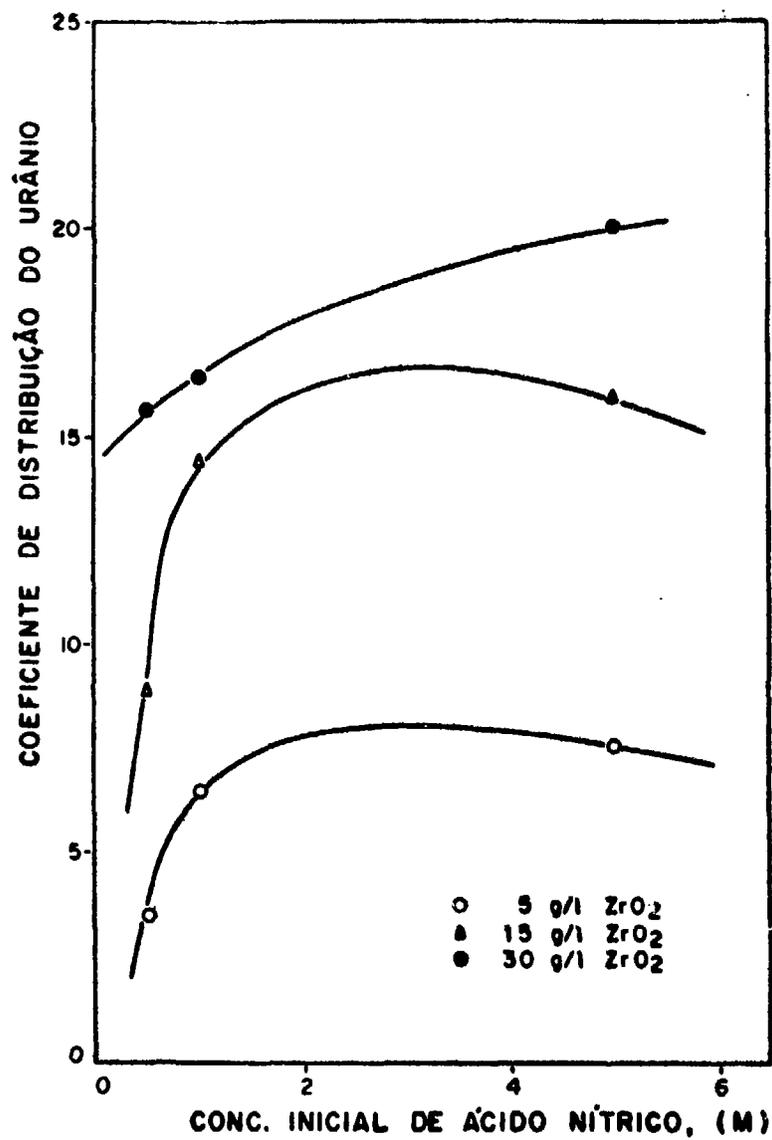


FIGURA 18 - Variação do coeficiente de distribuição do urânio com a concentração inicial de ácido nítrico na fase aquosa de alimentação. Sistema TBP 3% (v/v)-varsol-HNO₃.

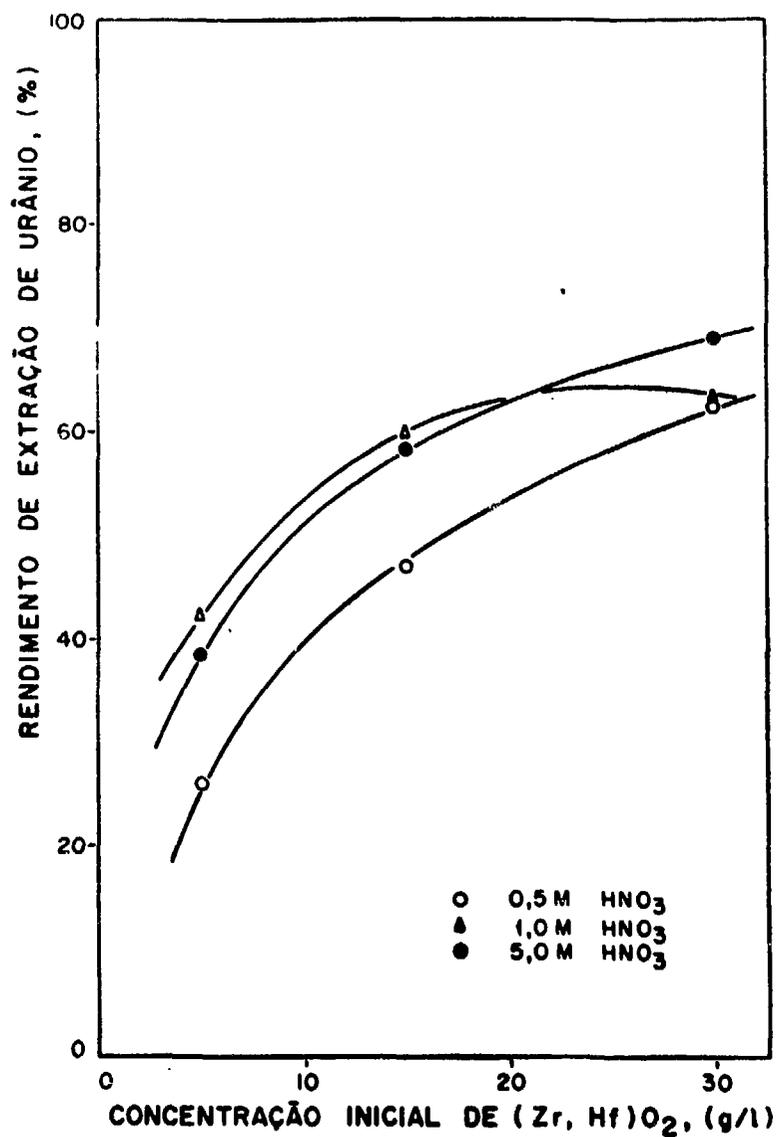


FIGURA 19 - Rendimento de extração do urânio em função da concentração inicial de zircônio na fase aquosa de alimentação. Sistema TBP 36 % (v/v)-varsol-HNO₃.

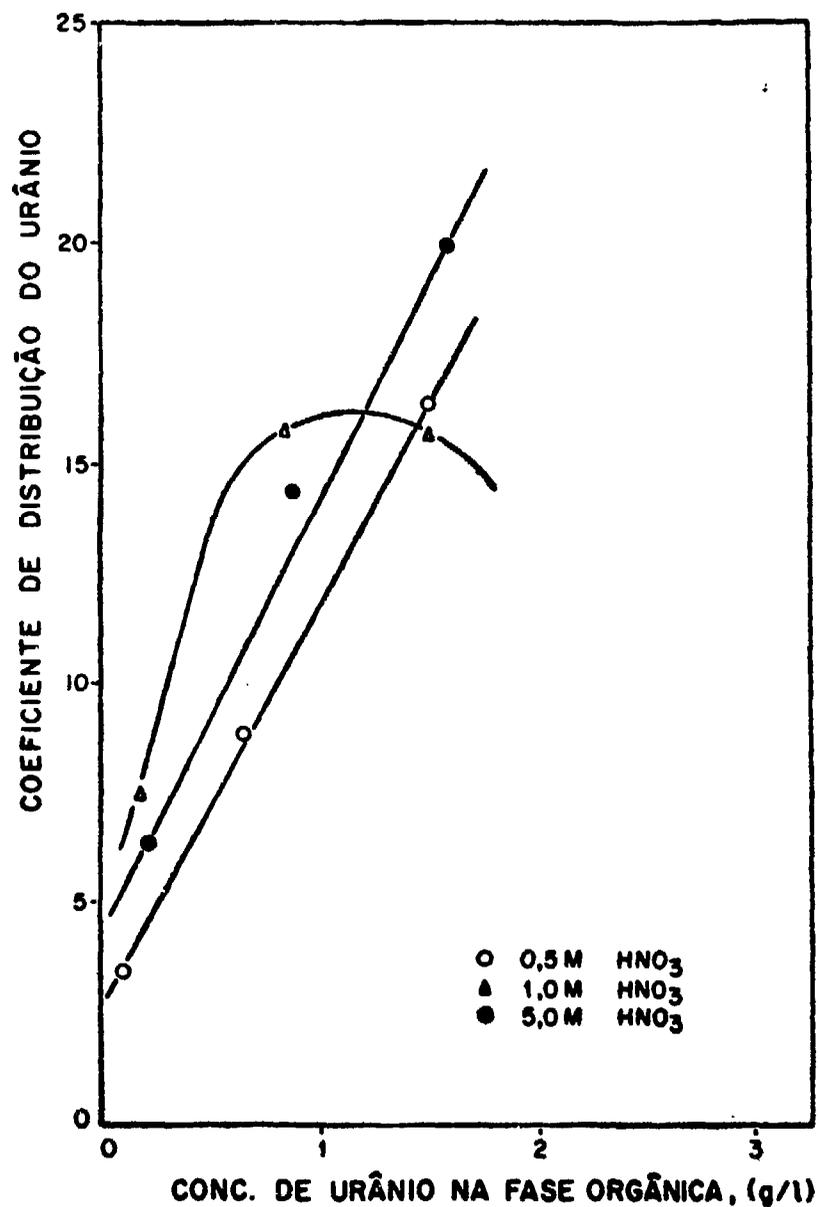


FIGURA 20 - Variação do coeficiente de distribuição do urânio em relação à concentração de urânio na fase orgânica TBP 36% (v/v)-varsol.

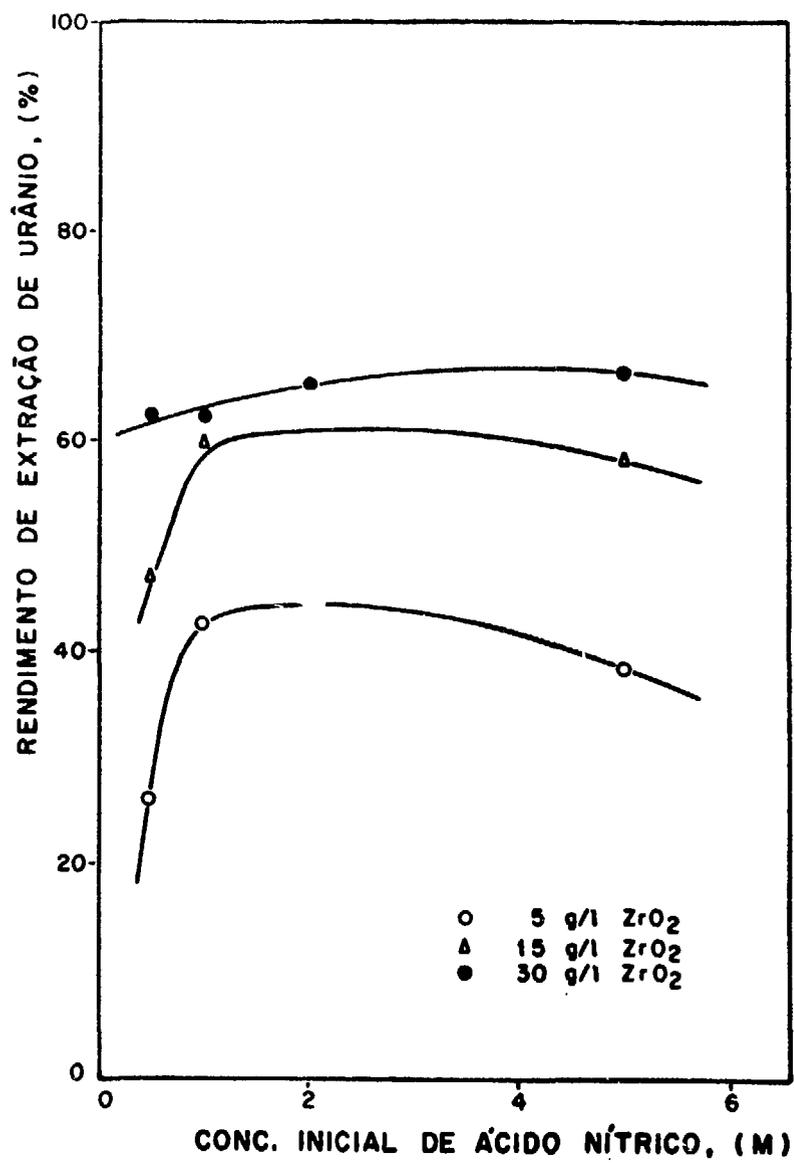


FIGURA 21 - Rendimento de extração do urânio em função da acidez livre da fase aquosa de alimentação. Sistema TBE 36% (v/v)-xaracol- HNO_3 .

A partir dos resultados obtidos nas experiências de extração de urânio, de uma solução de nitratos de zircônio e urânio, em um sistema TBP- varsol-HNO₃-H₂O, realizaram-se experiências com soluções provenientes da lixiviação com ácido nítrico da massa resultante da fusão do caldasito com hidróxido de sódio (Tabela 4.11).

A influência de um agente salino no processo de extração foi investigada nas mesmas condições experimentais anteriores (Tabela 5.1) e os resultados estão na Tabela 5.4. O rendimento de extração do urânio não foi muito afetado pela adição de um agente salino (NaNO₃ 1 M), pois, a variação no rendimento do urânio foi somente cerca de 3%.

A região de otimização para a separação urânio-zircônio de suas lixívias nítricas, pelo processo de extração com solventes, empregando TBP-36% v/v- varsol, em uma relação O/A = 1/10 a 30 °C e com um estágio descontínuo de contactação está localizada próximo ao seguinte ponto experimental:

- tempo de contactação: 1 minuto
- concentração inicial de zircônio em solução: 30 g/l ZrO₂
- acidez livre inicial da solução: 2 M HNO₃

A extração seletiva do urânio nestas condições experimentais otimizadas indicaram um rendimento de extração para o urânio de 65,5%.

A Figura 22 esquematiza o fluxograma operacional desenvolvido durante o processo de extração de urânio, em um sistema TBP-varsol-HNO₃-H₂O, a partir das lixívias nítricas obtidas na fase anterior.

Tabela 5.4. Efeito do Agente Salino na Extração do Urânio

Fase Aquosa : solução de nitrato de zirconilo-nitrato de urânio

Fase Orgânica : TBP 36%-varsol

Experiência Nº	Agente Salino	Concentração de Zircônio (g/l)		Concentração de Urânio (mg/l)		Acidez Livre (M HNO ₃)		Rendimento de Extração do Urânio (%)
		Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	
S-1	1 M NaNO ₃	13,99	20	42	770	0,48	0,82	64,7
S-2	isento	14,60	15	42	680	0,49	0,19	61,8

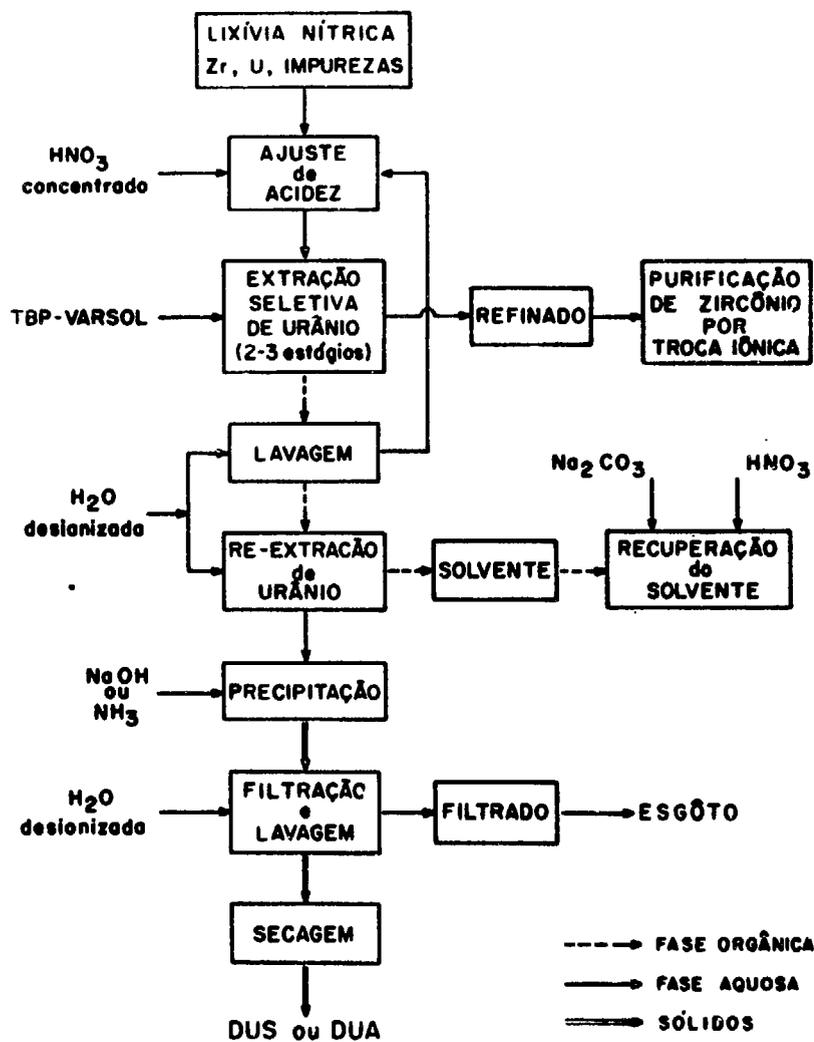


FIGURA 22 - Fluxograma para a extração seletiva do urânio no sistema
 TBP 36% (v/v)-varsol-HNO₃-H₂O-nitratos de urânio e de zircônio.
 3 2

6. PURIFICAÇÃO DO ZIRCÔNIO

6.1. Considerações Gerais

A obtenção de compostos puros de zircônio é uma fase crítica do processo, pois, existem dificuldades químicas na separação do zircônio e das impurezas, geralmente a ele associadas, como o ferro, o alumínio, o silício e especialmente o titânio e o háfnio. O titânio, o háfnio e o zircônio, por serem elementos do mesmo grupo na tabela periódica, possuem propriedades químicas e físicas muito semelhantes, donde resulta a dificuldade em separá-los. Uma das técnicas de separação do par titânio-zircônio é a da redução do titânio ao estado trivalente. A eliminação do ferro das soluções de zircônio pode ser feita baseada na propriedade de os compostos de zircônio se hidrolisarem muito mais rapidamente do que os compostos de ferro.

Os métodos de purificação de soluções de zircônio podem ser feitos por cristalização ou precipitação e destilação ou sublimação (103,104).

Os principais métodos de cristalização ou precipitação são:

1. cristalização do oxicloreto (22,69,84 e 105)
2. precipitação do fosfato (22,104)
3. precipitação do sulfato hidratado (106),
sulfato básico (80,81,82,83) e sulfato duplo (107)

O método de sublimação ou destilação usado mais frequentemente na purificação do zircônio é a sublimação do tetrafluoreto (108) e do tetracloreto de zircônio (108,109).

Estes métodos de purificação do zircônio são usados para a eliminação do ferro, do alumínio, do silício, do titânio e das terras raras, porém não oferecem eficiência satisfatória no caso de separação do par háfnio-zircônio. A separação háfnio-zircônio pode ser feita por técnicas conhecidas da extração com solventes orgânicos ou de troca iônica com resinas catiônicas fortes.

O háfnio está presente em todos os minerais de zircônio em uma relação Hf/Zr percentual média de 2%. A ocorrência de háfnio nos minerais zirconíferos brasileiros é relativamente inferior (cerca de $0,76 \pm 0,08\%$) ao ser comparado com a relação Hf/Zr percentual média (2%) das abundâncias de háfnio e zircônio na crosta terrestre (110). As condições adotadas na separação háfnio-zir

cônio devem ser rigorosas e bem determinadas dada a semelhança de propriedades químico-físicas destes dois elementos. A importância na obtenção de zircônio, isento tanto quanto possível de háfnio, deve-se ao seu emprêgo no ramo de energia atômica como metal de alta pureza nuclear.

Dada a complexidade dos métodos de purificação de zircônio e a baixa eficiência apresentada, sob o ponto de vista de economia de processo, procurou-se desenvolver o estudo de purificação do zircônio, aplicando-se uma técnica mais simples e econômica, a operação por resinas trocadoras de íons. Esta escolha teve por base os argumentos seguintes:

1. O íon zircônio na forma coloidal não é retido por uma resina catiônica ⁽⁴¹⁾, pois não se encontra em solução como um íon simples mas como um óxido hidratado sem carga iônica.

2. A seletividade para os cátions simples aumenta para os íons de maiores cargas. Desta maneira é possível separar os íons de Na^+ de Ca^{++} , de Fe^{+++} , de Zr^{4+} ou de outros íons polivalentes.

3. A seletividade dos íons pela resina aumenta com o número atômico do elemento para o caso de íons de mesmas famílias do sistema periódico (grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos), exceto para o caso das terras raras e lantanídeos onde o fenômeno ocorrido é exatamente o inverso.

4. O processo de troca iônica é simples e facilmente adaptado para escalas de maior produção, apresentando eficiência satisfatória na purificação do zircônio de suas impurezas principais.

De uma maneira geral qualquer elemento presente em uma solução aquosa que não seja adsorvido pelo trocador, pode ser purificado de outros íons metálicos, simplesmente, pela percolação em uma coluna contendo o trocador de íons.

Um cátion em solução pode formar um complexo aniônico de carga residual negativa que não é adsorvido pelo trocador catiônico. Pela passagem da solução de alimentação em uma coluna trocadora (catiônica), os cátions que não formaram complexos serão adsorvidos pelo trocador catiônico, fornecendo um alto grau de pureza para a solução efluente. Os cátions não complexados serão eliminados da coluna pela passagem de uma solução eluente, usualmente um ácido inorgânico ou uma solução salina.

Para o caso de uma resina iônica na forma de hidrogênio ($R-H^+$), todas as impurezas da solução de carga são substituídas pelo íon hidrogênio e o efluente contém o íon purificado em solução. Tratando-se do zircônio, esta técnica é obedecida desde que somente o zircônio não tenha carga iônica, isto é, esteja formando um colóide na solução de alimentação.

BOYD et al.⁽¹¹¹⁾ concluíram que soluções contendo baixa concentração de zircônio, cerca de 10^{-10} M ao serem percoladas em uma coluna de resina catiônica, o íon zircônio é removido prontamente da solução. A retenção do íon nos grãos da resina é muito forte; provavelmente, provocado pelo fenômeno de adsorção superficial. Em experiências de concentrações moderadas, cerca de 0,1 M, o íon zircônio é fracamente retido nos grãos da resina catiônica. Essa retenção é mínima devido à presença em solução de zircônio coloidal ou a baixa capacidade de adsorção superficial da resina.

AYRES⁽¹¹²⁾, durante investigações de purificação de zircônio percolou soluções aquosas de nitrato de zircônio em resinas iônicas, como resina catiônica tipo Amberlite IR-100 e resina aniônica Amberlite IR-4 e observou que somente 2% de zircônio ficaram retidos na forma de um sal de sódio, a retenção de zircônio sendo de 1%.

Nos estudos de purificação de zircônio de suas impurezas, a saber, o ferro o titânio, o berílio e os lantanídeos, por resina catiônica Amberlite IR-100 na forma de hidrogênio, AYRES⁽⁴¹⁾ obteve um rendimento de 95,5% em ZrO_2 no efluente e uma descontaminação de 20,5% em TiO_2 e 5% em Fe_2O_3 no óxido de zircônio produzido a partir da alvita (-100 malhas). O rendimento de purificação de zircônio aumentava para 99,4%, quando o efluente era percolado em uma nova coluna de resina.

Neste trabalho a purificação de zircônio em soluções aquosas foi realizado por intermédio de resinas catiônicas, aproveitando o comportamento do íon zircônio em solução frente às resinas iônicas. A separação do zircônio de suas impurezas mais importantes (Al^{+++} , Fe^{+++} e Ti^{4+}) pode ser efetuada satisfatoriamente pela percolação da solução impura de zircônio em uma coluna de resina catiônica, na forma $R-H^+$, onde ficam retidos os íons Al^{+++} , Fe^{+++} e Ti^{4+} . A separação titânio-zircônio por resina catiônica não é completa pelo fato de suas propriedades físico-químicas serem semelhantes.

O principal objetivo da operação de troca iônica com resinas é a puri

ficação de soluções aquosas de nitrato de zirconilo, onde se promoveu a formação de um colóide de zircônio que não é retido pela resina, enquanto grande parte das impurezas é retida.

6.2. Experimental

Equipamento:

O equipamento usado na purificação do zircônio, por resina de troca iônica, constitui-se, fundamentalmente, em um cilindro de vidro, com 35 mm de diâmetro interno e 220 mm de altura, conectado no topo de uma coluna de vidro com 15 mm de diâmetro interno e 310 mm de altura e uma série de tubos capilares ligados entre si, no fundo da coluna, com a finalidade de suportar a resina. A alimentação da solução de carga é regulada pela torneira de vidro da coluna. A precipitação do hidróxido de zircônio é descontínua, feita em um recipiente de vidro. O precipitado formado é filtrado a vácuo. Na Figura 23 tem-se uma fotografia do equipamento usado na purificação de zircônio por troca iônica e precipitação do hidróxido de zircônio.

Reagentes:

As soluções de zircônio a serem purificadas são os refinados provenientes da fase de extração com solventes. A resina trocadora de íons usada era catiônica forte, Malcite HCR (X 8, 30 malhas), na forma de hidrogênio. Usou-se o ácido clorídrico diluído para a eluição das impurezas retidas na coluna iônica. O hidróxido de amônio foi utilizado na precipitação do hidróxido de zircônio. Usou-se água desionizada em todas as operações de lavagens e diluições do ácido clorídrico e do hidróxido de amônio.

Preparação da Solução de Carga:

Na solução de nitrato de zirconilo, proveniente da fase aquosa de extração do urânio com TBP (refinado), contendo uma concentração média de 15 g/l em ZrO_2 e 1 M em ácido nítrico, o ajuste de acidez era feito com hidróxido de amônio e a solução de carga, com deficiência em ácido, percolada na coluna de resina catiônica com uma vazão de 2 a 3 ml/min.

Capacidade da Coluna para o Ferro:

Sendo o ferro o contaminante principal na solução de carga de nitrato

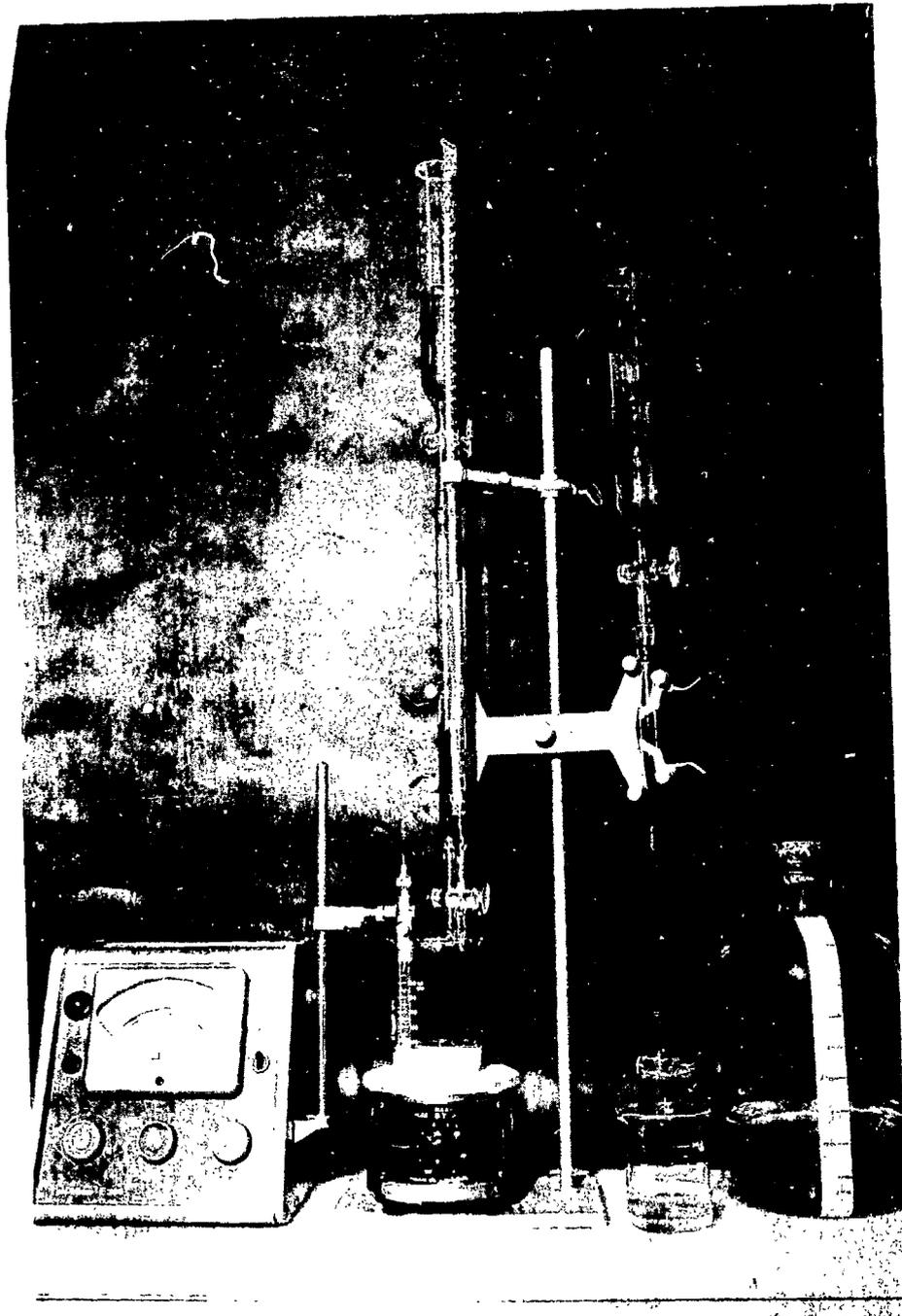


FIGURA 23 - Fotografia do equipamento utilizado na purificação do zircônio por troca iônica.

de zirconilo, determinou-se o ponto de "break-through" da resina catiônica para este metal, usando ferro marcado $^{59}_{26}\text{Fe}$ (45,6 dias, β e γ emissor), irradiado no reator IEAR-1 do Instituto de Energia Atômica, em São Paulo. Preparou-se uma solução de nitrato férrico, dissolvendo-se o ferro irradiado em ácido nítrico diluído. Adicionaram-se 2 ml de resina úmida na forma de hidrogênio na coluna de vidro e percolou-se a solução contendo o radioisótopo de ferro a uma vazão de 2 ml/min. Tomaram-se amostras de cada 3 ml do efluente, em tubos de plástico e mediram-se suas atividades em um contador de raios γ de fabricação da Nuclear Chicago. Com os resultados obtidos construiu-se um gráfico de "break-through" apresentado na Figura 24.

Procedimento:

Ajustava-se o pH da solução de carga (refinado) com hidróxido de amônio ao redor de 1 M, visando à obtenção de íons hidrolisados de zircônio formados em soluções fracamente ácidas ou neutras. A solução com o pH ajustado para cada experiência era percolada na coluna de resina com uma vazão de 3 ml/min. Depois da percolação de toda a solução de carga, a coluna era eluída com ácido clorídrico diluído, em seguida lavada com água desionizada, estando assim pronta para uma nova carga. No efluente era precipitado o hidróxido de zircônio, a frio, com hidróxido de amônio concentrado ou gás amônio. O precipitado com características gelatinosas era filtrado a vácuo, lavado com água desionizada, secado a 110 °C em estufa e finalmente calcinado a 900 °C a óxido de zircônio, em forno elétrico.

Resultados:

No decorrer da purificação do zircônio por troca iônica foram usadas as soluções provenientes da fase aquosa (refinados) da extração do urânio com TBP. O refinado tinha a seguinte composição média: 15-20 g/l em ZrO_2 , 0,15 a 0,30 g/l em Fe e 0,5 M em HNO_3 , ajustado para se obter um máximo rendimento em zircônio.

Foram as seguintes as variáveis investigadas no estudo de purificação do zircônio: temperatura, diluição, tempo de envelhecimento (tempo de estocagem da solução de carga de nitrato de zirconilo), concentração de zircônio e pH da solução de carga de nitrato de zirconilo. Mantiveram-se constantes o volume da solução de carga (10 ml), o volume de resina catiônica úmida (15 ml), a vazão do efluente (3 ml/min) e a concentração do ácido clorídrico usado como eluente (2,5M).

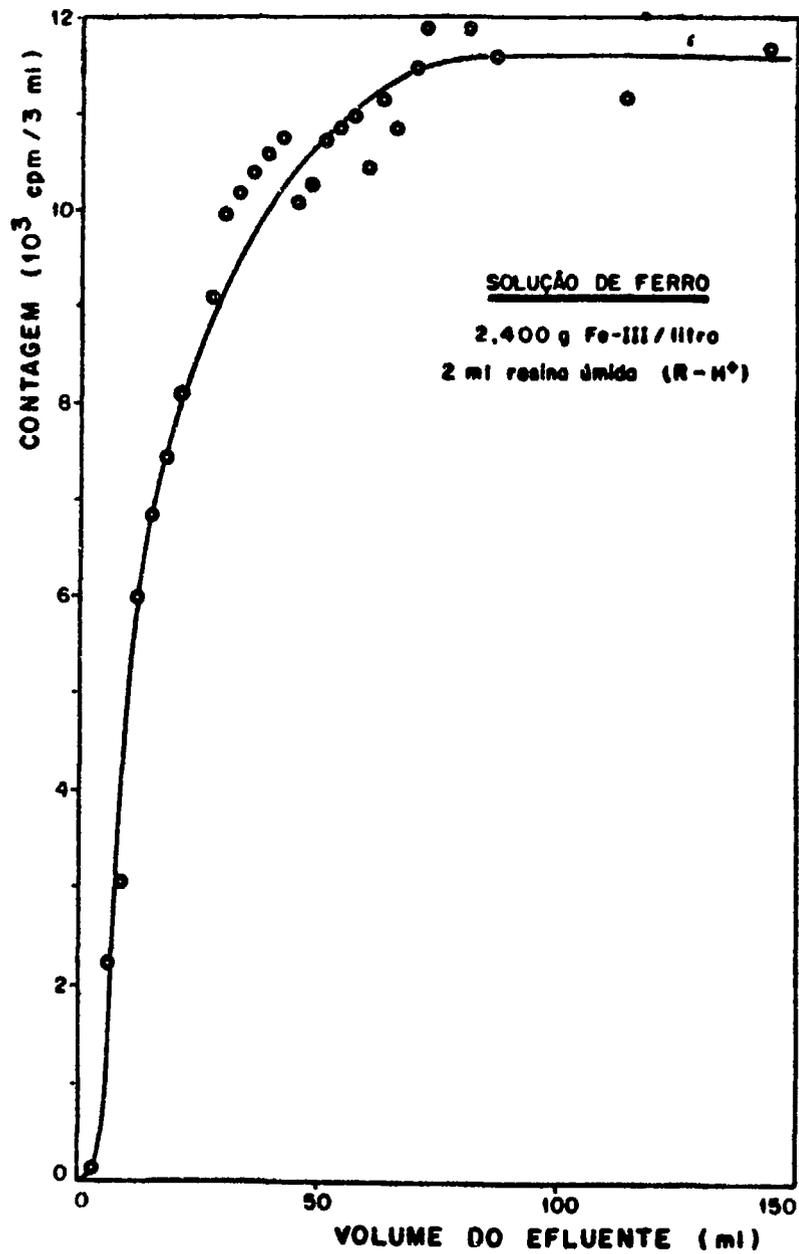


FIGURA 24 - Curva de "Break-through" para Fe-III de uma solução pura de nitrato férrico, em uma coluna de vidro com 310 mm de altura e 15 mm de diâmetro interno, com uma vazão de 2 ml/minuto.

No estudo da purificação do zircônio procurou-se determinar as melhores condições para a formação de zircônio coloidal na solução de carga de nitrato de zirconilo.

O fluxograma da purificação de zircônio e posterior obtenção de óxido de zircônio considerado comercial é dado na Figura 25.

Na primeira série experimental estudaram-se os efeitos da temperatura, da diluição com água desionizada, do tempo de envelhecimento e da concentração de zircônio na solução de carga. Os dados e os resultados obtidos nestas experiências encontram-se na Tabela 6.1.

Analisando-os, verifica-se que à temperatura ambiente (25 °C) a variação do rendimento de zircônio de cerca de 15% no efluente da coluna de resina iônica não é muito acentuada. O rendimento de zircônio aumenta e a descontaminação de ferro no efluente diminui para soluções de carga mais diluídas em ácido. Para soluções carga aquecidas previamente cerca de 85 a 90 °C por tempo de 30 minutos, os rendimentos de zircônio nos efluentes aumentaram para 80%, porém a descontaminação de ferro é muito imprecisa devido a provável formação de ferro coloidal na solução de carga. De um modo geral o aquecimento prévio das soluções carga favorece o rendimento de zircônio mas apresenta o inconveniente de aumentar o teor de ferro no efluente, diminuindo assim, de acordo com as especificações de pureza para óxidos de zircônio comercial a serem obtidos, posteriormente, pela calcinação do hidróxido de zircônio precipitado a partir deste efluente.

Na segunda série de experiências estudou-se o efeito de pH da solução de carga na purificação de zircônio por troca iônica.

Na Tabela 6.2 apresentam-se os resultados alcançados nesta série de experiências. Pela adição de amoníaco diluído houve precipitação de hidróxido de ferro. A partir do pH 3 precipitam-se o óxido hidratado de zircônio ou hidróxido de zircônio ($ZrO_2 \cdot 2H_2O$) e o hidróxido de ferro. O máximo rendimento de zircônio no efluente obtido nas experiências foi de 91%, porém a percentagem de descontaminação de ferro neste efluente foi de 51,5%, indicando que o ferro não foi totalmente retido na coluna de resina. Este efluente foi novamente percolado na coluna de resina e os resultados foram os seguintes: 54% de ZrO_2 e 2,8% de Fe no efluente da segunda coluna de resina. A solução carga com pH 2,2 ao ser percolada pela resina catiônica resultou um efluente contendo 74% sobre o zircônio e 6% sobre o ferro iniciais.

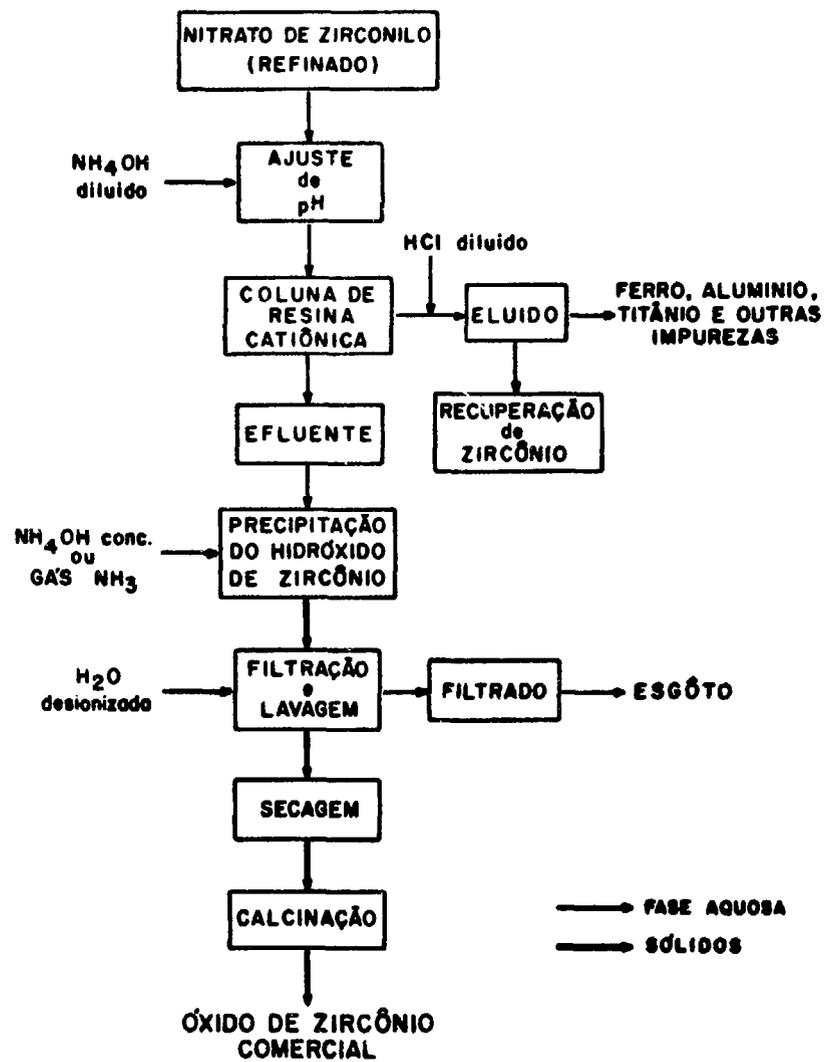


FIGURA 25 - Fluxograma do processo de purificação do zircônio por troca iônica e de obtenção do dióxido de zircônio de pureza comercial.

Tabela 6.1. Resultados da Purificação do Zircônio por Trocá Iônica. Estudo do Efeito da Temperatura da Solução de Carga de Nitrato de Zirconilo Visando à Formação de Zircônio Coloidal

(Coluna de Vidro: 15 mm de diâmetro interno e 310 mm de altura e 15 ml de resina catiônica, Nalcite HCR)

Experiências	pH da Solução de Carga	Temperatura da Solução de Carga (°C)	Massa de Zircônio (mg ZrO ₂)		Massa de Ferro (mg Fe)		Descontaminação de Ferro na Solução de Zircônio (%)	Rendimento de Zircônio no Efluente (%)
			Solução Carga	Efluente	Solução Carga	Efluente		
TR- 8	-	85	908,8	708,0	-	-	-	78,0
TR-14	1,5	ambiente	144,6	75,0	1,41	0,025	98,2	51,9
TR-15	1,7	ambiente	144,6	80,5	1,41	0,020	98,6	55,7
TR-16	1,2	ambiente	144,6	58,5	1,41	0,050	96,5	-
C-1	1,4	85	144,6	122,0	0,63	0,175	72,2	84,4
C-2	1,6	85	144,6	121,0	0,63	0,050	92,1	83,7
C-3	1,8	85	144,6	117,0	0,63	-	-	80,9
C-4	1,5	ambiente	292,0	185,5	3,00	0,350	88,3	63,5
C-5	1,4	85	292,0	243,0	3,00	1,750	41,7	80,5

Tabela 6.2. Resultados Experimentais da Purificação do Zircônio por Troca Iônica

Experiência	pH da Solução de Carga	Massa de Zircônio ZrO_2 (mg)		Massa de Ferro Fe (mg)		Descontaminação de Ferro na Solução de Zircônio (%)	Rendimento de Zircônio no Efluente (%)
		Solução Carga	Efluente	Solução Carga	Efluente		
NT-1	2,1	146	105	1,50	0,13	91,3	72,0
NT-2	2,5*	146	126	1,50	-	-	86,5
NT-3	3,0*	146	126	1,50	-	-	86,0
NT-4	2,3	149	135	3,49	1,80	-	91,0
NT-5	3,5	149	130	3,49	-	-	87,5
NT-6	2,1	149	105	3,49	0,11	97,0	70,5
NT-7	2,2	149	110	3,49	0,22	93,7	74,0

(*) A partir do pH=2,5 começa a coprecipitação de ferro e zircônio

Coluna de Vidro: 15 mm de diâmetro interno e 310 mm de altura e 15 ml de resina catiônica, Nalcite HCR

7. PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E DIURANATO DE SÓDIO OU AMÔNIO

7.1. Considerações Gerais

A literatura indica a existência de cinco tipos de óxidos de zircônio ⁽¹⁹⁾ (ZrO , Zr_2O_3 , ZrO_2 , Zr_2O_5 e ZrO_3), porém, destes, somente o dióxido de zircônio (zircônia) se encontra sob forma estável.

O dióxido de zircônio é encontrado em três modificações cristalinas: monoclinica (baddeleyita) que é estável acima de 1000 °C; tetragonal cuja estabilidade está entre 1000 e 1900 °C e cúbica que é estável em temperaturas superiores a 1900 °C. O óxido puro funde-se a cerca de 2900 °C e entra em ebulição a cerca de 4300 °C ⁽¹⁸⁾. Ainda não foram feitas investigações quanto à fase gasosa do óxido de zircônio. Cabe lembrar que somente o dióxido de zircônio monoclinico é encontrado na natureza, relativamente puro (baddeleyita), mas todas as três variedades cristalinas já foram preparadas em laboratório.

O dióxido de zircônio ou zircônia é preparado em larga escala pelas indústrias visando sua aplicação, no estado de óxido ou como composto intermediário, na preparação da esponja de zircônio metálico. A zircônia devido sua estabilidade é o produto final da decomposição térmica da maioria dos compostos oxigenados de zircônio, a saber: oxicloreto, sulfatos, nitratos, oxalatos, hidróxidos etc. A Figura 26 fornece um esquema geral de produção de dióxido de zircônio a partir de minérios zirconíferos. Os tratamentos dos minérios de zircônio, entretanto, depende do grau de pureza do óxido desejado para uma determinada aplicação industrial.

O dióxido de zircônio pode ser preparado por via úmida (Figura 26), pela oxidação completa do metal, pela calcinação do hidróxido precipitado em solução, pela calcinação direta de certos compostos de zircônio e, por via seca, pela fusão direta em forno a arco do minério zirconífero em presença de cal (CaO), carvão e limalhas de ferro.

BLUMENTHAL ⁽¹⁸⁾ apresenta as principais constantes físico-químicas obtidas para o dióxido de zircônio.

A zircônia encontra largo emprego industrial ^(18,19,21), como matéria prima para a produção do zircônio metálico e outros compostos de zircônio. A aplicação industrial da zircônia depende muito de suas propriedades físico-químicas

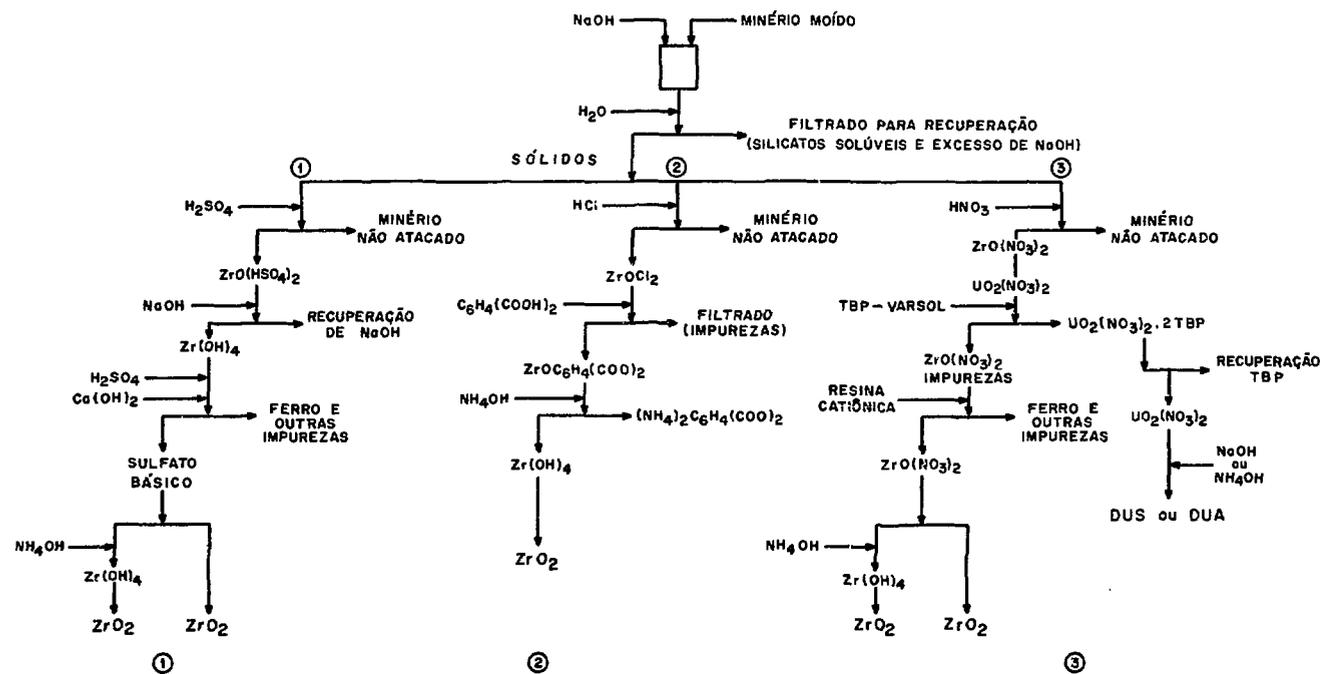


FIGURA 26 - Esquemas gerais da preparação do dióxido de zircônio a partir de um minério zirconífero moído. (78,80,81,113,114,115) e (3) proposto nesta dissertação.

cas. O alto ponto de fusão e o baixo coeficiente de expansão térmica contribuem para que seja o principal componente em materiais refratários. O dióxido de zircônio produzido pelo aquecimento com 3 a 5% de outros óxidos, preferencialmente o óxido de cálcio, é conhecido nas indústrias como zircônia estabilizada e conduz a uma boa eficiência em corpos refratários acima de 2200 °C.

O pó do dióxido de zircônio, pela sua alta dureza, é usado como polidor de vidros, abrasivo e em materiais resistentes à fricção. Serve também como endurecedor de metais destinados à produção de ferramentas e moldes (estamparia). Seu alto índice de refração permite o uso como opacificante cerâmico em polimentos e esmaltes de peças cerâmicas. Por suas propriedades luminescentes, quando irradiados por elétrons ou com ondas ultravioletas curtas, aumentam a vida dos cátodos de lâmpadas fluorescentes ao serem adicionados ao revestimento do cátodo.

A zircônia, em certos tipos de vidros, diminui o coeficiente de expansão térmica e aumenta a resistência química deles. Acima de 5% pode ser usada em vidros oftálmicos ópticos protetores dos olhos, pois, absorve os raios infravermelhos e ultravioletas indesejáveis. Por sua elevada resistência elétrica, a zircônia é utilizada em isoladores cerâmicos. O dióxido de zircônio possui uma capacidade seletiva muito eficiente na remoção do telúrio e do mercúrio, principalmente do telúrio, do selênio bruto.

Cabe salientar que o dióxido de zircônio para ser empregado no ramo de energia atômica deve ser nuclearmente puro e reduzido a zircônio metálico. Um óxido de zircônio nuclearmente puro significa que está isento de óxido de háfnio. Esta especificação é muito importante quando do seu emprego no campo nuclear, porque o zircônio tem uma baixa seção de choque para captura de nêutrons térmicos ($\sigma = 0,18$ barn), enquanto que o háfnio a tem muito alta ($\sigma = 115$ barn). O zircônio, neste ramo, é aplicado como material de construção de reatores nucleares em virtude de sua boa resistência, resistência à corrosão e por suportar temperaturas elevadas que surgem no interior dos reatores térmicos quando estes se encontram em operação (116,117,118). De acordo com as especificações internacionais de pureza, o zircônio para ser empregado em reatores de potência deve possuir um teor inferior à 100 ppm (partes por milhão) em relação háfnio/zircônio.

O dióxido de zircônio comercial para ser usado nos diversos setores industriais, citados anteriormente, de acordo com os critérios de pureza internacionais, é classificado em cinco tipos de óxidos, conforme pode ser visto na Tabela 7.1. O dióxido de zircônio comercial, segundo a nomenclatura de Bruxelas e a classificação tarifária, é comercializado sob a especificação 28.28 e contém

Tabela 7.1. Especificação Internacional de Pureza para o Óxido de Zircônio Comercial da "The British Aluminum Co. Ltd.", Londres, Inglaterra.

Componente	Graus de Pureza de (Zr + Hf)O ₂ (%)				
	Tipo S	Tipo D	Tipo G	Tipo ZS	Tipo ZF
ZrO ₂ + HfO ₂	99,0 (-)*	98,0 (-)	99,0 (-)	99,0 (-)	98,0 (-)
SiO ₂	0,10 (0,25)	0,10 (0,25)	0,10 (0,25)	0,10 (0,25)	0,15 (0,25)
TiO ₂	0,08 (0,15)	0,08 (0,15)	0,08 (0,15)	0,08 (0,15)	0,08 (0,15)
Fe ₂ O ₃	0,025 (0,06)	0,025 (0,06)	0,015 (0,06)	0,025 (0,06)	0,025 (0,06)
SO ₃	0,25 (0,40)	0,95 (0,8-1,2)	0,30 (0,40)	0,25 (0,40)	0,30 (0,40)
Perda por Ignição (1200 °C)	0,30 (0,80)	1,50 (0,170)	0,30 (0,60)	0,30 (0,80)	0,40 (0,80)

(*) Os valores entre os parênteses indicam o limite percentual máximo de cada componente no respectivo óxido de zircônio

2% de óxido de háfnio, aproximadamente,

GILBERT et alii (119) obtiveram um óxido de zircônio comercial (tipo CSF) a partir da primeira cristalização a 900-25 °C do cloreto de zirconilo, proveniente do zircoo extraído das areias do Oregon, EUA, com as seguintes características.

	Fe	Si	Ti	Al
Zircão refinado	1000*	1000	1000	50
Zircão bruto	500	300	1000	50

(*) Os resultados analíticos são dados em ppm.

7.2. Contrôle de Qualidade do Produto

Na Tabela 7.2 encontra-se uma análise representativa espectroquímica semiquantitativa dos elementos traços do óxido de zircônio comercial, obtido a partir do tratamento do caldasito de Poços de Caldas, Minas Gerais. De acordo com a Tabela 7.2 o óxido produzido contém certas quantidades de ferro, de silício e de titânio.

É importante notar que o teor em Si é cerca de 1000 ppm, indicando que deve haver uma melhor descontaminação de sílica na fase de abertura do minério. O titânio é parcialmente eliminado na operação de troca iônica com resina. A descontaminação de ferro no óxido de zircônio obtido é satisfatória.

7.3. Preparação do Diuranato de Sódio ou Amônio

De um modo geral, o diuranato de sódio (DUS) é o produto final do tratamento químico de minérios uraníferos. O DUS é preparado pela precipitação do urânio em solução, sob pH e temperatura controladas, pela adição de hidróxido de sódio à solução resultante da lixiviação do minério uranífero com ácido inorgânico (fase de abertura do minério). Neste trabalho obteve-se o diuranato de amônio (DUA). A análise representativa espectroquímica semiquantitativa dos elementos traços apresentada na Tabela 7.3, mostrou que o diuranato obtido era um concentrado impuro de urânio e que necessitaria de uma purificação posterior.

Tabela 7.2. Análise Espectroquímica Semiquantitativa dos Elementos Traços no Óxido de Zircônio Comercial Obtido do Caldasito de Focos de Caldas, Minas Gerais.

Elemento	ppm
Fe	~ 1000
Si	~ 1000
Mn	~ 2
Mg	~ 1
Pb	<< 1
Cr	< 10
Sr	1-10
Al	~ 200
Ni	~ 1
Cu	< 1
Cd	< 1
Ti	> 1000

Tabela 7.3. Análise Espectroquímica Semiquantitativa dos Elementos Traços do Diuranato de Amônio Obtido do Caldasito de Poços de Caldas, Minas Gerais,

Elemento	ppm
Fe	~ 520
Si	> 260
Mn	> 54
B	> 5,2
Mg	≤ 2
Pb	> 50
Cr	8-50
Sn	~ 20
Al	> 500
Ni	~ 12
Bi	~ 50
Cu	10-20
Cd	~ 5
Zn	> 500
P	> 500
Ag	~ 2

8. ASPECTOS ECONÔMICOS DO PROCESSO

8.1. Considerações Gerais

O fluxograma visando ao aproveitamento do zircônio e do urânio a partir do caldasito foi desenvolvido em escala de laboratório (Figuras 12,22 e 25). Após a determinação das condições ótimas de operação para cada fase do processo, esquematizou-se uma experiência em escala piloto que teve por objetivo de experimentar o fluxograma proposto. Ela foi realizada em duas fases:

1^a fase) A abertura do caldasito, até a separação com TBP-varsol do par urânio-zircônio e subsequente obtenção do diuranato de amônio (DUA), foi feita nas instalações da Administração da Produção da Monazita (APM) em São Paulo.

2^a fase) A purificação do zircônio e posterior obtenção do dióxido de zircônio de grau comercial foi efetuada nas dependências da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica em São Paulo.

Nesta experiência, modificou-se o tipo do processo utilizado na separação com TBP-varsol do par urânio-zircônio. Em laboratório, esta separação líquido-líquido foi conseguida por meio de um processo descontínuo, usando-se um misturador e um decantador (vide Capítulo 5) para obter uma mistura das fases orgânica e aquosa, enquanto que na escala piloto, o processo empregado foi o contínuo, em três estádios de extração em contracorrente. O processo contínuo apresentou problemas na extrapolação dos dados obtidos do processo descontínuo para este processo, por causa do equipamento de extração usado. Será realizado, futuramente, um estudo pormenorizado da separação contínua do par urânio-zircônio usando este equipamento.

Os resultados da experiência em escala piloto são apresentados a seguir em um balanço material global, bem como uma estimativa dos custos de produção do óxido de zircônio comercial preparado pelo fluxograma proposto.

8.2. Balanço Material Global do Processo

Para o cálculo do balanço material global do processo de aproveitamento do urânio e do zircônio, partindo-se do caldasito, tomou-se como base de cálculo 1 kg de caldasito moído (250 malhas), com a seguinte composição química: 62,3% em ZrO_2 , 0,35% em U_3O_8 , 5,89% em Fe_2O_3 , 0,6% em TiO_2 e 20% em SiO_2 .

Na Figura 27 acha-se esquematizado o fluxograma geral do processo e os dados analíticos que possibilitaram o cálculo do balanço material preliminar do processo proposto nesta dissertação. O balanço material foi feito com os dados de uma só experiência no fluxograma estabelecido e os resultados são apresentados na Tabela 8.1. O consumo de reagentes utilizados no processo encontra-se na Tabela 8.2.

No processo aqui proposto, as recuperações de U_3O_8 e de ZrO_2 são de 75% e 70%, respectivamente. O baixo rendimento na recuperação do zircônio resulta das perdas ocorridas nas fases de abertura do caldasito pelo hidróxido de sódio e a purificação do zircônio por troca iônica. O rendimento na recuperação de U_3O_8 , partindo do caldasito, não ultrapassou a 75%, porque a reextração do urânio não foi satisfatória pelo fato de se ter usado somente dois estádios de reextração.

Na fase de abertura do caldasito aparece uma perda de material de 100g em ZrO_2 , correspondendo a 15% do ZrO_2 contido no caldasito, aproximadamente. Esta perda ocorre, principalmente, por causa da remoção deficiente da massa fundida agregada nas paredes internas do cadinho de ferro fundido e, também, nas pás do agitador mecânico de aço inoxidável usados para a fusão alcalina do caldasito. A remoção deve ser feita quando a massa fundida ainda estiver quente, pois, em caso contrário, ela se solidifica, tornando-a mais difícil.

Foram os seguintes os rendimentos obtidos pela experiências nas principais fases do processo:

- a. Abertura do caldasito: A solubilização do zircônio foi de 80% em ZrO_2 , a solubilização do urânio acompanha a do zircônio.
- b. Separação do par urânio-zircônio: A extração do urânio em um sistema TBP- CH_2Cl_2 - HNO_3 - H_2O -nitrato de zirconilo foi de 91% em urânio (100% em U_3O_8).
- c. Purificação do zircônio: A purificação do zircônio por resina catiônica forte foi de 86% em ZrO_2 .
- d. Precipitação do hidróxido de zircônio e do diuranato de amônio: A precipitação desses dois produtos foi de 100 %.

Utilizando-se os resultados analíticos foi possível calcular os respectivos consumos de hidróxido de sódio na fusão alcalina do caldasito e de ácido

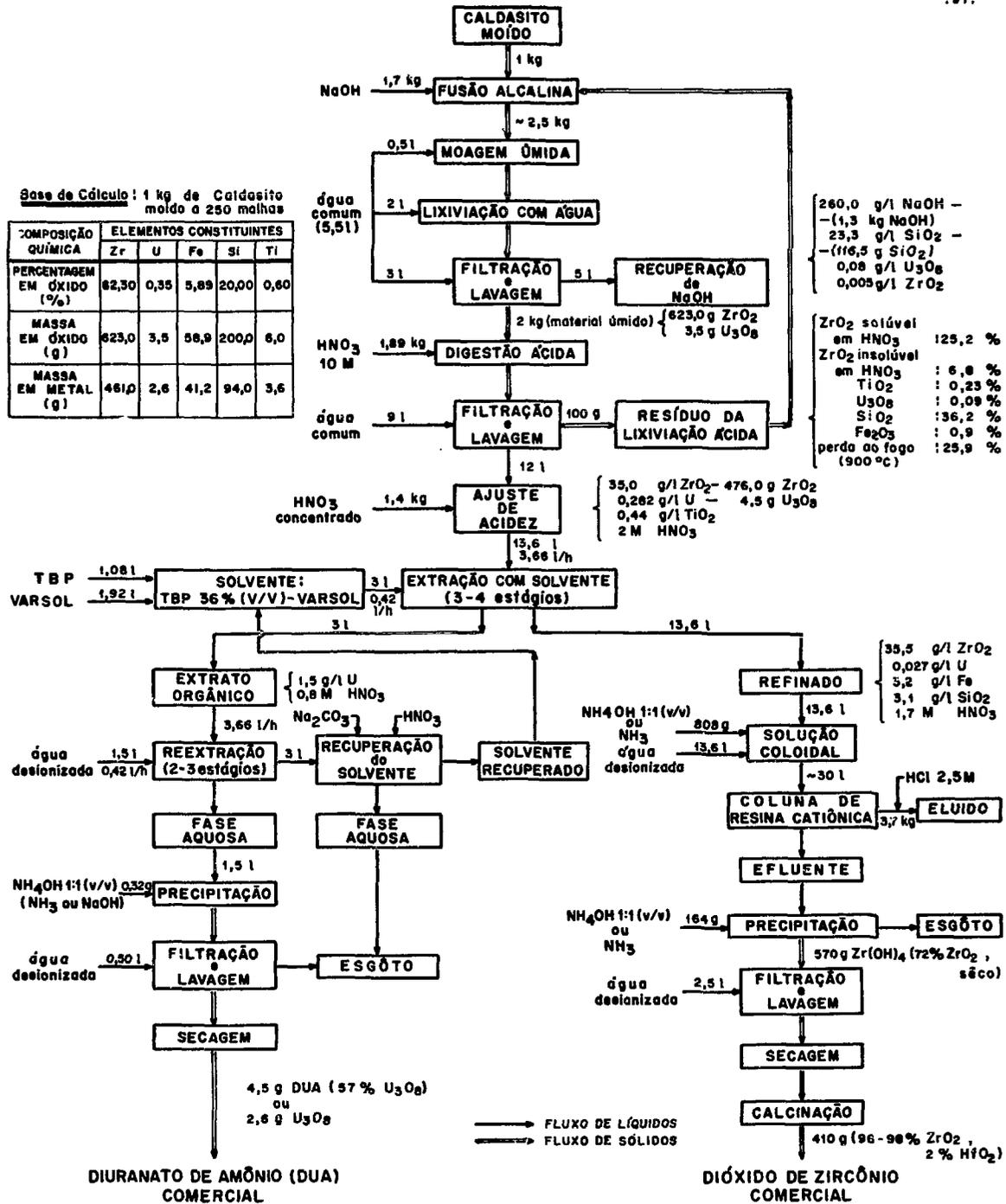


FIGURA 27 — Fluxograma Geral do Processo de Obtenção do Óxido de Zircônio Comercial e do Diuranato de Amônio (DUA) Comercial, partindo do Caldasito, da Região de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais

Tabela 8.1. Balanço Material do Processo Proposto para o Aproveitamento de Zircônio e do Urânio Partindo do Caldasito

Base de Cálculo: 1000 g de Caldasito Moído a 250 Malhas

Principais Componentes do Caldasito	ZrO ₂ (g)	U ₃ O ₈ (g)	Fe ₂ O ₃ (g)	SiO ₂ (g)	TiO ₂ (g)
Matéria Prima: Caldasito	623	3,5	58,9	200	6
1. Lixiviação com Água: Filtrado	0,03	0,4	-	116	-
2. Lixiviação com Ácido Nítrico: Filtrado	476	4,5	62,2	42,2	6
Resíduo	25,2 (*) 6,8 (**)	0,09	0,9	36,3	0,2
3. Extração com TBP-varsol: Refinado	476	0,37	62,2	42,2	6
Extrato Orgânico	1	3,7	-	-	-
4. Purificação com Resina Catiônica: Efluente	410	-	4	42,2	-
Eluído	65	-	58,3	-	-
5. Precipitação com Hidróxido de Amônio: Urânio	-	2,6	-	-	-
Zircônio	410	1,0	-	-	-

(*) - Massa de ZrO₂ Solúvel em HNO₃ no Resíduo da Lixiviação com Ácido

(**) - Massa de ZrO₂ Insolúvel em HNO₃ no Resíduo da Lixiviação com Ácido

Tabela 8.2. Consumo dos Reagentes no Processo Proposto. Base de Cálculo: 1000 g de Caldasito Moído a 250 Malhas

Tipos de Reagentes	NaOH (90%) (g)	HNO ₃ (70%) (g)	NH ₄ OH (50%) (g)	HCl (25%) (g)	Água (dm ³)	
					Comum	Desionizada
1. Fusão Alcalina	1700	-	-	-	-	-
2. Lixiviação com Água	1300	-	-	-	5	-
3. Lixiviação com Ácido Nítrico	-	3 402	-	-	9	-
4. Extração com TBP-varsol: Refinado	-	1 457	-	-	-	-
Extrato Orgânico	-	153	-	-	-	-
Reextração do Urânio	-	-	-	-	-	1,5
5. Purificação com Resina Catiônica: Solução Carga	-	-	808	-	-	13,6
Solução de Lava	-	-	-	-	-	5,0
gem	-	-	-	-	-	5,0
Eluente	-	-	-	3 660	-	-
6. Precipitação com Hidróxido de Amônio: Urânio	-	-	0,32	-	-	0,5
Zircônio	-	-	164	-	-	2,5

nítrico na lixiviação com ácido. O consumo de hidróxido de sódio no processo foi de 400 g NaOH/g caldasito e o consumo de ácido nítrico na lixiviação ácida foi de 1,7 g HNO₃/g caldasito.

8.3. Estimativa dos Custos de Produção do Óxido de Zircônio Comercial e do Diuranato de Amônio

Efetuuou-se uma análise econômica preliminar do processo de aproveitamento do urânio e do zircônio partindo do caldasito, proposto nesta dissertação, a fim de estimar os custos de produção dos compostos acabados, isto é, o dióxido de zircônio e o diuranato de amônio. O custo de produção relativo ao óxido de zircônio comercial acha-se na Tabela 8.3. É interessante lembrar que os custos referentes à produção do diuranato de amônio são debitados ao custo de produção do óxido de zircônio comercial. Na Tabela 8.3 nota-se que os consumos de NaOH e HNO₃ são os elementos de custos mais importantes do processo, representando cerca de 60% do custo de produção do óxido de zircônio comercial. O custo de produção do ZrO₂ foi considerado de duas maneiras: processo com perdas e processo sem perdas. A estimativa do custo de produção do ZrO₂, considerando as perdas do processo, é da ordem de Cr\$ 12,00 por kg de ZrO₂ e para o processo sem perdas, pois, estas podem ser eliminadas, quando o processo for adaptado para uma escala maior, situa-se na faixa de preços de Cr\$ 8,24 a Cr\$ 9,21 por kg de ZrO₂.

Em 1970, as importações brasileiras de óxido de zircônio comercial foram superiores a 125 toneladas anuais ⁽¹²⁰⁾ (Tabela 8.4), correspondendo a um total aproximado de Cr\$ 762.000,00 (nesta soma não estão incluídas as despesas alfandegárias). Se esta quantidade de ZrO₂ fosse obtida a partir do caldasito, resultariam cerca de 630 kg de U₃O₈ sem qualquer espécie de ônus para o Brasil. Somente as reservas de caldasito estocadas no campo de mineração da Comissão Nacional de Energia Atômica (CNEN), no planalto de Poços de Caldas (vide pg. 6), supririam por tempo indefinido o mercado nacional relativo ao zircônio.

Tabela 8.3. Estimativa dos Custos de Produção do ZrO_2 Comercial e do Diuranato de Amônio (DUA)

Reagentes por Fase do Processo	Preço Unitário		Consumo de Reagente p/ Tonelada de Cal- dasito	Preço Total (Cr\$/t Caldasito)	Custo/kg ZrO_2 (Cr\$/kg)	Custo/kg ZrO_2 (Isento das per- das de Processo) (Cr\$/kg)
	Unidade	Cr\$				
I. Abertura do Caldasito						
1. Minério (60% ZrO_2) (*)	t	0,37	1000 kg	370,00	0,90	0,62
2. NaOH (98-99% NaOH)	kg	1,75	1700 kg	2 975,00	7,26	4,96
3. Água Comum	m ³	0,50	14 m ³	7,00	0,02	0,01
4. HNO_3 (65-70% HNO_3)	kg	0,85	3400 kg	2 890,00	7,00	4,82
II. Separação Urânio-Zircônio						
1. TBP 36% (v/v)-varsol (**)	-	-	-	-	-	-
2. Água Desionizada	m ³	1,00	2 m ³	2,00	-	-
III. Purificação do Zircônio						
1. Resina Catiônica (Malcite)(**)	-	-	-	-	-	-
2. Água Desionizada	m ³	1,00	10 m ³	10,00	0,02	0,02
3. HCl (35% HCl)	kg	0,11	3660 kg	403,00	0,98	0,67
4. NH_4OH (27-30% NH_3)	kg	0,57	808 kg	461,00	1,12	0,77
IV. Precipitação do Hidróxido de Zircônio e Diuranato de Amônio						
1. NH_4OH (27-30% NH_3)	kg	0,57	164 kg	93,00	0,23	0,16
2. Água Desionizada	m ³	1,00	3 m ³	3,00	-	-
Custo Total dos Reagentes	-	-	-	7 214,00	17,53	12,03
V. Crédito para Subprodutos: Recuperação de NaOH na Fase de Abertura do Caldasito						
	kg	1,75	1300 kg	-2 275,00	-5,55	-3,79
Custo Estimado de Produção Óxido de Zircônio Comercial	-	-	-	4 939,00	11,98	8,24

Fontes de Preços: (*) E/M.J., 172, nº 1, pp. 114 - janeiro 1971. Demais Reagentes: Revista Química e Derivados nº 73, pp. 69-70 - novembro 1971.

(**) - Estes dois reagentes (TBP 36% (v/v)-varsol e resina catiônica) são considerados como ativo fixo.

Tabela 8.4. Importação Brasileira de Óxido de Zircônio Comercial⁽¹²⁰⁾

Dados de Importação Referentes ao Ano de 1970

Tarifa Alfandegária para o ZrO_2 : 28.28.025

Países Exportadores	Peso Líquido (kg)	Preço	
		cif US\$	fob US\$
Alemanha Ocidental	98 500	123 242,00	117 724,00
Estados Unidos da América	10 726	17 371,00	16 524,00
Reino Unido	16 000	21 483,00	20 345,00
Países Baixos	2	3,00	3,00
Suíça	amostra	13,00	13,00
Totais	125 228	162 112,00	154 609,00

9. CONCLUSÕES GERAIS E DISCUSSÃO

O estudo apresentado nesta dissertação propõe uma linha de tratamento químico do zircônio e do urânio do caldasito proveniente da região de Poços de Caldas, do Estado de Minas Gerais, Brasil, visando ao seu aproveitamento .

Esta linha divide-se em três fases:

- a. Abertura do Caldasito
- b. Extração Seletiva do Urânio
- c. Purificação do Zircônio

O método mais eficiente para a decomposição do caldasito é uma fusão com hidróxido de sódio, seguida de duas lixiviações, uma com água e outra com ácido nítrico. Na lixiviação com água, elimina-se o excesso de hidróxido de sódio e grande parte da sílica residual. Esta fase de processo permite uma recuperação do hidróxido de sódio de 76,5% e uma eliminação de sílica 57%, aproximadamente. Na lixiviação com ácido nítrico, dá-se a solubilização do zircônio e do urânio contidos na massa da fusão, sob a forma de nitrato de zirconilo e nitrato de uranilo, respectivamente. A solubilização do zircônio é da ordem de 80% em ZrO_2 ; a solubilização do urânio acompanha a do zircônio.

Na separação do par urânio-zircônio empregou-se uma extração líquido-líquido. A diferença acentuada entre os coeficientes de distribuição e a rápida separação das fases, permitiu uma separação segura e eficiente de urânio do zircônio na solução resultante da lixiviação com ácido nítrico. A mistura orgânica utilizada na separação foi o fosfato de n-tributila (TBP) 36% (v/v) -var sol. Esta operação possibilita ampla liberdade na obtenção dos produtos finais. O solvente, após a extração, é recuperado e enviado ao início da extração, evitando desse modo qualquer perda de urânio no processo. O rendimento de extração do urânio foi de 9% em urânio.

Consegue-se a purificação do zircônio por troca iônica, usando-se uma resina catiônica forte (Malcite HCR) na forma de hidrogênio. As principais impurezas (Fe^{+++} , Al^{+++} e Ti^{4+}) contidas na solução de carga ficam retidas na resina, enquanto o zircônio aparece purificado no efluente. Este método explora a propriedade do zircônio formar colóides em soluções aquosas de baixa acidez. Assim, o zircônio não é retido na coluna de troca iônica. A resina usada na coluna de troca é regenerada com ácido clorídrico, lavada com água desionizada e

utilizada novamente no processo. O rendimento de purificação do zircônio por troca iônica foi superior a 86% em ZrO_2 .

As condições otimizadas para as variáveis do processo foram as seguintes:

1.- Abertura do Caldasito

a. Fusão com NaOH:

tempo de fusão: $1,52 \pm 0,1$ horas
temperatura de fusão: 805 ± 15 °C
relação NaOH/caldasito: 1,7 kg/kg

b. Lixiviação com água:

tempo de lixiviação : 1 hora
temperatura de lixiviação: 70 - 90 °C
relação líquido/sólido: 2/1 l água/kg massa fundida

c. Lixiviação com HNO_3 :

tempo de lixiviação: 2 horas
temperatura de lixiviação: 90°C
relação sólido/líquido: 1/2 kg massa fundida/l HNO_3 10 M

2.- Extração Seletiva do Urânio

a. Extração:

fase orgânica: TBP 36% (v/v) - varsol
sistema de operação: TBP-varsol- HNO_3 - H_2O -nitrato de zirconilo-nitrato de urânio
concentração do zircônio na solução de alimentação: 30-40 g ZrO_2 /l
acidez livre da solução de alimentação: 2 M em HNO_3

Processo Descontínuo:

dois estádios de extração
relação O/A: 1/10 (v/v)
temperatura de extração: 30 °C

Processo Contínuo:

três ou quatro estádios de extração com alimentação das fases orgânica e aquosa em contra corrente.

relação de vazões solvente/aquoso: 1/10 (v/v)

tempo de residência por estádio de extração: 3 minutos

tempo total de operação de extração: 3,5 horas

temperatura de extração: 25 °C

b. Reextração

dois a três estádios de reextração com alimentação das fases orgânica e aquosa em contra corrente.

relação das vazões de entrada solvente/aquoso: 10/1 (v/v)

tempo de residência por estádio de reextração: 3 minutos

tempo total de operação de reextração: 50 minutos

temperatura de reextração: 25 °C

3.- Purificação do Zircônio

resina catiônica forte (Nalcite HCR) na forma de hidrogênio (R-H⁺)

concentração do zircônio na solução de carga: 15 - 20 g ZrO₂/l

temperatura do processo: 25 °C

pH da solução de carga: 2,2 - 2,3 (25 °C)

vazão de carga: 120 - 180 ml/h

concentração do eluente: 2,5 M em HCL

4.- Precipitação do Hidróxido de Zircônio e do Diuranato de Amônio

a. Hidróxido de zircônio

pH de precipitação: 3,5 - 4,5 (25 °C)

temperatura de precipitação: 25 °C

b. Diuranato de amônio:

pH de precipitação: 6,5 - 7,5 (25 °C)

temperatura de precipitação: 60 °C

5. Calcinação do Hidróxido de Zircônio

tempo de calcinação: 1 hora

temperatura de calcinação: 900 °C

O processo aqui proposto é uma contribuição aos estudos relativos ao caldasito. O óxido de zircônio de grau comercial, contendo 96 a 98% em ZrO_2 é obtido como produto principal e o diuranato de amônio, também como grau comercial, contendo 57% em U_3O_8 , como subproduto. Os dados finais resultam de uma única experiência no fluxograma apresentado. Dêste modo existem certos pontos que deverão ser estudados antes de qualquer pensamento em projetar uma instalação industrial para a obtenção do óxido de zircônio comercial e do diuranato de amônio, partindo do caldasito. A baixa qualidade do diuranato de amônio resultou de não ter havido uma fase de lavagem com ácido nítrico 1 M da fase orgânica de extração, possibilitando um arraste de 23% em ZrO_2 para a linha de urânio. Entretanto, esta preocupação deixa de existir levando em conta que a equipe da DEQ domina a tecnologia de purificação de urânio pela técnica de extração por solventes, aqui aplicada.

Concluiu-se, por uma análise econômica preliminar que o custo de produção do ZrO_2 estaria na faixa de preços de Cr\$ 8,20 a Cr\$ 9,20 por quilograma de ZrO_2 . O custo de produção do diuranato de amônio é inteiramente debitado no custo de produção do ZrO_2 . Esta estimativa de custo para o ZrO_2 é competitiva com a do mercado internacional. Para uma produção de 100 toneladas anuais de ZrO_2 haveria uma subprodução de 500 quilogramas de U_3O_8 , sem qualquer ônus para o processo. A produção do ZrO_2 partindo do caldasito é cerca de duzentas vezes superior à do U_3O_8 . O custo de produção do ZrO_2 é um pouco elevado, pois, é uma estimativa de custo baseada em uma experiência. Esta estimativa, portanto, pode sofrer alterações de forma a reduzir o custo do produto acabado. O custo dos equipamentos e a mão de obra não foram considerados nesta análise preliminar por falta de dados analíticos.

A separação de háfnio-zircônio, visando à obtenção do óxido de zircônio nuclearmente puro, partindo-se das soluções de nitrato de zirconilo resultantes do tratamento químico do caldasito, não foi cogitada nesta dissertação. Este estudo será realizado, posteriormente, na Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, em São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) WHITE, M.G. - Apud TOLBERT, G.E. - Geol. Survey Bull. 1185-C, 1966, pp. C-1.
- (2) TOLBERT, G.E. - The Uraniferous Zirconium Deposits of the Poços de Caldas Plateau, Brazil, Geol. Survey Bull. 1185-C, 1966.
- (3) Comunicação Interna da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Rio de Janeiro, 1971.
- (4) TELXEIRA, E.A. - Boletim nº 55 da Divisão de Fomento da Produção Mineral, 1943.
- (5) DEREY, O.A. - Geo. Soc. London, Quart. Jour. 43, I, 1887, pp. 457-473.
- (6) BARBOSA, O. - Avulso nº 8 do Serviço de Fomento da Produção Mineral, 1936.
- (7) GUIMARÃES, D. - Monog. nº 2 Departamento dos Serviços Geográfico e Geológico, Belo Horizonte, 1934.
- (8) RIBEIRO FRANCO, R. - Boletim XLIX, Mineralogia nº 7, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, 1945, pp. 7-31.
- (9) RIBEIRO FRANCO, R. e W. LOEWENSTEIN - Am. Mineralogist 33, nº 3-4, 1948, pp. 142-151.
- (10) GUIMARÃES, D. - Instituto de Tecnologia Industrial, Boletim nº 2, 1946.
- (11) GUIMARÃES, D. - Instituto de Tecnologia Industrial, Boletim nº 5, 1947.
- (12) ANDRADE RAMOS, J.R. - Palestra proferida na conferência de abertura do Simpósio sobre Recuperação de Urânio de seus Minérios e de outras Fontes, Agência Internacional de Energia Atômica, São Paulo, 1970.
- (13) VAN THOOR, T.J.W., Materials and Technology, Londres, Longmans, Green & Co. Ltd., 1968, Vol. I, Cap. 14, pp. 611.
- (14) KLAPROTH, M.H. - Klaproths Beiträge 1, 1789, pp. 203.
- (15) CONNICK, R.E. e W.H. MCVEY - The Aqueous Chemistry of Zirconium. J. Am. Chem. Soc. 71, 1949, pp. 3182-91.
- (16) BLUMENTHAL, W.B. - Some Features of Zirconium Chemistry. J. Am. Chem. Educ. 26, nº 9, 1949, pp. 472-475.
- (17) BLUMENTHAL, W.B. - Toward a System of Zirconium Chemistry. Ind. Eng. Chem. 46, 1954, pp. 528-539.
- (18) BLUMENTHAL, W.B. - The Chemical Behavior of Zirconium. Princenton, N.J., D. Van Nostrand Co., Inc., 1958.

- (19) MELLOR, J.W. - A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Green and Co., Londres, 1947, Cap. XLII, pp. 98-165.
- (20) LARSEN, E.M. - Recent Advances in the Chemistry of Zirconium and Hafnium. J. Chem. Educ. 28, 1951, pp. 529-535.
- (21) PASCAL, P., Ed., Zirconium et Hafnium. Nouveau Traité de Chimie Minérale, Paris, Masson et Cie., Éds., 1963, pp. 211-765.
- (22) MARDEN, J.W. e M.N. RICH - Investigations of Zirconium with Especial Reference to the Metal and Oxide. Bull. U.S. Bur. Min. 186, 1921.
- (23) ROSSITER, E.C. e P.H. SANDERS - J. Soc. Chem. Ind. 40, 1921, pp. 70, T.
- (24) BEYER, G.H., D.R. SPINK, J.B. WEST e H.A. WILHELM - Caustic Treatment of Zircon Sands. Iowa St. Coll. Rept. n° 437, 1954, pp. 33.
- (25) D'ANS, J. e J. LÖFFLER - Z. Anorg. Allgem. Chem. 191, 1930, pp. 1-35.
- (26) KROLL, W.J. e A.W. SCHLECHTEN - Bur. of Mines Circ. 7341, 1946.
- (27) WEISER, H.B. - Inorganic Colloid Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1935, vol. 2, pp. 264-6.
- (28) FALINSKI, M. - Ann. Chim 16, 1941, pp. 237-325.
- (29) CHAUVENET, E. e L. NICOLLE - Compt. rend. 166, 1918, pp. 781-3 e 821-4.
- (30) WEIBULL, M. - Acta. Univ. Lund. 18, 1881, pp. 34.
- (31) LISTER, B.A.J. e L.A. MCDONALD - Some Aspects of the Solution Chemistry of Zirconium. J. Chem. Soc. 4, 1952, 4315-4330.
- (32) MOORE, R.L. - The Mechanism of Extraction of Uranium by Tributyl Phosphate. AECD-3196, 1951.
- (33) GOLDSCHMIDT, B. P. REGNAUT e I. PREVOT - Solvent Extraction of Plutonium from Uranium Irradiated in Atomic Piles. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 9. 1956, pp. 492-497.
- (34) GRUVERMAN, I.J. - Extraction of Nitric Acid Solutions with Tributyl Phosphate. S.M. thesis in chemical engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massa., 1955.
- (35) ALCOCK, K, et alii. - Trans. Farady Soc. 52, 1956, pp. 39.
- (36) MCKAY, H.A.C. - Tri-n-butyl Phosphate as an Extracting Agent for the Nitrates of the Actinides Elements. Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, 7, 1956, pp. 314-17.

- (37) HUDSWELL, F. e J.M. HUTCHESON - Methods of Separating Zirconium from Hafnium and their Technological Implications. Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, 2, 1956, pp. 563-571.
- (38) SANCHEZ, R.R. et alii. Relatório J.E.N. 99 - DQ/130, Madrid, 1962.
- (39) KOROVIN, S.S. et alii. Composition of Zirconium Solvate with TBP. Zh. Neorg. Khim. 12, 1967, pp. 3128-31.
- (40) BRUCE, F.R. - Solvent Extraction Chemistry. Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, 7, 1956, pp. 100-112.
- (41) AYRES, J.A. Purification of Zirconium by Ion Exchange Columns. J. Am. Chem. Soc. 69, 1947, pp. 2879-2881.
- (42) SOUZA SANTOS, P. - Contribuição à Química do Zircônio. Estudos sobre os Óxidos Hidrosos de Zircônio. Tese de Concurso para a Livre-Docência da Cadeira de "Complementos de Química Inorgânica", E.P.U.S.P., 1961.
- (43) VERTÉS, P. - Preparation de l'Uranium a Partir des Concentrés. Nouveau Traité de Chemie Minérale, Paris, Pascal, Masson et Cie., Eds., 1963, pp. 130-179.
- (44) COX, D.R. - Planning of Experiments. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1958.
- (45) ACKOFF, R.L., S.K. GUPTA e J.S. MINAS - Scientific Method-optimizing applied research decisions. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- (46) DAVIES, O.L., Ed., The Design and Analysis of Industrial Experiments. Londres, Oliver & Boyd, 1956.
- (47) CHEW, V., Ed., Experimental Designs in Industry, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1958.
- (48) BOX, G.E.P. e K.B. WILSON - On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. Journal of the Royal Statistical Society, B 13, 1951, pp. 1-45.
- (49) WINER, B.J. - Statistical Principles in Experimental Design. New York, McGraw-Hill Co., Inc., 1962.
- (50) JOHNSON, N.L. e F.C. LEONE - Statistical and Experimental Design in Engineering and the Physical Sciences. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1964.
- (51) BOX, G.E.P. - The Exploration and Explotation of Response Surfaces. Biometrics 10, 1954, p. 16-61.

- (52) BOX, G.E.P. e P.V. YOULE - The Exploration and Exploitation of Response Surfaces II: An Example of the Link Between the Fitted Surface and the Basic Mechanism of the System. Biometrics **11**, 1955, pp. 287-323.
- (53) KROLL, W.Y. - Trans. Electrochem. Soc. **92**, 1947, pp. 263.
- (54) CAMPOS, T.P., A. LAKSCHEVITZ JR. e H.L. RÁDINO - Extração de Zircônio do Caldasito por Processo de Cloração. Ministério da Aeronáutica. Centro Técnico da Aeronáutica - IPD/PMR, vol. 13, nº 7, 1970.
- (55) MAY, S.L., A.W. HENDERSON e J.L. TEWS - Extraction of Zirconium from Nigerian High-Hafnium Concentrate. U.S. Bur. of Mines Rept. of Investigation nº 5747, 1961.
- (56) MAFFEI, F.J., J.R. PUCCI e W. FERREIRA - Chemical Aspects of the Uraniferous Zirconium Ore of the Poços de Caldas (Brazil). Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, **8**, P/134, 1956, pp. 116-119.
- (57) LAINER, A.I., M.A. KOLENKOVA e N.T. RYBACHUK - Production of Technical ZrO_2 from Baddeleyite Concentrates. Tsvetn. Metal nº 5, 1968, pp. 73-75.
- (58) DE BOER, J.H. - Zirconium. Ind. Eng. Chem. **19**, nº 11, 1927, pp.1256-1259.
- (59) RUTKOWSKI, W. - Prace Inst. Ministerstwa Hutnic **6**, 1954, pp. 176.
- (60) DE BOER, J.H. - Z. Anorg. Chem. **144**, 1925, pp. 190.
- (61) MAIER, C.G. - Patente Americana nº 2.501.952 - 28/3/1950.
- (62) DE ROHDEN, C., M. KASTNER e M. PAQUET - Patente Americana nº 2.564.522 - 14/8/1951.
- (63) MALETRA, B. - Patente Francesa nº 714.285 - 8/7/1930.
- (64) STEPHENS, W.W. - Zirconium Progress Report. Bur. of Mines Rept. II, **38**, 1952, pp. 1-12.
- (65) JAE, SIK HAN e JUNG, JAE MAENG - Studies on Metallic Zirconium Production from Zircon. Part I Alkali Fusion of Zircon Ore. Kwayon Hwibo, **5**, 1960, pp. 113-118.
- (66) AKERMAN, K. e J. SALAWA - Obtaining ZrO_2 from Zirconium Concentrates. Przemyst Chem. **39**, 1960, pp. 292-295.
- (67) BLANTON, J.W. - Process for Producing Sodium Zirconate from Zirconium - containing Ores. Patente Americana nº 3.029.132 - 10/4/1962.
- (68) BERGSTRÖM LOURENÇO, O. e P. de SOUZA SANTOS - Estudo do Ataque Químico Alcalino de Minérios de Zircônio Brasileiros. Boletim do Depto. de Engenharia Química, E.P.U.S.P., nº 17, 1963, pp. 14-37.

- (69) HAINBERGER, L. et alii. - Obtenção de sais de Urânio e Zircônio a partir de Caldasito. Divisão de Química Tecnológica do Instituto de Química da P.U.C., Rio de Janeiro, 1969. (85)
- (70) VENABLE, F.P. - J. Anal. App. Chem. 5, 1891, pp. 551.
- (71) ISHIBASHI, S. - Studies on Preparation of Zirconia from Formosean Zircon Sands. J. Japan Ceramic Assoc. 59, 1951, pp. 138. (86)
- (72) MARDEN, J.W. e F.N. RICH - Ind. Eng. Chem. 12, 1920, pp. 651-656.
- (73) PERRY, J.H., Ed. - Chemical Engineers' Handbook. Chemical Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 3rd edition, Section 15, 1950, pp. 960. (87)
- (74) Ibid., Section 3, pp. 125. (88)
- (75) LEVIN, E.M., C.R. ROBBINS e H.F. MCMURDIE - Phase Diagram for Ceramists. M.K. Reser, Ed., The American Ceramic Society, 1964, pp. 161. (89)
- (76) PATEL, S.R. - Extraction of Zirconia from Zircon. J. Sci. Ind. Res. (India) B 11, nov. 1952, pp. 502-503. (90)
- (77) KORACH, M e J.K. THOMAS, III - Separation of Silic from Zirconium or from Zirconium and Hafnium. Patente Inglesa nº 896.053 - 9/5/1962. (91)
- (78) JAE, SIK HAN e SOON, KIM KI - Studies on Metallic Zirconium Production from Zircon. Part II. Dissolution of Alkali Fusion Cakes to Acid. Kisul Yon'guso 3, 1964, pp. 54-56. (92)
- (79) KLIMASZEWSKI, I.C. - Process for preparing Zirconium Oxides - Patente Americana nº 3.193.346 - 6/7/1965. (93)
- (80) NIELSEN, R.H. e R.L. GOVRO - Zirconium Purification using a Basic Sulfate Precipitation. Rept. Invest. U.S. Bur. Min. 5214, 1956, pp. 39. (94)
- (81) Process for the Production of Zirconium Compounds, more especially Basic Zirconium Sulphate. Patente Inglesa nº 971.594 - 30/9/1964. (95)
- (82) Process for the Production of Basic Zirconium Sulphate. Patente Inglesa nº 979.393 - 1/1/1965. (96)
- (83) BROWN, A.E.P. - Efeitos dos Parâmetros Operacionais na Precipitação de Ácidos Polissulfato-polizircônicos. Trabalho apresentado na XXII^a. Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Salvador, Bahia, 1970. (97)
- (84) BERGSTRÖM LOURENÇO, O. - Contribuição à Química do Zircônio. Estudos sobre o Cloreto de Zirconilo. Tese de Concurso à Cadeira de "Complementos de Química Inorgânica", E.P.U.S.P., 1955. (98)

- (85) ALCOCK, K., F.C. BEDFORD, W.E. HARDWICK e H.A.C. MCKAY - Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates I. J. Inorg. Chem. 4, 1957, pp. 100-105.
- (86) FLETCHER, J.M. - Chemical Principles in the Separation of Fission Products from Uranium and Plutonium by Solvent Extraction. Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, 9, P/413, 1956, pp. 461.
- (87) RODDEN, C.J., Ed., Analytical Chemistry of the Manhattan Project, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1950, Divisão VIII, Volume 1.
- (88) BLAKE, C.A. et alii - Solvent Extraction of Uranium (and Vanadium) from Acid Liquors with Trialkylphosphine Oxides. USAEC Rept. ORNL - 1964, 1955.
- (89) BROWN, K.B. et alii. - The Use of Amines as Extractants for Uranium from Acidic Sulfate Liquors. USAEC Rept. AECD - 4142, 1954.
- (90) MOORE, J. et alii. - Further Studies of Amines as Extractants for Uranium from Acid Sulfate Solutions. USAEC Rept. AECD - 4145, 1955.
- (91) STEWART, D.C. - Alkyl Phosphoric Acids as Extraction Agents for Uranium. USAEC Rept. UCRL - 585, 1950.
- (92) MCKAY, H.A.C. e T.V. HEALY - Tri-n-Butyl Orthophosphate (TBP) as an Extracting Solvent. Bruce, F.R., J.M. Fletcher e H.H. Hyman, Eds., Process Chemistry, Londres, Pergamon Press, 1958, série III, volume 2, pp. 546-556.
- (93) BURGER, L.L. - Comparasion of Diluents for Tributyl Phosphate. HW-19065, 1950.
- (94) THAYER, H.E. - The Newest United States Uranium Processing Plant. Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, 4, P/602, 1958, pp. 22-29.
- (95) RAMOS, L. et alii. - Pilot Plant Investigation of the Purification of Uranium Concentrates by Tributyl Phosphate Extraction. Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, 4, P/1413, 1958, pp. 58-68.
- (96) GOLDSCHMIDT, B. e P. VERTÉS - The Preparation of Pure Uranium Metal. Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, 8, P/341, 1956, pp. 152-155.
- (97) HURÉ, J. e R. SAINT-JAMES - Process for Separation of Zirconium and Hafnium. Proc. of the Int. Conf. on the Peac. Uses of Atomic Energy, 8, P/347, 1956, pp. 551-553.

- (98) BEYER, G.F., R.P. COX e H.C. PETERSON - Ind. Eng. Chem. 50, nº 2, 1958, pp. 141-143.
- (99) KELLER, W.H. e I.J. ZONIS - Nucl. Eng. 55, 1960, pp. 27.
- (100) COX, R.P. e G.H. BEYER - Separation of Hafnium from Zirconium using Tributyl Phosphate. Iowa St. Coll. Rept. nº 682, 1955, pp. 55.
- (101) MCKAY, H.A.C., W.H. HARDWICK e F.C. BEDFORD - AERE-CR-923, 1952.
- (102) BENEDICT, N. e T.H. PIGFORD - Nuclear Chemical Engineering, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1957, pp. 304-360.
- (103) MILLER, G.L. - Zirconium. Londres, Butterworths Scientific Publications, 1957, 2ª edição, pp. 37-44.
- (104) LEHR, P. - Méthodes Générales de Purification des Composés de Zirconium. Nouveau Traité de Chimie Minérale, Paris, Pascal, Masson et Cie, Éd., 1963, Vol. IX, pp. 235-245.
- (105) HENDERSEN, A.W. e K.B. HIGBIE - J. Am. Chem. Soc. 76, 1954, pp. 5878.
- (106) CLABAUGH, W.S. e R. GILCHRIST - Method for Freeing Zirconium of Common Impurities and for Preparing Zirconium Sulfate and Oxide. J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, pp. 2104.
- (107) KASTNER, M. - Patente Inglesa nº 606.681, 1945; Patente Americana nº 2.604.378, 1952.
- (108) ABATE, L.J. e H.A. WILHELM - Sublimation of Zirconium Tetrafluoride. Iowa St. Coll. Rept. nº 151, março 1951, pp. 43.
- (109) KROLL, W.J. et alii. - J. Electrochem. Soc. 1948, pp. 1.
- (110) BERGSTRÖM LOURENÇO, O. - A Relação Hf/Zr em Minerais Zirconíferos do Brasil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, vol. 31, nº 4, 1959, pp. 535-536.
- (111) BOYD, G.F., E.R. RUSSEL, J. SCHUBERT e A.W. ADAMSON - Relatórios não publicados do Projeto Manhattan, 1945.
- (112) AYPES, J.A. - Patente Americana nº 2.567.661 - 11/9/1951.
- (113) BROWN, A.E.P. e E.C. COSTA - Processing of an Uraniferous Zirconium Ore. Proc. of a Symposium on the Recovery of Uranium from Its Ores and Other Sources, IAEA-SM-135/19, 1971, pp. 407-14.
- (114) PARISH, G.E. et alii. - Zirconium-Precipitation Pilot Plant. AECD-3742, 1950.
- (115) LEA, D.C. et alii. - Zirconium-Purification Pilot Plant. AECD-3743, 1950.

- (116) MILLER, E.C. - Zirconium. A Structural Material for Nuclear Reactor. Nucleonics, vol. 11, nº 7, 1953, pp. 27-31.
- (117) GLASSTONE, S. - Principles of Nuclear Reactor Engineering. Princeton, New Jersey, D. Van Nostrand Co., Inc., 1956, pp. 507-513.
- (118) LUSTMAN, B. e F. KERZEL, Eds. - The Metallurgy of Zirconium, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1955.
- (119) GILBERT, H.L. et alii. - Caustic Soda Fusion of Zirconium Ores. Bureau of Mines - BM-R-I-5091, 1950, pp. 19.
- (120) Banco do Brasil. Carteira de Comércio Exterior (CACEX). Setor de Estatística. Rio de Janeiro, 11/11/1971.
- (121) ELINSON PETROV - Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium, Israel Program Scientific Translations (IPST), Jerusalém, 1965 , pp. 51.
- (122) Standard Methods of Chemical Analysis Furman, 6ª edição, tomo I, pp. 1277.
- (123) BRIL, K. et alii. - Métodos Analíticos para o Controle do Processamento Químico do Urânio e do Tório. Relatório do Laboratório de Pesquisa da Orquima S/A. - L.P.O. -2, 1959.
- (124) RODDEN, C.J. - Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials. USAEC-1964, pp. 818.
- (125) SANDELL, E.B. - Colorimetric Determination of Traces of Metals. Interscience, Inc., New York, 1959, pp. 868.

APÊNDICEMétodos Analíticos

Os métodos analíticos utilizados no decorrer do processo são descritos a seguir:

Zircônio:

O método para a análise do zircônio é empregado conforme as concentrações das impurezas presentes na solução de nitrato de zirconilo. Precipita-se o hidróxido de zircônio + impurezas desta solução com NH_4OH . De acordo com a solubilidade do hidróxido utiliza-se os métodos gravimétricos do anidrido ftálico (121) ou do ácido mandélico (122). O hidróxido é dissolvido com HCl 1:1 e NH_4NO_3 e depois tratado à quente com anidrido ftálico a 4%. Caso o hidróxido não seja totalmente dissolvido com HCl 1:1, usa-se HCl concentrado a quente e em seguida adiciona-se ácido mandélico a 16%, vagarosamente.

Urânio:

O urânio é determinado por meio de uma extração com fosfato de n-tributila (TBP), seguida de lavagem com NH_4NO_3 e HNO_3 , reextração com água desionizada e Na_2CO_3 , terminando com redução do íon UO_2^{++} a U-IV e sua determinação por reoxidação com Fe-III e titulação do Fe-II com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (123). Para soluções de concentrações variando entre 40 a 500 mg U/litro, a determinação do urânio é feita pelo método polarográfico (123).

Ferro:

A determinação do ferro é feita como complexo σ -fenantrolina ferroso, após redução do Fe-III a Fe-II, em meio clorídrico. A coloração vermelha deste complexo aparece na faixa de pH 2,5 a 3,0 e é medida espectrofotometricamente em $\lambda = 515,0 \text{ m}\mu$ (124).

Silício:

O silício presente no caldasito e nas soluções de nitrato de zirconilo é determinado gravimetricamente (método clássico).

Titânio:

O titânio é determinado colorimetricamente em $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ em presença de água oxigenada (125)

