

PRECIPITAÇÃO DE CONCENTRADOS DE URÂNIO PELO PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO

OLAVO BARBOSA FILHO ¹
LUIZ ALBERTO CESAR TEIXEIRA²

RESUMO

Foi realizado um estudo experimental da precipitação do peróxido de urânio ($UO_4 \cdot 2H_2O$), em escala de laboratório. O principal objetivo foi avaliar a precipitação do peróxido de urânio como alternativa ao processo convencional de precipitação do diuranato de amônio. Um plano fatorial foi usado para avaliar os efeitos do pH inicial, pH de precipitação e relação H_2O_2 / UO_2^{2+} sobre o processo. As respostas foram medidas em termos das variáveis seguintes:

- R_1 - eficiência de precipitação do U (a 2 e 4 hs)
- R_2 - conteúdo de U nos precipitados
- R_3 - distribuição de impurezas nos precipitados

O processo mostrou-se bastante satisfatório nas condições estudadas.

ABSTRACT

An experimental study on the precipitation of uranyl peroxide ($UO_4 \cdot 2H_2O$) has been carried out in a laboratory scale. The main objective was to assess the possibility of the peroxide route as an alternative to a conventional ammonium diuranate process. A factorial design was used to evaluate the effects of the initial pH, precipitation pH and H_2O_2/UO_2^{2+} ratio upon the process. The following response variables were measured:

- R_1 - efficiency of U precipitation (at 2 and 4 hs)
- R_2 - content of U in the precipitates
- R_3 - distribution of impurities in the precipitates

Overall, the process works very satisfactorily over the studied range of conditions.

¹ M.Sc., Eng. Químico - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ

² Professor Adjunto, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ

1 - INTRODUÇÃO

Tem-se observado, nos últimos 20 anos, uma evolução nas especificações de pureza de concentrados de urânio. Na busca por produtos mais puros, destacam-se as pesquisas sobre a precipitação do urânio pelo peróxido de hidrogênio, cujo produto é o peróxido de uranilo (POU), de fórmula $UO_2 \cdot xH_2O$. A precipitação é conduzida em pH ácido (tipicamente, 2,5 - 4,0). Este fato, aliado à grande afinidade do peróxido pelo íon uranilo, torna o processo muito mais seletivo que aqueles convencionalmente adotados, de precipitação do diuranato de amônio (DUA), do diuranato de sódio (DUS), ou de outros tipos de uranatos.

São muitas as vantagens do peróxido de uranilo em relação ao DUA, que é o concentrado mais produzido atualmente, em escala mundial.

A primeira vantagem relaciona-se com o grau de pureza do concentrado. Enquanto que o peróxido de uranilo é precipitado em $pH = 2,5 - 4,0$, o DUA é precipitado em $pH = 6,0 - 8,0$, o que faz com que aumente em muito os teores de impurezas metálicas no produto. Isto ocorre porque as impurezas metálicas catiônicas sofrem hidrólise e tendem a coprecipitar (sob a forma de hidróxidos) à medida que se eleva o pH. Um outro fator que contribui para a maior pureza do peróxido de uranilo é a capacidade de complexação do H_2O_2 sobre metais com o Zr, V, Mo, Ti, etc, o que retém estes metais na fase aquosa sob a forma de peroxi-complexos solúveis.

A segunda vantagem do peróxido de uranilo em relação ao DUA é o maior teor de U_3O_8 no concentrado. Nos concentrados de peróxido de uranilo este teor situa-se facilmente acima de 80% em peso (base seca), enquanto que nos concentrados de DUA os teores

encontrados com maior frequência situam-se na faixa de 60 - 70%.

Ademais, o peróxido de urânio é um precipitado de natu^{ra}za marcadamente cristalina, de elevada velocidade de decantação a boa filtrabilidade. O precipitado seco é bastante fluente, o mesmo ocorrendo com o produto de calcinação (U_3O_8). O DUA, por outro lado, é um precipitado amorfo, de decantação lenta, com ten^dência a se aglomerar quando da secagem, tendência esta mais proⁿunciada quando da calcinação. Durante esta última operação, ob^serva-se forte desprendimento de amônia, o que tem implicações ocupacionais e de poluição ambiental.

Ainda no que se refere a calcinação, é relevante o fato de que, no caso do peróxido de urânio, pode-se fazer a termo^redução controlada a UO_2 (ao invés de diretamente a U_3O_8), o qual, quando da dissolução com HNO_3 , não produz NO , muito corrosivo. No caso dos diuranatos não há tal possibilidade, o que implica em maior corrosão do equipamento.

O principal fator que desencorajava o uso corrente da precipitação do peróxido de urânio era o preço dos reagentes (es^{pe}cificamente, do H_2O_2). Esta tendência tem sido revertida em anos mais recentes e várias plantas já produzem o peróxido de urânio com vantagem em relação ao DUA. Vários fatores tem contri^buído para esta opção. Um deles é a já mencionada evolução das especificações de pureza, com a aplicação de penalidades a produtos impuros. O custo algo mais elevado do H_2O_2 (em relação à amônia) tende a ser mais do que compensado pela redução ou mesmo eliminação das penalidades. Os demais fatores estão relacionados com as vantagens, acima referidas, do peróxido de urânio em relação ao DUA, vantagens estas que repercutem não apenas na etapa de

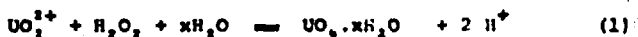
precipitação mas em outras operações do processo, como a separação sólido/líquido, secagem, calcinação, bem como no processo de refino.

2 - PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO DE MINÉRIOS CONVENCIONAIS DE URÂNIO

Há vários trabalhos de revisão geral sobre o assunto⁽¹⁻⁴⁾. São apresentadas a seguir apenas algumas indicações para situar a operação de precipitação no contexto do tratamento hidrometalúrgico de minérios convencionais (isto é, não fosfáticos) de urânio.

Na Figura 1 vê-se um fluxograma geral do processo. Após a cominuição, a polpa é submetida a lixiviação, que pode ser ácida ou alcalina, dependendo da composição mineralógica do minério em questão. Segue-se a separação sólido/líquido após a qual a lixívia entra no circuito de extração por solventes (e/ou troca iônica; há plantas que adotam uma primeira etapa de precipitação diretamente a partir da lixívia). A fase orgânica carregada entra então num circuito de reextração. O reextrato (ou eluido) obtido é introduzido na etapa de precipitação, da qual se obtém o concentrado de urânio, também referido como "yellow-cake".

A reação global de precipitação do peróxido de urânio é a seguinte:



Considerando que o ion urânio encontra-se dissolvido em meio predominantemente sulfúrico, a reação acima pode ser reescrita:



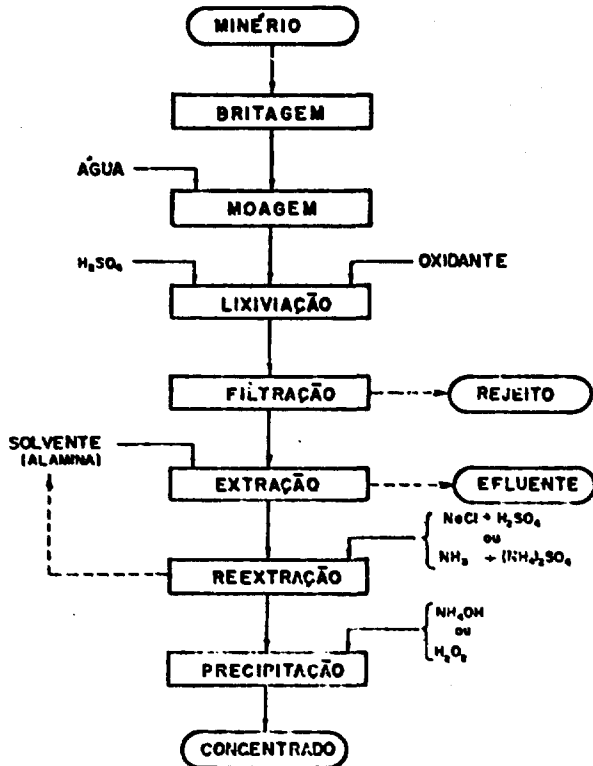


Figura 1 - Fluxograma simplificado da extração hidrometalúrgica de urânio - Processo convencional com lixiviação ácida.

De acordo com a reação 1, a relação ponderal (estequiométrica) H_2O_2/UO_2^{2+} é de 0,126, o que equivale a uma relação H_2O_2/U_3O_8 de 0,121.

3 - OBJETIVOS E DESCRIÇÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 - Objetivos

O principal objetivo foi avaliar a precipitação do peróxido de urânio como alternativa ao processo convencional de precipitação do diuranato de amônio (DUA). Para isto, o processo foi avaliado quanto à eficiência de precipitação (percentagem precipitada, em U_3O_8), ao teor em U_3O_8 e aos teores de impurezas nos concentrados obtidos.

O trabalho experimental foi desenvolvido em escala de laboratório, com um sistema de precipitação descontínua (isto é em batelada). Procurou-se tirar o máximo proveito de informações obtidas por outros pesquisadores⁽¹⁻¹⁷⁾, particularmente na seleção das variáveis a serem estudadas, a saber: pH inicial (pH_i), pH de precipitação e maturação do precipitado (pH_p), e quantidade de H_2O_2 (relação H_2O_2/UO_2^{2+}). A temperatura foi fixada em 30°C para todas as experiências.

3.2 - Composição da solução-Estoque Utilizada

Foi utilizado nas experiências um reextrato uranífero de composição reportada na Tabela 1

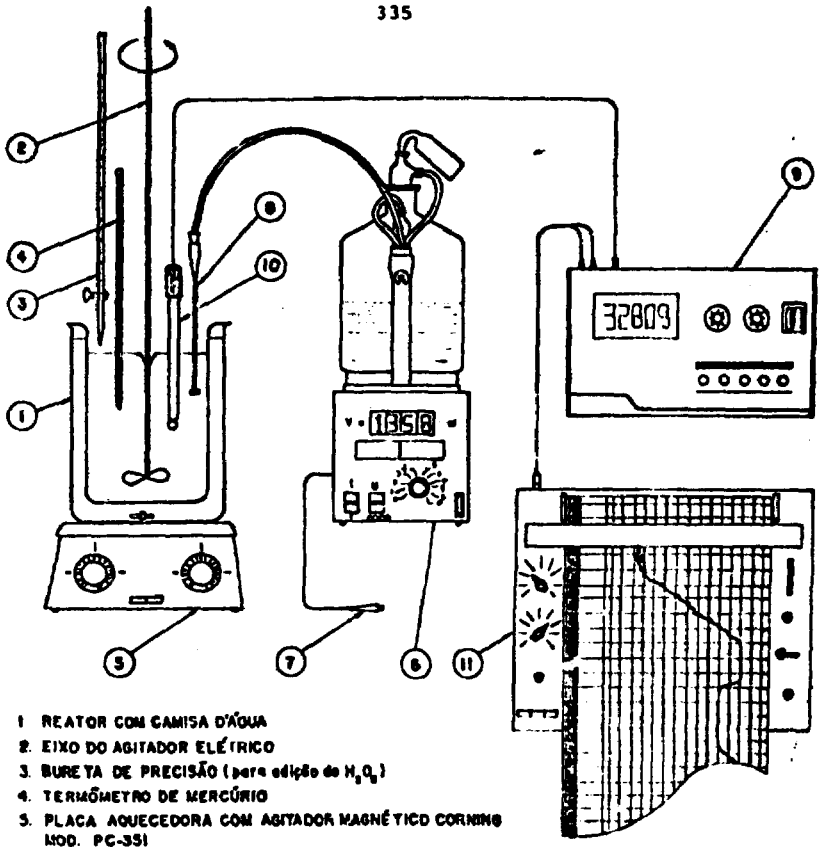
TABELA 1 - Composição da Solução Uranífera usada nas Experiências Definitivas

Espécie	Concentração g/l	Espécie	Concentração g/l
U ₃ O ₈	53,46	Ca	0,078
V ₂ O ₅	0,003	Na	48
PO ₄	0,041	K	0,036
Haletos	23,8	B	<0,005
Cℓ adicional	18,5	Ti	<0,001
Mo	0,004	Zr	0,043
SO ₄	38	SiO ₂	0,013
Fe	0,049	Mg	0,0078
As	0,0004	-	-

3.3 - Procedimento Experimental e Equipamento

Tomava-se 300 ml da solução uranífera do estoque, que se encontrava em $\text{pH} = 0,5$. O pH era ajustado até o valor pH_i (pH inicial). Procedia-se à adição de H_2O_2 , que durava cerca de 1 minuto. O pH caía rapidamente (vide reação 1) e se estabilizava em um certo valor, no qual o sistema ficava em equilíbrio transitório. O sistema era deixado aproximadamente 10 minutos neste estado, sem se observar precipitação. Em seguida, iniciava-se a adição de base (NH_4OH 1:1 em volume) para ajustar o pH ao valor pH_p (pH de precipitação). O tempo de precipitação/maturação era contado a partir do instante em que este pH era atingido, e durava 4 horas. O pH era mantido neste valor até o final da experiência.

Na Figura 2 vê-se o esquema do sistema usado nas experiências. Conforme referido acima, o pH era controlado mediante adições de base, com auxílio de dosador automático (bureta eletrônica) (6, Fig. 2). O pH era registrado graficamente.



1. REATOR COM CAMISA D'ÁGUA
2. EIXO DO AGITADOR ELÉTRICO
3. BURETA DE PRECISÃO (para adição de H_2O_2)
4. TERMÔMETRO DE MERCÚRIO
5. PLACA AQUECEDORA COM AGITADOR MAGNÉTICO CORNING MOD. PC-351
6. DOSADOR AUTOMÁTICO METROMM MOD 555
7. COMANDO MANUAL REMOTO DO DOSADOR
8. VÁLVULA PARA DOSAGEM DE BASE
9. pH-METRO MICRONAL MOD. B 375
10. ELETRODO DE VIDRO (para pH)
11. REGISTRADOR GRÁFICO CARL ZEISS MOD. K 201

Figura 2 - Esquema do sistema usado nas experiências.

3.4 - Planejamento Estatístico das Experiências

As experiências foram realizadas segundo um plano fatorial com as três variáveis referidas - Tabela 2 - com dois níveis para cada variável - Tabela 3. Experiências no ponto central do espaço fatorial foram utilizadas para avaliação do erro experimental^(10,11)

TABELA 2 - Tabela de Sinais do Plano Fatorial 2³

Código de Tratamento	A pH inicial	B pH de precipitação	C Relação H_2O_2/VO_2^{2+}	Seqüência Aleatória de Execução
(1)	-	-	-	20
a	+	-	-	21
b	-	+	-	17
ab	+	+	-	14
c	-	-	+	19
ac	+	-	+	18
bc	-	+	+	16
abc	+	+	+	13

(-) nível inferior

(+) nível superior

TABELA 3 - Níveis adotados para as Variáveis do Plano Fatorial^(*)

Variável (Fator)	N í v e l	
	Inferior	Superior
pH inicial	1,00	2,00
pH de precipitação	3,00	4,00
Relação H_2O_2/VO_2^{2+}	0,151	0,227(**)

(*) Temperatura = 30°C

(**) Relação H_2O_2/VO_2^{2+} = 0,151 equivale a 20% de excesso

Relação H_2O_2/VO_2^{2+} = 0,227 equivale a 80% de excesso

As variáveis foram estudadas em seus efeitos sobre a eficiência de precipitação (percentagem do U precipitado) e sobre os teores de U_3O_8 e de impurezas no precipitado. A observação da eficiência de precipitação foi feita em tempos de 2 e 4 horas, mediante determinação espectrofotométrica do urânio remanescente na fase aquosa.

Testos preliminares foram realizados para verificação da reprodutibilidade experimental e da influência da velocidade de agitação. Na faixa experimentada (200 - 440 rpm) não foi observado o efeito atribuível à velocidade de agitação, pelo que optou-se pelo valor de 300 rpm, suficiente para uma boa homogeneização da polpa no reator.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Resultados quanto à Eficiência de Precipitação

Os resultados experimentais quanto à eficiência de precipitação e teor de U_3O_8 no precipitado encontram-se na Tabela 4. Já foi mencionado que a eficiência de precipitação é dada pela percentagem - em termos de U_3O_8 - de urânio precipitado. Uma forma equivalente é referi-la pela percentagem restante na fase aquosa que, por diferença de 100, dá a eficiência de precipitação. O tratamento dado ao plano fatorial tomou como resposta a percentagem restante. Maximizar a eficiência de precipitação equivale a minimizar a percentagem restante.

O erro experimental foi estimado a partir dos resultados (percentagens restantes) das experiências no ponto central, para 2 e 4 horas, mediante as expressões seguintes^(10, 11):

TABELA 4 - Resultados Experimentais

Experiência Nº	pH Inicial	pH da Precipitação	Extensão de H ₂ O ₂ (%)	Relação N ₂ O ₅ /UC ₂ ²⁰	Eficiência de Precipitação (%)		% Restante (na fase aquosa)		% U ₂ O ₈ na Precipitado (Base Seca)
					2 h	4 h	2 h	4 h	
EXPERIÊNCIAS NO PONTO CENTRAL DO ESPAÇO FATORIAL									
7	1,50	3,50	50	0,189	99,72	99,96	0,28	0,04	82,8
10	1,50	3,50	50	0,189	99,60	99,99	0,20	0,01	82,9
11	1,50	3,50	50	0,189	99,71	99,99	0,29	0,01	83,1
12	1,50	3,50	50	0,189	99,84	99,99	0,16	0,01	83,1
EXPERIÊNCIAS DO PLANO FATORIAL									
20	1,00	3,00	20	0,151	96,54	97,91	3,46	2,09	82,2
19	1,00	3,00	80	0,227	99,47	99,83	0,53	0,17	83,2
17	1,00	4,00	20	0,151	99,28	99,97	0,72	0,03	82,8
16	1,00	4,00	80	0,227	98,51	99,84	1,49	0,16	82,9
21	2,00	3,00	20	0,151	96,79	98,05	3,21	1,95	82,3
18	2,00	3,00	80	0,227	99,88	99,96	0,12	0,04	83,1
14	2,00	4,00	20	0,151	94,27	99,996	0,73	0,004	81,3
13	2,00	4,00	80	0,227	98,88	99,96	1,12	0,04	83,5

Obs: As experiências nºs 1-8 foram os testes preliminares.

$$\text{Média amostral: } \bar{y} = \frac{\sum y}{n} \quad (1)$$

$$\text{Desvio padrão amostral: } s = \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2}{(n-1)}} \quad (2)$$

Onde: y = valores das percentagens restantes individuais

n = número de observações feitas (no caso, n = 4)

Aplicando as expressões acima aos valores obtidos, encontra-se:

$$\begin{aligned} \text{Para tempo de precipitação de 2 horas: } \bar{y} &= 0,2325 \\ s &= 0,0629 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Para tempo de precipitação de 4 horas: } \bar{y} &= 0,0175 \\ s &= 0,0150 \end{aligned}$$

A dispersão dos resultados diminui à medida que aumenta o tempo de precipitação. A maior dispersão (s = 0,0629) observada após 2h pode ser atribuída às inevitáveis variações que ocorrem em processos de nucleação homogênea.

As estimativas do erro experimental $s = 0,0629$ e $s = 0,0150$ foram usadas na análise fatorial. Como essas estimativas resultaram de quatro experiências no 'ponto' central, deve-se considerar $v = n - 1 = 3$ graus de liberdade. O valor do parâmetro t da distribuição t - Student com 3 graus de liberdade e 95% de certeza é: $t_{1,95}^{0,95} = 3,18$.

As tabelas 5 e 6 resumem os resultados da análise fatorial para os tempos de precipitação de 2 e 4 horas, respectivamente. Nessas tabelas estão contidos: a tabela de sinais para o plano fatorial, as respostas obtidas (% restante, em U_2O_2), os cálculos dos efeitos de cada variável, e o valor do parâmetro t calculado em relação ao erro experimental. São consideradas significativas aquelas variáveis cujo valor absoluto do parâmetro t é maior ou igual a $t_{1,95}^{0,95} = 3,18$.

As Tabelas 5 e 6 revelam que o pH_1 (A), o pH_p (B) e a relação H_2O_2/VO_2^{2+} (C) têm efeitos negativos (isto é, inversos) sobre a percentagem restante (o que equivale a dizer que são positivos em relação à eficiência de precipitação). Um efeito inverso quer dizer que, umentando-se o valor da variável, ocorre a diminuição da percentagem restante, para um mesmo tempo de precipitação. Observa-se também que os efeitos do pH_p e da relação H_2O_2/VO_2^{2+} são mutuamente dependentes, e que há um forte efeito positivo da sua interação (BC) sobre a percentagem restante. Isto significa que o aumento simultâneo dessas duas variáveis faz aumentar a percentagem restante. Esta só diminui quando o pH_p e a relação H_2O_2/VO_2^{2+} variam em sentido contrário, o que se torna aparente pelo exame dos resultados da Tabela 4. Todas essas constatações aplicam-se, naturalmente, à região definida pelo plano fatorial al ($pH_1 = 1,00 - 2,00$; $pH_p = 3,00 - 4,00$; excesso de $H_2O_2 =$

TABELA 6 - Tabela de Sinais de Plano Fatorial e Cálculo dos Efeitos das Variáveis Estudadas sobre a Eficiência de Precipitação (Indicada pela Percentagem de U_2O_2 Restante no Filtrado) - Tempo de Precipitação de 4 horas

CÓDIGO DE TRATAMENTO	Experiência Nº	Média	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	% Restante (v)
1	20	+	-	-	-	+	+	+	-	2,09
a	21	+	+	-	-	-	-	+	+	1,95
b	17	+	-	+	-	-	+	-	+	0,03
ab	14	+	+	+	-	+	-	-	-	0,00
c	19	+	-	-	+	+	-	-	+	0,17
ac	18	+	+	-	+	-	+	-	-	0,04
bc	16	+	-	+	+	-	-	+	-	0,16
abc	13	+	+	+	+	+	+	+	+	0,04
Divisor \Rightarrow		8	4	4	4	4	4	4	4	—
Efeito = $\frac{\Sigma}{4} \Rightarrow$		0,56 (média)	-0,105	-1,005	-0,915	0,030	-0,030	1,000	-0,025	—
$t_{\text{Calculado}} = \frac{\text{Efeito}}{s} \Rightarrow$		-	-7,00	-67,0	-61,0	2,00	-1,33	66,7	-1,67	—
s = Significativo		-	S	S	S	NS	NS	S	NS	—
NS = Não Significativo										

OBSERVAÇÕES: A = pH inicial

B = pH de precipitação

C = relação H_2O_2/UD_2

Ponto Central: $\bar{y} = 0,0175$

$s = 0,0150$

Tabela t-Student (bivariada): $t_{2,995} = 3,18$

TABELA 5 - Tabela de Sinais do Plano Fatorial e Cálculo dos Efeitos das Variáveis Estudadas sobre a Eficiência de Precipitação (Indicada pela Percentagem do U₂O₅ Restante no Filtrado) - Tempo de Precipitação de 2 horas.

CÓDIGO DE TRATAMENTO	Experiên- cia nº	Média	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	% Restan- te (v)
1	20	+	-	-	-	+	+	+	-	3,46
a	21	+	+	-	-	-	-	+	+	3,21
b	17	+	-	+	-	-	+	-	+	0,72
ab	14	+	+	+	-	+	-	-	-	0,73
c	19	+	-	-	+	+	-	-	+	0,53
ac	18	+	+	-	+	-	+			0,12
bc	16	+	-	+	+	-	-	+	-	1,49
abc	13	+	+	+	+	+	+	+	+	1,12
Divisor \rightarrow		8	4	4	4	4	4	4	4	—
Efeito $\frac{I}{4} \rightarrow$		1,42 (Média)	-3,255	-0,815	-1,215	0,075	-0,135	1,795	-0,055	—
$t_{\text{Calculado}} = \frac{\text{Efeito}}{s} \rightarrow$		—	-4,05	-13,0	-19,3	1,19	-2,15	28,5	-0,874	—
S = Significativo										
NS = Não Significativo		—	S	S	S	NS	NS	S	NS	—

OBSERVAÇÕES: A = pH inicial
 B = pH de precipitação
 C = relação H₂O₂/UO₂²⁺

Ponto Central: $\bar{y} = 0,2375$
 $s = 0,0629$
 Tabela t-Student (bivariada) : $t_{0,05} = 3,18$

20 - 80%). Qualquer extrapolação tem, necessariamente, que se apoiar em dados experimentais adicionais.

Com os resultados das experiências do plano fatorial foram construídas as Figuras 3 e 4, para 2h e 4h, respectivamente.

O efeito do pH_1 é muito menor que os demais efeitos significativos. Isto torna-se visível pelas Figuras 3 e 4 e também pode ser constatado pelos cálculos das Tabelas 5 e 6.

O fato mais interessante (Fig. 3) é o forte efeito da interação entre o pH_p e a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$. Com $\text{pH}_p = 3,00$, observa-se um acentuado declínio da percentagem restante com o aumento da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$, o que já seria de se esperar com base na reação 1. Com $\text{pH}_p = 4,00$, o comportamento observado é o inverso: há um ligeiro aumento da percentagem restante com o aumento da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$. Este efeito inverso do excesso de H_2O_2 sobre a eficiência de precipitação deve-se provavelmente à intervenção de processos de hidrólise na precipitação do peróxido de urânio, a partir de $\text{pH} = 4,00$.

Diversos pesquisadores constataram que, ao se aumentar gradualmente o pH de soluções ácidas, o íon urânio - UO_2^{2+} - começa a sofrer hidrólise a partir de $\text{pH} = 2,7$; em $\text{pH} = 4,0$ a extensão da hidrólise já é apreciável⁽²⁰⁻²³⁾. Uma discussão detalhada desses aspectos físico-químicos é feita em outro lugar⁽²⁴⁾.

De um modo geral, os resultados obtidos quanto à eficiência de precipitação foram bastante satisfatórios (vide Tabela 4). Numa experiência adicional, adotando-se $\text{pH}_1 = 2,00$, $\text{pH}_p = 3,50$ e excesso de H_2O_2 de 50%, obteve-se eficiência de precipitação de 99,95% em 2h, e 99,99% em 4h.

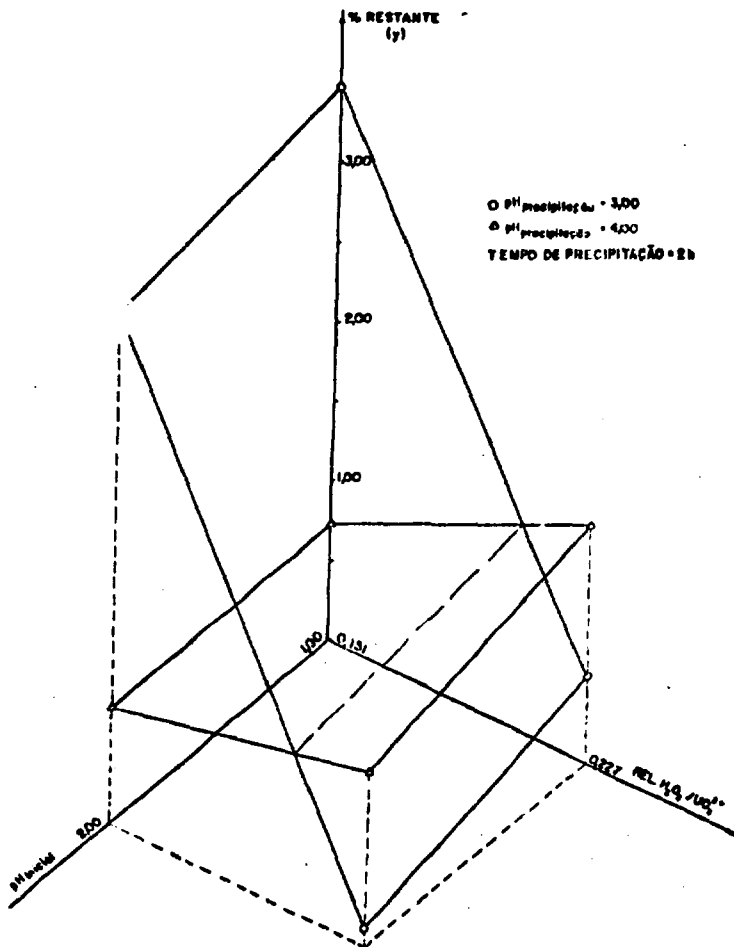


Figura 3 - Porcentagem de U_3O_8 restante na fase aquosa em função do pH₁ e da relação H_2O_2/UO_2^{2+} , para os dois níveis do pH de precipitação e tempo de precipitação de 2 horas.

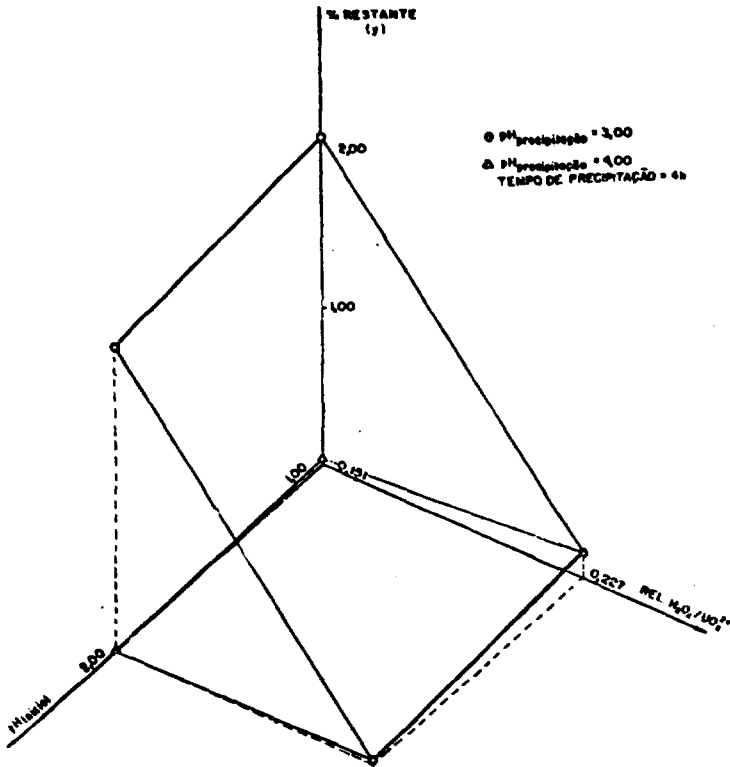


Figura 4 - Percentagem de UO_2 restante na fase aquosa em função do pH_i e da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$, para os dois níveis de pH de precipitação e tempo de precipitação de 4 horas.

4.2 - Resultados quanto ao Teor de U_3O_8 no Concentrado

Na análise dos efeitos das variáveis estudadas (pH_1 , pH_p e relação H_2O_2/VO_2^{2+}) sobre o teor de U_3O_8 no concentrado, foram efetuados cálculos idênticos àqueles das Tabelas 5 e 6. Neste caso, constatou-se que nenhuma das variáveis estudadas é significativa para o teor de U_3O_8 no concentrado. Estas conclusões, naturalmente, aplicam-se à região definida pelo plano fatorial. O conjunto dos valores obtidos (Tabela 4) revela que o teor de U_3O_8 no concentrado é muito estável a despeito das mudanças nos níveis das variáveis estudadas.

Nos precipitados obtidos nas experiências do plano fatorial, o teor médio de U_3O_8 é de 82,9%, base seca. Um valor muito bom se se considera que a maior parte do peso restante é constituído por H_2O .

Foi feita determinação de perda de peso por calcinação ($900^\circ C$ durante 2h) nas amostras nos 11 e 12, cujos teores em U_3O_8 , base seca, eram de 83,3% e 83,1%. As perdas de peso foram de 15,82% e 16,10%, respectivamente. Considerando que o produto de calcinação é basicamente U_3O_8 , os teores no material calcinado são de 98,95% e 99,05%, valores que podem ser considerados excelentes.

4.3 - Resultados quanto à Incorporação de Impurezas ao Concentrado

Alguns resultados são apresentados na Tabela 7, na qual é feita uma comparação com as especificações da Allied Chemical. Pode-se verificar que os níveis das impurezas ficam quase sempre abaixo dos limites para aplicação de penalidades. Esta é uma das grandes vantagens da precipitação do peróxido de urânio em rela

TABELA 7 - Comparação entre os Teores de algumas das impurezas presentes nos Concentrados e as Especificações da Allied Chemical (*)

ESPÉCIE	NÚMERO DA EXPERIÊNCIA				TABELA DA ALLIED CHEMICAL	
	13	14	18	21	Limite sem Penalidade	Limite sem Rejeição
SO ₂	< 0,17	0,30	2,37	4,21	3,00	12,00
PO ₂	0,069	0,071	0,050	0,052	0,10	1,00
Fe	0,051	0,055	0,026	0,021	0,15	1,00
Zr	0,010	0,034	<0,007	0,007	0,01	0,10
Haletos	-	0,0042	-	-	0,05	0,10
Na	0,155	0,24	0,162	0,175	0,50	7,50
K	0,010	0,008	0,011	0,013	0,20	3,00
S ₁ O ₂	0,0088	-	0,0087	0,0087	0,50	2,50

(*) Os números expressam percentagem em peso sobre o conteúdo de urânio.

OBS.: Os teores das demais impurezas analisadas ficaram abaixo do limite de detecção do método analítico (< 0,005 ou < 0,01, dependendo do caso), situando-se abaixo dos limites especificados para concentrados sem penalidades (vide Apêndice 1).

ção à precipitação de uranatos (DUA, DUS, etc).

4.4 - Observações Complementares

Micrografias revelaram que os precipitados obtidos com sistema de grandes agregados de cristais arredondados com 1-4 μm de diâmetro. Esta constituição marcadamente cristalina é responsável pela boa filtrabilidade e alta velocidade de decantação dos precipitados.

5 - CONCLUSÕES

- 1) O processo de precipitação do peróxido de urânio, aplicado a um reextrato uranífero industrial (Tabela 1), apresentou resultados altamente satisfatórios tanto do ponto de vista da eficiência de precipitação (% do urânio removido da solução), quanto dos teores de U_3O_8 e de impurezas nos precipitados obtidos.
- 2) Em algumas das condições adotadas no presente trabalho, foram obtidas eficiências de precipitação da ordem de 99,9% em 2 horas.
- 3) Após calcinação (900°C . por 2 h), os concentrados alcançaram teores da ordem de 99% em U_3O_8 . Os teores em U_3O_8 dos precipitados secos (110°C por 14 h) ficaram em torno de 83%. O principal responsável pela perda de peso por calcinação é o H_2O . A fórmula básica dos precipitados secos é $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 4) O processo mostrou-se muito seletivo em relação às impurezas analisadas. Foi obtido um peróxido de urânio cujos teores de todas as impurezas analisadas satisfazem os requisitos de pureza (Norma ASTM C 967-81 e Tabela da Allied Chemical), situan

do-se abaixo dos limites para aplicação de penalidades.

- 5) No que diz respeito ao teor de U O no concentrado, não foi observado qualquer efeito significativo das variáveis estudadas (pHi, p_{HP} e relação R₂O₃/UO₂⁺). Este teor mostrou-se consideravelmente estável diante das mudanças nos valores daquelas variáveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte dado pela Peróxidos do Brasil Ltda. ao Grupo de Hidrometalurgia da PUC/RJ para a realização deste trabalho, extensivos à NUCLEBRAS pelo inestimável apoio analítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SEN, R.; Uranium Ore Processing - A Review, Journal of Mines, Metals and Fuels, February 1979.
- 2 - THE STAFF OF A.H. & ASSOCIATES, Toronto, Canadá; Uranium Milling - A Review of World Operating Conditions, for presentation at Uranium 82 - 12 th Annual Hydrometallurgical Meeting, Toronto, Canada, August 29 - September 1, 1982.
- 3 - HARDY, C.J.; The Chemistry of Uranium Milling, Radiochimica Acta 25: 121-134, 1978.
- 4 - HARTLEY, F.R.; Conventional Processes to Produce Yellow Cake, Paper II in the AAEC Symposium on Uranium Processing, 1972.
- 5 - ALFREDSON, P.G., CRAWFORD, R.E. & RING, R.J.; Review of Recent Developments in Uranium Extraction Technology, Report AAEC/ E 466, December 1978.
- 6 - HARDY, C.J.; Possible Trends and Methods for the Production of High-Purity Products, Paper VII in the AAEC Symposium on Uranium Processing, 1972.
- 7 - LITZ, J.E. & COLEMAN, R.B. ; A Review of United States Yellow Cake Precipitation Practice, Proceeding of an Uranium Fluorides, 101-115, Paris, Junho 5-8, 1979.
- 8 - ALFREDSON, P.G. ; Australian Experience in the Production of Yellow Cake and Uranium Fluorides, Proceedings of an Advisory Group Meeting on Production of Yellow Cake and Uranium Fluorides, 149-176, Paris, Junho 5-8, 1979.

- 9 - MOHR, P.; Production of Uranium Peroxide, United States Patent No. 2,511,543, May 1, 1951.
- 10 - CAROPRESO, F.E. & BADGER, W.P.; Hydrogen Peroxide precipitation of Uranium at the Atlas Minerals Uranium Mill, Transactions Soc. Mining Eng., AIME, 254: 281-284, 1973.
- 11 - SHABBIR, M. & TAME, K.E.; Hydrogen Peroxide Precipitation of Uranium, U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations 7931, 1974.
- 12 - WATERS, D.J.; The Precipitation of Uranium by Hydrogen Peroxide - Investigation on an Ion-Exchange Eluate, Interox Technical Information, Interox Chemicals Pty. Ltd., N.S.W., Australia, 1080.
- 13 - MONDESI, C.R. & ABRÃO, A.; Produção Experimental de Peróxido de Urânio e seu Uso para Obtenção de UO₂, Cerâmico, Anais da Assoc. Bras. Quim., 33 (1-4): 31-36, 1982.
- 14 - BROWN, RICHARD A.; Uranium Precipitation with Hydrogen Peroxide, FMC Corp., presented at the AIME Annual Meeting, Las Vegas Nevada, USA, February 24-28, 1980.
- 15 - KELCHNER, B.L.; A Qualitative Survey of the Physical Factors Affecting the Precipitation of Uranium from Uranyl Nitrate Solution by Hydrogen Peroxide, Los Alamos Scientific Laboratory, LA-1089, July 7, 1950.
- 16 - WALTON, M.E.; Uranium Peroxide Precipitation - An Investigation for Société Nationale d'Elf Aquitaine, Interox Chemicals Ltd., Hydromet. Group, Report No. HM 32, England, 1982.
- 17 - BROOME, A.D.J.; Preliminary Report of a Laboratory Investigation into Uranium Peroxide Precipitation from Solutions Derived from the Figueira Deposit, Brazil, Interox Chemicals Ltd., Hydrometallurgical Research Note 83/8, England, 1983.
- 18 - BOX, G.E.P. & HUNTER, W.G. & HUNTER, J.S.; Statistics for Experimenters - An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building, John Wiley & Sons, New York, 1978, 653 pp.
- 19 - BOX, G.E.P. & CONNOR, L.R. & COUSINS, W.R. & DAVIES, O.L. & HIMSWORTH, F.R. & SILLITTO, G.P.; The Design and Analysis of Industrial Experimenters, Ed. by DAVIES, P.L., Oliver and Boyd, London, 1967.
- 20 - ÅHRLAND, S.; The Hydrolysis of the Six-Valent Uranium in Aqueous Solutions, Acta Chemica Scandinavica, 3, 374-400, 1949.
- 21 - KOMAR, N.P. & TRET'YAK, Z.A.; J. Anal. Chem. U.S.S.R., 10, 223-229, 1955.
- 22 - HEARNE, J.A. & WHITE, A.G.; Hydrolysis of the Uranyl Ion, J. Chem. Soc., 415, 2168-2174, 1957.
- 23 - GUREVICH, A.M. et al.; Spectrophotometric Investigations of the System UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O, -ROH-H₂O, Radiokhimiya, 2, No.1, 32-43 1960.

- 24 - BARBOSA FILHO, OLAVO.; Precipitação de Concentrados de Urânio pelo Peróxido de Hidrogênio, Dissertação de Mestrado, Depto. de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Dezembro de 1986, 195 pp.