

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Modelagem da extração por solventes de urânio em meio sulfúrico com
Alamine[®] 336 na ausência e na presença de íons cloreto

Autora: Érica Cristina Avelar

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte

Dezembro de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Érica Cristina Avelar

MODELAGEM DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE URÂNIO EM MEIO
SULFÚRICO COM ALAMINE[®]336 NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ÍONS
CLORETO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas
Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Dezembro de 2012

“Quando você quer alguma coisa, todo o universo conspira para que você realize o seu desejo.”

Paulo Coelho

A todos os “anjos” queridos que tornaram possível a realização deste trabalho através do seu apoio, orientação, paciência e carinho.

AGRADECIMENTOS

Expresso meus mais sinceros agradecimentos:

- Ao meu orientador e amigo querido, Marcelo Borges Mansur, pela sua dedicação, orientação e apoio imprescindível para realização desta dissertação.
- Ao caro amigo de Eng. Química, Carlos Leon Guimarães de Alvarenga, por disponibilizar seu banco de dados para a execução deste trabalho.
- Ao professor Carlos Antônio de Moraes pelo incentivo e colaboração.
- Aos colegas e amigos da Amec, Ausenco do Brasil e Arccon Mining Services, pelo apoio e incentivo.
- Aos meus grandes mentores profissionais Wayne Galea, Chris Fountain, Fernando Moutinho e Paulo Libânio, por me apoiarem durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho e por contribuírem imensamente para o meu crescimento profissional e acadêmico.
- Aos meus pais, parentes e amigos, pelo carinho, compreensão e torcida.
- Aos professores e funcionários da Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, que dividiram comigo uma parte de seu conhecimento.

E por fim, o meu muito obrigado a todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para esta conquista.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1 Urânio e sua produção no Brasil.....	5
3.2 Beneficiamento de urânio em Caetité/BA.....	8
3.3 Extração por solventes de urânio com Alamine [®] 336.....	11
3.3.1 Extração de urânio a partir de meio sulfúrico.....	12
3.3.2 Extração de urânio com Alamine [®] 336 na presença de íons sulfato e cloreto.....	19
4. METODOLOGIA.....	23
4.1. Modelagem do equilíbrio da fase aquosa.....	23
4.2. Modelagem do equilíbrio líquido-líquido com Alamine [®] 336.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1. Modelagem do equilíbrio da fase aquosa.....	27
5.2. Modelagem do equilíbrio líquido-líquido da extração de urânio com Alamine [®] 336.....	35
6. CONCLUSÕES.....	52
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
8. REFERÊNCIAS.....	55
ANEXO A - Alamine [®] 336.....	58
ANEXO B – Metodologia adotada por Alvarenga (2010).....	60
B.1. Preparação da fase aquosa.....	60
B.2. Preparação da fase orgânica.....	60
B.3. Ensaio de extração por solventes.....	61
B.4. Metodologia analítica.....	61
(a) Análise de sulfato.....	61
(b) Análise de urânio.....	61
(c) Procedimento para análise de íon hidrogênio.....	62
(d) Procedimento para análise de íon cloreto.....	62
B.5. Destinação final dos rejeitos.....	62
ANEXO C – Dados experimentais obtidos por Alvarenga (2010) para o sistema U-Alamine [®] 336.....	63
ANEXO D - Modelo SIT: Teoria de Interação Específica de Íons.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Fluxograma simplificado do processo de produção de urânio.	2
Figura 3.1: Localização das minas de urânio no Brasil (INB, 2007).	7
Figura 3.2: Fluxograma do beneficiamento de urânio em Caetité (Adaptado de Gomiero <i>et al.</i> , 2009).	9
Figura 3.3: Efeito da concentração inicial de urânio e da concentração inicial de Alamine [®] 336 na extração de urânio ($[\text{SO}_4^{2-}] = 0,7\text{mol/L}$) (Alvarenga, 2010).	16
Figura 3.4: Comportamento da extração de urânio para diferentes níveis de concentração de Alamine [®] 336 em função (a) da concentração de íons cloreto e (b) da concentração de íons sulfato em solução aquosa (Alvarenga, 2010).	21
Figura 5.1: Constantes de equilíbrio estimadas para o sistema uranila-sulfato utilizando-se o modelo SIT nas condições investigadas por Alvarenga (2010).	29
Figura 5.2: Composição percentual do sistema $\text{UO}_2\text{-SO}_4$ variando-se a concentração de sulfato total nas condições operacionais estudadas por Alvarenga (2010) e calculada utilizando-se o modelo SIT ($T = 25^\circ\text{C}$; $0,44 \leq [\text{U}]_{\text{total}} \leq 2,10 \text{ g/L}$).	30
Figura 5.3: Constantes de equilíbrio experimentais para o sistema uranila-sulfato ($T = 25^\circ\text{C}$) (NEA, 2004).	31
Figura 5.4: Composição percentual do sistema $\text{UO}_2\text{-SO}_4$ variando-se a concentração de sulfato total nas condições operacionais estudadas por Alvarenga (2010) e calculada utilizando-se as equações mostradas na Figura 5.3 ($T = 25^\circ\text{C}$; $0,44 \leq [\text{U}]_{\text{total}} \leq 2,10 \text{ g/L}$).	32
Figura 5.5: Constantes de equilíbrio estimadas para o sistema uranila-sulfato-cloreto utilizando-se o modelo SIT nas condições investigadas por Alvarenga (2010).	33
Figura 5.6: Composição percentual do sistema $\text{U-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$ calculado utilizando-se o método SIT variando-se as concentrações de sulfato total e cloreto total nas condições investigadas por Alvarenga (2010) ($T = 25^\circ\text{C}$; $0,44 \leq [\text{U}]_{\text{total}} \leq 2,00\text{g/L}$; $26 < [\text{SO}_4] < 100 \text{ g/L}$).	34
Figura 5.7: Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para o sistema isento de cloreto ao logaritmo das expressões do coeficiente de distribuição, definido conforme as equações: (a) Eq. 5.15, (b) Eq. 5.16, (c) Eq. 5.17, (d) Eq. 5.19, (e) Eq. 5.20, e (f) Eq. 5.21.	40
Figura 5.8: Comparação entre os coeficientes de distribuição de urânio calculado e experimental.	42
Figura 5.9: Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para o sistema contendo íons cloreto ao logaritmo das expressões do coeficiente de distribuição, definido conforme as equações: (a) Eq. (5.28), e (b) Eq. (5.16).	46
Figura 5.10: Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para o sistema contendo íons cloreto ao logaritmo das expressões do coeficiente de distribuição, definido conforme a equação Eq. (5.33) para as diversas concentrações de sulfato testadas.	48
Figura 5.11: Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para a extração do cloreto pela amina, definido conforme a Eq. (5.34).	50
Figura 5.12: Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para a hipótese da protonação da amina pelos íons cloreto.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Principais reservas brasileiras de urânio (INB, 2010).	7
Tabela A.1: Propriedades da Alamine® 336.	59
Tabela C1: Concentração total de urânio e sulfato nas soluções aquosas iniciais isentas de cloreto.	63
Tabela C2: Concentração total de urânio e sulfato nas soluções aquosas iniciais com a presença de cloreto.	64
Tabela C.3: Dados obtidos após análise das soluções aquosas antes da extração e das soluções aquosa e orgânica depois da extração. Sistema sem a presença de cloreto.	65
Tabela C.4: Dados obtidos após análise das soluções aquosas antes da extração e das soluções aquosa e orgânica depois da extração. Sistema com a presença de cloreto.	67
Tabela C.5: Concentração total cloretos a nas soluções aquosas finais, repetição das análises de Alvarenga (2010).	69

RESUMO

Na planta de extração por solventes (SX) de urânio, unidade de Caetité/Bahia, o aumento contínuo observado nos níveis de cloreto em águas de processo recirculadas tem provocado uma redução significativa na eficiência da operação (Alvarenga, 2010) investigou experimentalmente o efeito deletério do cloreto na extração de urânio com Alamine[®]336 empregando-se soluções sintéticas nas condições operacionais da planta. O presente trabalho trata da complementação do estudo experimental, visando equacionar o equilíbrio termodinâmico do sistema líquido-líquido. Para tal, utilizou-se o modelo SIT (Teoria de Interação Específica de Íons) para se determinar as concentrações das espécies de urânio presentes na fase aquosa. A modelagem foi feita por ajuste dos dados experimentais utilizando-se os pacotes Excel[®], Statistica[®] e AQ Solutions[®]. As seguintes espécies aquosas de urânio foram consideradas: UO_2^{2+} , UO_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, UO_2Cl^+ e UO_2Cl_2 . Análises do equilíbrio em fase aquosa com base em informações da literatura indicaram que as espécies UO_2^{2+} , UO_2Cl^+ e UO_2Cl_2 não tem presença significativa no sistema aquoso, nas condições estudadas. Análises de predominância de espécies demonstraram que a espécie preferencialmente extraída pela Alamine[®]336 é $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, enquanto que as espécies $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ e UO_2SO_4 convertem-se em $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ à medida que a primeira é extraída da fase aquosa. Apesar do progresso na modelagem da extração de urânio com Alamine[®]336, não foi possível concluir se os íons cloreto interagem direta ou indiretamente com o extratante durante a extração de urânio, ou se ambos os efeitos ocorrem simultaneamente, como sugerido por Alvarenga (2010).

Palavras Chave: extração por solventes, urânio, Alamine[®]336, íons sulfato e cloreto.

ABSTRACT

In the solvent extraction (SX) plant of uranium, in Caetité/ Bahia, the continuous increase on the level of chlorides in the recirculation streams has promoted a significant decrease on the SX plant efficiency. Alvarenga (2010) has studied the increase of chloride ions level in the recirculated streams and concluded that it affects the efficiency of uranium extraction by Alamine[®]336. The present work is complementary to the experimental one, thus focusing on the modelling of the thermodynamic equilibrium of the uranium SX by Alamine[®]336 from sulphate media at the absence and at the presence of chloride ions. The concentrations of the aqueous species were calculated using the Specific Ion Interaction Theory (SIT). Data was modelled by fitting test models using calculation tools from Excel[®], Statistica[®] and AQ Solutions[®] softwares. The following uranium species considered in the aqueous phase: UO_2^{2+} , UO_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, UO_2Cl^+ and UO_2Cl_2 . The analysis of the aqueous phase indicated that the concentration of species UO_2^{2+} , UO_2Cl^+ and UO_2Cl_2 are not significant for the studied operating conditions. According to data fitting attempts, it has been verified that the species which is extracted by the Alamine[®]336 is $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, whilst the species $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ and UO_2SO_4 are converted to $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ during extraction. Despite progress obtained in the modelling of the solvent extraction equilibria of uranium with Alamine[®]336, the interaction between the ions chlorides with the extractant was still not conclusive.

Key words: solvent extraction, uranium, Alamine[®]336, chloride and sulfate ions.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui a sétima maior reserva de urânio do mundo, somando 309 mil toneladas de U_3O_8 que se distribui pelos estados da Bahia, Ceará, Paraná e Minas Gerais, dentre outras ocorrências. Este volume atende as necessidades domésticas de longo prazo e é suficiente para disponibilizar o excedente para o mercado externo (INB, 2010). A exploração destas reservas, assim como a produção nacional de urânio, é regulamentada pelo governo federal e é realizada pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil S.A.), empresa estatal que se encontra formalmente vinculada ao Ministério da Ciência e Tecnologia.

Na Bahia, próximo aos Municípios de Caetité e Lagoa Real, encontra-se uma das mais importantes províncias uraníferas brasileiras. Tais reservas estão estimadas em 100 mil toneladas de urânio, isento de outros minerais de interesse associados. Esta quantidade é suficiente para o suprimento da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (Angra 1, 2 e 3) e mais as usinas previstas no Plano Nacional de Energia 2030 - EPE (4000MW) durante toda a vida útil destas instalações. A unidade de Caetité tem capacidade de produção atual de 400 toneladas/ano de concentrado de urânio. A meta da INB para os próximos anos é a sua duplicação para 800 toneladas/ano (INB, 2010).

Um fluxograma do processo típico para a produção do urânio é mostrado na Figura 1.1. O minério extraído passa pelo beneficiamento físico e segue, então, para a etapa de lixiviação, onde o urânio presente na matriz sólida é transferido para uma fase aquosa através do contato com soluções ácidas ou alcalinas. A lixiviação ácida é mais usual e os reagentes comumente utilizados são ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico. Em seguida, o licor carregado com urânio é separado da ganga por filtragem e encaminhado para a etapa de concentração e purificação do licor (Merritt, 1971; IAEA, 1993). Esta etapa pode ser realizada empregando-se as técnicas de troca iônica ou extração por solventes (SX), sendo esta última mais amplamente utilizada. O licor aquoso purificado segue para a etapa de precipitação, onde ocorre a formação do

yellow cake, que passa por um processo de separação sólido-líquido, seguido de secagem ou calcinação (IAEA, 1993).

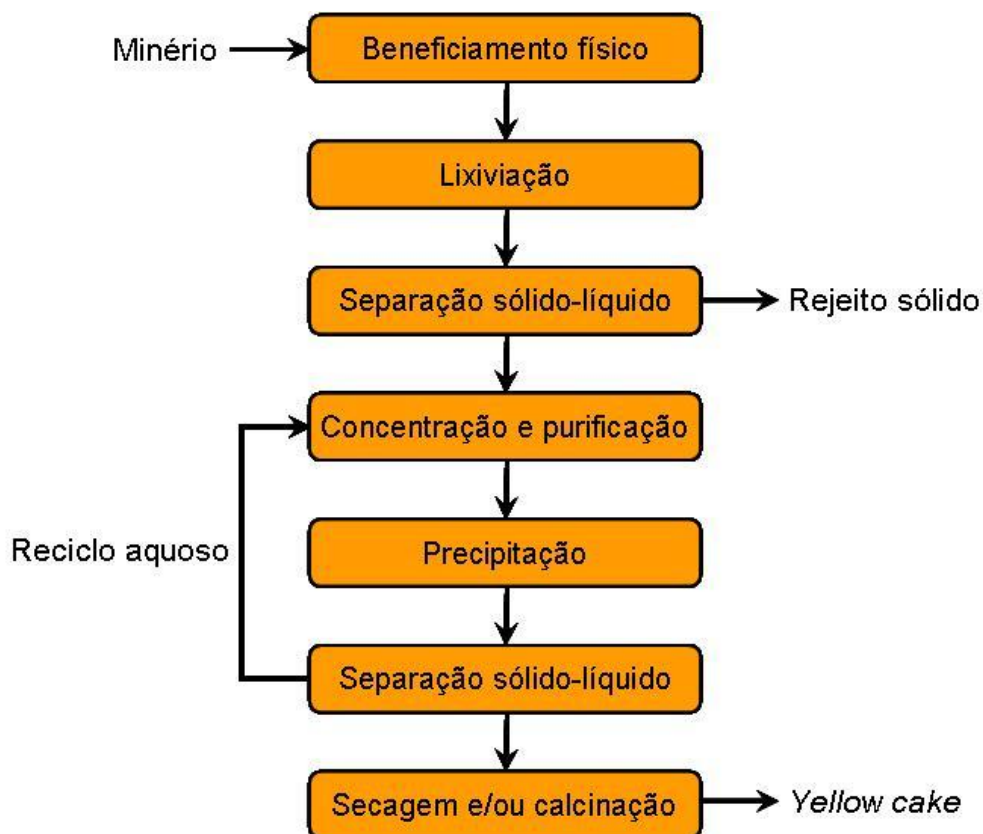


Figura 1.1: Fluxograma simplificado do processo de produção de urânio.

Na unidade da INB de Caetité/BA, a etapa de concentração e purificação do urânio contido no licor sulfúrico proveniente da lixiviação é realizada por extração por solventes (SX, do inglês *Solvent Extraction*), utilizando-se Alamine[®]336 (um extratante comercial a base de tri-octil-decil amina, cujas propriedades principais encontram-se apresentadas no ANEXO A) solubilizada em querosene comercial como fase solvente. A reextração do urânio, por sua vez, é realizada com solução de cloreto de sódio (NaCl) (INB, 2010).

Devido à localização da unidade industrial, no semi-árido baiano, a escassez de água é uma realidade na produção de urânio em Caetité. Isto implica na necessidade

quase que total de se fazer a recirculação da água de processo. Tal recirculação, porém, tem acarretado, ao longo do tempo, no aumento contínuo dos níveis de cloreto nestas águas recirculadas, o que tem ocasionado uma redução significativa na eficiência da etapa de purificação do urânio por extração por solventes (SX).

Alvarenga (2010) investigou experimentalmente, a partir de soluções sintéticas, o efeito deletério do cloreto na extração de urânio com Alamine[®]336, nas condições operacionais da unidade industrial. As razões que poderiam explicar o comportamento qualitativo de tal efeito foram levantadas, sendo necessário analisar tais implicações de maneira detalhada. Para tal, é preciso estabelecer as reações de extração envolvidas e quantificar como os íons cloreto interferem na extração de urânio a partir de soluções sulfúricas.

Neste contexto, o presente trabalho pretende contribuir no aprofundamento do tema. O intuito é equacionar o equilíbrio termodinâmico do sistema em questão e, assim, quantificar a extração de urânio de meio sulfúrico, incluindo o efeito deletério do cloreto na extração de urânio com Alamine[®]336.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho é estudar o equilíbrio termodinâmico da extração por solventes de urânio com Alamine[®]336 a partir de soluções ácidas sulfúricas, na ausência e na presença de íons cloreto. Para tal, os seguintes objetivos específicos foram tratados:

(1) Modelagem termodinâmica dos sistemas aquosos $U-SO_4^{2-}$ e $U-SO_4^{2-}-Cl^-$ em temperatura ambiente (25°C) incorporando os efeitos de não-idealidade do sistema, de modo a identificar as espécies aquosas de urânio predominantes, nas condições de concentração típicas do licor de lixiviação produzido na unidade da INB em Caetité/BA.

(2) Modelagem da extração de urânio a partir de soluções sulfúricas com Alamine[®]336 na ausência e na presença de íons cloreto. Para tal, foram utilizados os dados experimentais obtidos por Alvarenga (2010) para soluções sintéticas mediante o ajuste dos dados a modelos testes.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Urânio e sua produção no Brasil

O urânio (U), elemento de número atômico 92, é encontrado disperso por toda a crosta terrestre em concentrações muito baixas, da ordem de partes por milhão (ppm). Este elemento possui dois isótopos predominantes na natureza, o U^{238} (99,3%) com meia-vida de 4,5 milhões de anos e o U^{235} (~0,7%) com meia vida de 700 milhões de anos. Ambas as formas emitem partícula alfa em seu decaimento. Entretanto, somente em alguns pontos específicos da Terra, o urânio está presente em concentração suficiente para exploração comercial (Merrit, 1971).

O urânio é encontrado em mais de 200 minerais diferentes e em dois estados de oxidação principais, U^{4+} ou U^{6+} , nas formas de óxido como a uraninita (UO_2) e a pechblenda (U_3O_8), óxidos complexos de carbonatos como a rutherfordina (UO_2CO_3), sulfatos, fosfatos, silicatos e ainda nas formas de arseniados e vanadatos. Os minerais de urânio apresentam cor castanha a negra quando na forma U^{4+} e cores fortes em tons de amarelo, verde ou laranja quando na forma U^{6+} . Possuem propriedades de termoluminescência, ou seja, quando aquecidos são capazes de brilhar durante algum tempo no escuro, e de fluorescência quando estão no estado de oxidação U^{6+} (Merrit, 1971).

O urânio foi descoberto em 1789 pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth (1743-1817). A história deste elemento pode ser dividida em três diferentes períodos (Yemel'Yanov & Yevstyukhin, 1969). No primeiro momento, o urânio era usado para a produção em pequena escala de um pigmento amarelo de urânio (uranato de sódio), que era empregado em pinturas e produção de vidro, esmaltes e vernizes. O segundo período de utilização do urânio começou com a descoberta da radioatividade dos minerais de urânio e a extração de rádio dos minerais de urânio. O urânio era um co-produto desta exploração e não tinha aplicação prática. Este período durou de 1906 a

1939. Durante a Segunda Guerra Mundial começa o terceiro e o presente período da aplicação do urânio, quando deu-se início aos estudos para utilização militar da energia atômica. Houve inicialmente uma grande extração de urânio e a indústria uranífera estabeleceu-se em vários países. Em seguida, verificou-se o crescimento significativo das pesquisas em urânio e o início do uso da energia nuclear para fins pacíficos. Atualmente a energia nuclear é utilizada para a geração de energia elétrica, em locomotivas e submarinos nucleares.

No final de 2006, cerca de 435 reatores nucleares comerciais estavam em operação ao redor do mundo, gerando aproximadamente 370GWe (Giga Watt elétrico) e requerendo 66.500t de urânio. A expectativa de geração de energia para 2030 é de 509 a 663GWe. Isto significa que a demanda de urânio irá aumentar para 93.775 a 121.955t em 2030, segundo informações da OECD (2008). A produção mundial de urânio em 2006 totalizou 39.603t. Vinte países registraram produção em 2006, sendo que a República Islâmica do Irã deu início a sua produção neste mesmo ano (OECD, 2008).

O Brasil é o único produtor na América do Sul e possui a sétima maior reserva de urânio do mundo. Na Argentina, a mina Sierra Pintada do complexo San Rafael teve suas atividades interrompidas em 1999; é esperado um recomeço de suas atividades em um futuro próximo (OECD, 2008; INB, 2010).

Conforme já comentado, as reservas brasileiras somam 309 mil toneladas de U_3O_8 e encontram-se distribuídas nos Estados da Bahia, Ceará, Paraná e Minas Gerais, entre outras ocorrências. Este volume supre as necessidades domésticas de longo prazo e a disponibilização do excedente para o mercado externo. Entretanto, os estudos de prospecção e pesquisas geológicas foram realizados em apenas 25% do território nacional (INB, 2010), logo se espera que as reservas brasileiras sejam ainda maiores. Na Figura 3.1 é mostrada a localização destas minas no Brasil e na Tabela a classificação utilizada pela AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) das reservas brasileiras de urânio.



Figura 3.1: Localização das minas de urânio no Brasil (INB, 2007).

Tabela III.1: Principais reservas brasileiras de urânio (INB, 2010).

Ocorrência	Medidas e Indicadas			Inferidas	TOTAL
	< 40 US\$/kg U	< 80 US\$/kg U	Sub-Total		
Depósito-Jazida				< 80 US\$/kg U	
Caldas (MG)	-	500t	500t	4.000t	4.500t
Lagoa Real/Caetité (BA)	24.200t	69.800t	94.000t	6.770t	100.770t
Santa Quitéria (CE)	42.000t	41.000t	83.000t	59.500t	142.500t
Outras	-	-	-	61.600t	61.600t
TOTAL	66.200 t	111.300 t	177.500 t	131.870 t	309.370 t

A produção brasileira de urânio começou em 1982, no município de Caldas (MG). Esta reserva foi explorada durante 13 anos e abasteceu a usina de Angra 1 e programas de desenvolvimento tecnológico. Angra 1 é a primeira usina nuclear brasileira e entrou em operação comercial em 1985. É capaz de gerar 657MWe, o suficiente para abastecer uma cidade de 1 milhão de habitantes. Com o avanço das prospecções geológicas, outras reservas foram descobertas e, em 1995, a unidade da INB em Caldas suspendeu a produção de urânio para avaliação econômica (Eletronuclear, 2010; INB, 2010).

Em 1998, a reserva de Caetité (BA) começou a ser explorada com capacidade suficiente para abastecer as usinas Angra 1 e Angra 2. Angra 2 iniciou sua operação em 2000. Esta usina é capaz de gerar 1350MWe. Angra 3 será a terceira usina nuclear brasileira, com potência bruta elétrica de 1405MWe, podendo gerar cerca de 10,9 milhões de MWh por ano, o equivalente a um terço do consumo do estado do Rio de Janeiro. Sua conclusão está prevista para 2015. Estas três usinas fazem parte da recém-nomeada Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (Eletronuclear, 2010; INB, 2010; Portal G1, 2010).

Para atender o aumento da demanda das usinas nucleares que serão construídas nos próximos 20 anos, a INB já deu início aos trabalhos necessários para ampliar a produção de urânio no Brasil. Em Caetité, haverá a abertura da lavra subterrânea e a implantação de um novo processo de beneficiamento que resultará em maior aproveitamento do mineral. Também já foi selecionada a empresa que atuará em parceria com a INB para explorar a reserva de Santa Quitéria (CE), onde o urânio encontra-se associado ao fosfato (INB, 2010).

3.2. Beneficiamento de urânio em Caetité/BA

A atual instalação de beneficiamento de urânio em Caetité foi comissionada em 2000. A unidade processa 180.000t/ano de minério contendo 0,29% de U_3O_8 ,

produzindo 340t/ano de urânio. O fluxograma esquemático do processo de beneficiamento de urânio da unidade de Caetité é mostrado na Figura 3.2 (Gomiero *et al*, 2009).

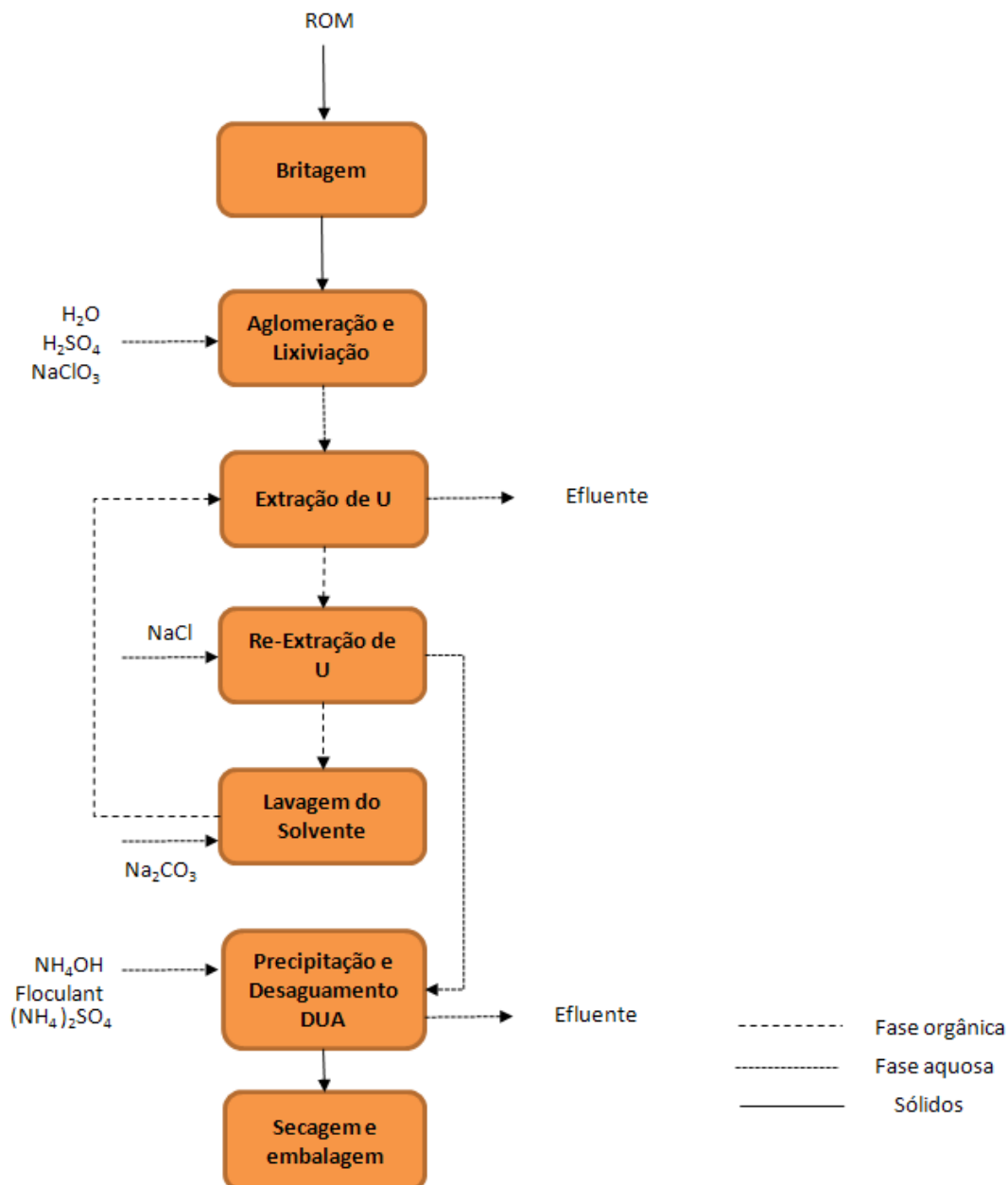


Figura 3.2: Fluxograma do beneficiamento de urânio em Caetité (Adaptado de Gomiero *et al*, 2009).

O minério proveniente da mina é britado em um britador de mandíbulas primário, onde seu tamanho é reduzido a abaixo de 125mm. O material é então transferido para uma pilha de estoque, de onde segue para a britagem secundária. Nesta etapa, o material é reduzido ao tamanho máximo de 50mm e classificado em uma peneira

vibratória de dois estágios (19 e 13mm). O material retido na peneira de 19mm segue para britagem terciária e retorna para a classificação. Já o material retido na peneira de 13mm segue para a britagem quaternária e também retorna para a classificação. O material passante da peneira vibratória de *deck* duplo segue para a etapa de aglomeração. A aglomeração é feita em tambores rotativos com adição de água e ácido sulfúrico concentrado. Então, o material aglomerado é disposto em duas pilhas de 35.000t cada, não excedendo 5,5m de altura, e irrigadas com solução de ácido sulfúrico para proceder a lixiviação do urânio. A irrigação das pilhas é feita pelo topo e superfícies laterais a um fluxo de 30L/(h.m²), em três etapas de lavagem:

- (i) Primeira lavagem: solução sulfúrica 25g/L de H₂SO₄, 0,6m³/t de minério,
- (ii) Segunda lavagem: solução sulfúrica 5g/L de H₂SO₄, 0,3m³/t de minério,
- (iii) Terceira lavagem: água bruta, 0,3m³/t de minério.

A solução rica é recolhida em uma lagoa, onde é homogeneizada e clarificada através da adição de floculantes, antes de seguir para a próxima etapa do processo. As vantagens da lixiviação em pilhas incluem: (i) Redução dos investimentos fixos e de operação, uma vez que dispensa as etapas de moagem, agitação mecânica e filtração; (ii) Menor número de etapas e equipamentos de processo; (iii) Ausência de rejeitos sólidos finos, e (iv) Menor utilização de insumos, o que diminui o impacto ambiental do processo. Entretanto, a etapa de lixiviação em pilhas será substituída futuramente pela lixiviação em tanques agitados com ácido sulfúrico, de forma que se obtenha um maior rendimento na recuperação do urânio (INB, 2010; Gomiero *et al.*, 2009).

A etapa de concentração e purificação do urânio se dá pelo método de extração por solventes (SX). A extração do urânio é feita em um sistema contínuo composto por 4 misturadores-decantadores em série, sendo a Alamine[®]336 o extratante utilizado. A fase orgânica consiste em 7%w/w de Alamine[®]336 diluído em querosene alifático comercial e 3%v/v de álcool isotridecil como modificador. A recuperação do urânio na

fase orgânica é feito em outra série de 4 misturadores-decantadores. A reextração é feita por solução de NaCl a 1,75mol/L e pH 1,2 ajustado por adição de H₂SO₄. A recuperação da fase orgânica é feita com solução de carbonato de sódio 0,75mol/L. Esta solução remove o cloreto que permanece na fase orgânica, antes desta retornar para a etapa de extração (INB, 2010; Gomiero *et al.*, 2009).

Em Caetité, toda água de processo é recirculada devido à escassez de água na região. Todo efluente líquido da planta é tratado com a adição de CaO, elevando o pH a 9. Os sólidos gerados neste tratamento são sedimentados em uma lagoa e a água retorna para o processo (Gomiero *et al.*, 2009).

As etapas seguintes incluem a separação por precipitação do DUA (Di-Uranato de Amônio), secagem e acondicionamento em tambores (INB, 2010). O urânio é precipitado a 70°C como DUA através da adição de hidróxido de amônio ao meio em reatores agitados. O precipitado é, então, espessado e filtrado em filtro esteira antes da secagem.

3.3. Extração por solventes de urânio com Alamine[®] 336

A extração por solventes (SX) é uma operação de separação cujo desenvolvimento em escala industrial em aplicações hidrometalúrgicas se deu por volta do final de 1940, marcando o início da indústria nuclear. A tecnologia então desenvolvida não se modificou significativamente durante três décadas. A técnica foi usada primeiramente para o refino do urânio. Muito do conhecimento de SX aplicado a urânio se desenvolveu durante o projeto Manhattan. Desde então, a técnica começou a ser utilizada para o refino de vários metais (zinco, níquel, cobalto, terras raras, cobre, etc.), com unidades de processamento em escalas bastante variadas (Ritcey, 2002; Aguilar & Cortina, 2008).

A extração por solventes baseia-se na distribuição do elemento de interesse, no caso um ou vários metais, entre duas fases imiscíveis (ou parcialmente miscíveis)

entre si. A eficiência da operação depende da escolha adequada do pH, extratante, composição do meio aquoso, temperatura de operação, relação Aquoso/Orgânico (A/O), presença de agentes modificadores na fase orgânica, diluente, dentre outras variáveis. Após a extração faz-se a reextração do metal da matriz orgânica para um menor volume de fase aquosa, com isso pode-se também melhorar o fator de enriquecimento (Prasada Rao *et al.*, 2006). Por se tratar de uma técnica bastante difundida no meio acadêmico e industrial, a seguinte bibliografia é recomendada para analisar os comportamentos das variáveis operacionais, incluindo equipamentos principais usados em operações em hidrometalurgia: Ritcey & Ashbrook (1984), Habashi (1993), Godfrey & Slater (1994) e Rydberg *et al.* (2004).

O urânio pode ser encontrado em soluções aquosas nos estados de oxidação III, IV, V e VI. Porém, o urânio no estado III não é estável a oxidações nas condições ambientais. E no estado de oxidação V, na forma de UO_2^+ , este facilmente se decompõe formando o U^{4+} e UO_2^{2+} (Hennig *et al.*, 2008). Como o urânio é extraído de solução aquosa sulfúrica utilizando-se Alamine[®]336 como extratante na unidade industrial de Caetité (BA), faz-se, a seguir, uma revisão da extração por solventes de urânio presente em meio sulfúrico, focando as espécies relatadas na literatura e os possíveis mecanismos de reação por extração por solventes com aminas.

3.3.1. Extração de urânio a partir de meio sulfúrico

Segundo Mackenzie (1997) e Vopálka *et al.* (2010), os complexos uranil-sulfatos de U^{6+} são as espécies predominantes nas soluções provenientes da lixiviação de urânio com ácido sulfúrico. O íon UO_2^{2+} é estável em toda a faixa de pH e forma complexos binários em soluções ácidas. Em meios com $\text{pH} > 3$, a hidrólise do íon uranil ocasiona a formação de várias espécies ternárias ligantes que são uma ponte dióxido de urânio/hidróxido/sulfatos $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_3^{4-}$, e $(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_8(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$; $n = 5$ ou 6 . Durante a lixiviação, o urânio presente no mineral

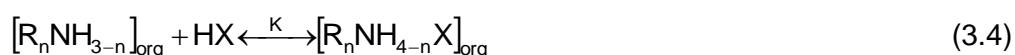
dissolve-se na forma U^{6+} e forma espécies sulfatadas (aniônicas e neutra) conforme as seguintes reações (Moll *et al.*, 2000; Hennig *et al.*, 2008; Vercouter *et al.*, 2008):



Nas condições típicas de lixiviação, caracterizadas por altas concentrações de íons sulfato, a espécie predominante no licor é o íon $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ (Mackenzie, 1997; Alvarenga, 2010). Dado o caráter aniônico das espécies de urânio predominantes nestes licores, estas são mais facilmente extraídas do licor mediante o uso de amins terciárias ou quaternárias (Mackenzie, 1997).

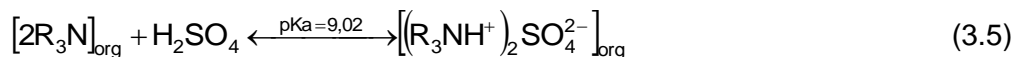
Aminas são extratantes aniônicos que constituem-se a partir de compostos químicos alquílicos e são classificados em amins primárias (R_1NH_2), secundárias (R_1R_2NH), terciárias ($R_1R_2R_3N$) e sais quaternários de amônio ($R_1R_2R_3R_4N^+ \cdot X^-$), onde os radicais alquílicos R_n ($n = 1, 2, 3, 4$) são formados por longas cadeias carbônicas (Fábrega *et al.*, 2007; Ritcey & Ashbrook, 1984).

As amins, com exceção das quaternárias, não possuem capacidade extrativa na sua forma original. Para que a extração aconteça, elas devem primeiramente ser convertidas (ou ativadas) em um sal orgânico via contato com uma solução ácida e, então, quando entram em contato com o ânion metálico presente em uma fase aquosa, ocorre a troca iônica. O ânion metálico se liga ao sal orgânico, passando assim para a fase orgânica. A reação genérica da formação do sal de amina (etapa de ativação ou protonação da amina) é mostrada na reação (3.4) (Ritcey & Ashbrook, 1984):



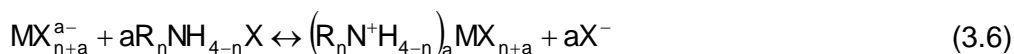
em que X representa o ânion proveniente do ácido presente no próprio meio aquoso ou licor de lixiviação. Tais extratantes também podem ser utilizados para a extração de metais em soluções aquosas com pH elevado. Para isso deve-se, antes da extração do metal de interesse, ativar a amina por contactação da fase orgânica em solução aquosa ácida, para promover a formação do sal de amina. Esta etapa de ativação é, pois, desnecessária quando a extração de metais se dá em meios com pH baixo, uma vez que os prótons em excesso presentes no meio são capazes de ativá-la, na medida em que reagem com o metal. Assim, o uso de aminas como extratantes depende essencialmente da habilidade dos íons de U^{6+} em formarem espécies aniônicas na fase aquosa, da qual são extraídas pelas aminas em um processo de troca iônica.

A reação de “ativação” com ácido sulfúrico para um extratante amínico terciário é dada por (Mackenzie, 1997):

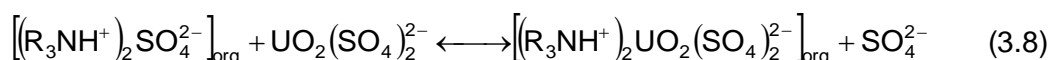
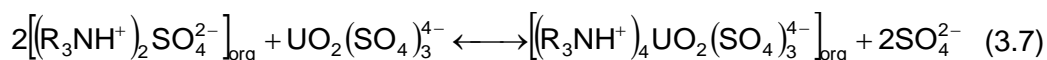


Este extratante opera somente em soluções ácidas, uma vez que a reação (3.5) se deslocará para a esquerda com o aumento da basicidade do meio aquoso (Fábrega *et al.*, 2007).

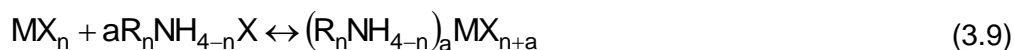
Uma vez sob a forma de um sal orgânico ou “ativado”, a reação de extração do metal pelo extratante amínico é dada por (Ritcey & Ashbrook, 1984):



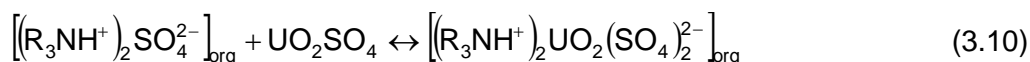
Assim, a extração do urânio pelo extratante amínico terciário em meio sulfúrico é (Mackenzie, 1997):



Extratantes do tipo amina são geralmente denominados de trocadores aniônicos, uma vez que o metal é extraído pela amina sob a forma aniônica. Porém, segundo Monhenius (1975), a extração de um complexo neutro como mostrado na reação (3.9) é termodinamicamente equivalente à reação de troca iônica (reação 3.6), o que coloca em dúvida a existência ou não de uma reação de troca aniônica na extração de metais utilizando-se aminas. Por esta razão, alguns autores preferem classificar tais sistemas utilizando-se o termo “associação iônica”.



Neste caso, para a extração do urânio de meio sulfúrico pela amina terciária:



Na Figura 3.3 é mostrado o efeito das concentrações iniciais de urânio e de Alamine[®]336 na extração percentual do urânio, a partir de soluções sulfúricas. Verifica-se que o aumento na concentração de Alamine[®]336 promove o aumento na extração de urânio, pois há maior número de moléculas de ligantes disponíveis na fase orgânica. Já com relação à concentração inicial de urânio na fase aquosa, tem-se que o percentual de extração diminui à medida que a concentração inicial de urânio aumenta. Isto ocorre porque a Alamine[®]336 torna-se o reagente limitante da reação.

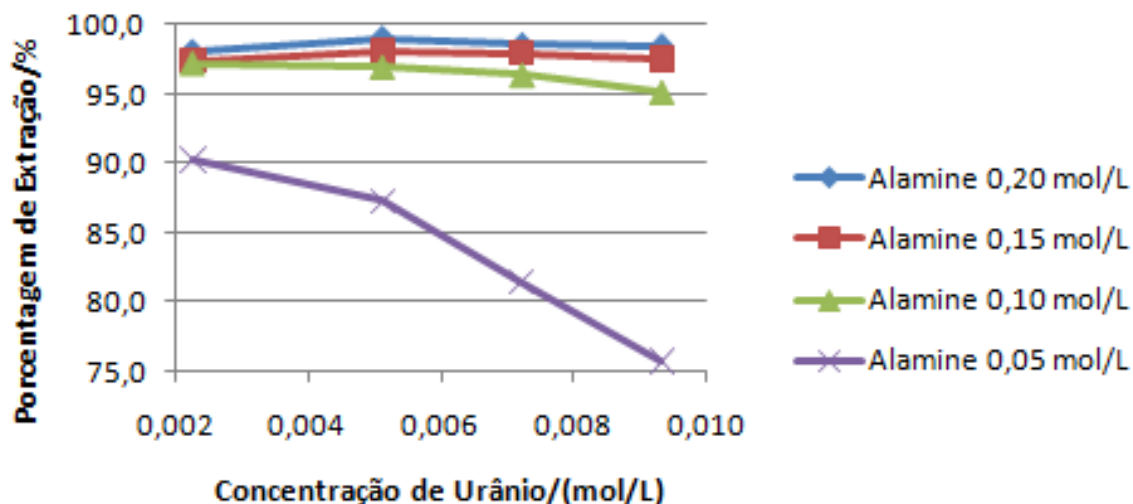


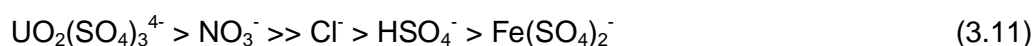
Figura 3.3: Efeito da concentração inicial de urânio e da concentração inicial de Alamine[®] 336 na extração de urânio ($[SO_4^{2-}] = 0,7\text{mol/L}$) (Alvarenga, 2010).

Existem outros fatores que afetam o equilíbrio de sistemas aniônicos de extração. A seguir são citados os efeitos da extração de ânions simples, efeito de agregação, extração de excesso de ácido e formação de terceira fase, que normalmente encontram-se associados a sistemas contendo aminas (Ritcey & Ashbrook, 1984).

Extração de ânions simples

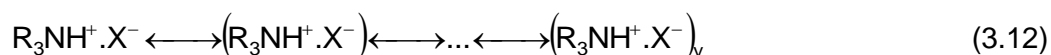
Embora o sulfato de uranila seja facilmente extraído pelas aminas terciárias, outros íons também podem ser extraídos, formando outros sais de amina, já que os extratantes de troca iônica são pouco seletivos (Ritcey & Ashbrook, 1984). Este fenômeno depende dos valores das constantes de equilíbrio das reações envolvidas (Fábrega, 2005) e pode afetar a seletividade de uma dada separação. Assim, no caso de sistemas multicomponentes, é importante avaliar a eficiência da separação entre a espécie de interesse e as demais contidas no licor. Para tal, faz-se uso do coeficiente de seletividade ou fator de separação ($\beta_{A/B} = D_A/D_B$), que quantifica quão seletivo um sistema extrativo é em relação à espécie A em detrimento da espécie B. Este

parâmetro é definido com base no coeficiente de distribuição ou de extração ($D_A = [A]_{\text{org}}/[A]_{\text{aq}}$) que, por sua vez, quantifica quão favorável é o sistema extrativo para uma dada espécie em relação à fase aquosa. Segundo Mackenzie (1997), a ordem de seletividade entre aminas para alguns íons é:

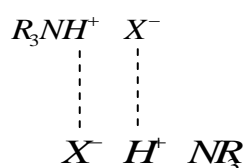


Efeito de agregação

Os sais de amina são pares iônicos polares, portanto, segundo Ritcey & Ashbrook (1984), estes sais formados durante a extração podem se associar formando agregados na fase orgânica do tipo:

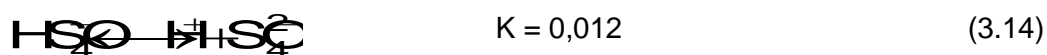
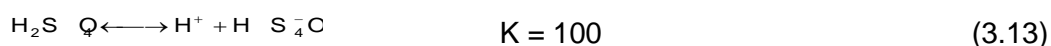


A agregação dos sais é atribuída à formação de íons com polaridade inferior à dos pares iônicos monoméricos e dificulta a estimativa do número de espécies presentes no sistema reativo que se encontram disponíveis à reação, podendo, assim, estabelecer um número de espécies inferior ao esperado. O fenômeno está relacionado à natureza do diluente empregado. O efeito de agregação é difícil de ser mensurado experimentalmente e pode ocorrer por interação na forma de pares iônicos entre as cargas dos sais de amina na fase aquosa, conforme ilustrado a seguir:



Efeito do pH e extração de excesso de ácido

Segundo Ritcey (1984), a importância do controle do pH na extração de urânio em meio sulfúrico é devida à natureza dibásica do ácido sulfúrico. As reações de dissociação do ácido sulfúrico são:



O íon bissulfato é a espécie aniônica predominante em altas concentrações de ácido (baixo pH), enquanto, a medida que a concentração de ácido diminui, o sulfato torna-se a espécie predominante.

Na condição de alta concentração de bissulfato, o composto de urânio formado é o sulfato de uranila, que não é extraído preferencialmente pela amina. Desta forma, a eficiência da extração diminui. Em contra partida, se o pH do meio proporcionar alta concentração de sulfato, a amina (presente como amina livre) não forma facilmente o sal de sulfato, que também não extrai o complexo aniônico de urânio e sulfato formado. Desta forma, estas condições limitam o pH de extração do urânio (Ritcey, 1984).

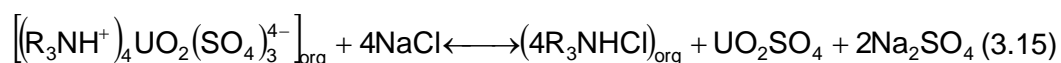
Além disso, em condições de excesso de ácido, a concentração de espécies aniônicas em solução é maior e, como se verifica na reação (3.11), a presença destes ânions pode resultar em competição pela amina, o que ocasiona redução no percentual de extração da espécie de interesse.

Formação da terceira fase

Os complexos de urânio-amina, assim como os de outros metais, não são completamente solúveis em diluentes que contêm entre 0 e 20% de compostos aromáticos. O resultado é a formação de uma terceira fase que dificulta a separação das fases. Desta forma, é preciso acrescentar modificadores ou inibidores de terceira fase na formulação da fase orgânica de modo a aumentar a solubilidade destes complexos (Mackenzie, 1997). Os modificadores são normalmente constituídos por álcoois de cadeia longa, sendo usado o álcool isotridecil na unidade da INB de Caetité/BA na extração de urânio com Alamine[®]336 a partir de soluções sulfúricas (Morais & Gomiero, 2005).

3.3.2. Extração de urânio com Alamine[®]336 na presença de íons sulfato e cloreto

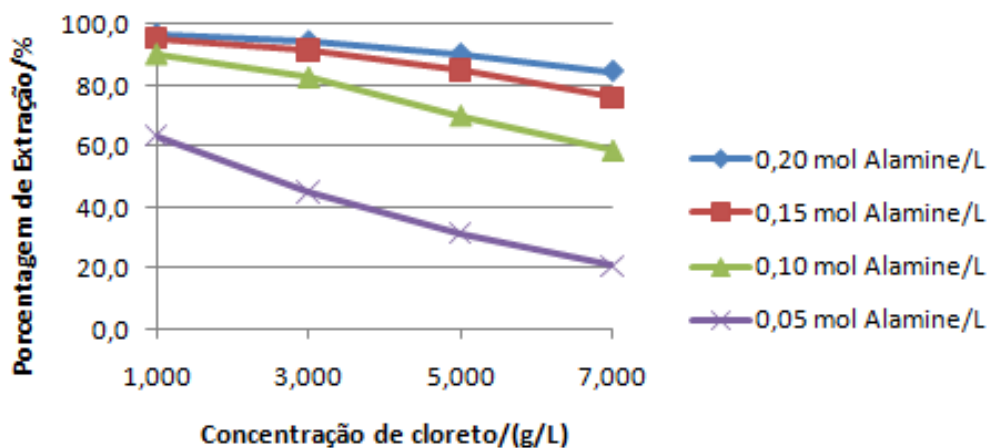
Como já foi mencionado anteriormente, uma solução de cloreto de sódio (NaCl) é usada na etapa de reextração do urânio na unidade da INB em Caetité (BA). Outros reagentes também poderiam ser utilizados, como é o caso de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄ e ácido sulfúrico (Morais & Gomiero, 2005). Segundo Mackenzie (1997), a reextração de urânio com solução de NaCl a partir de soluções sulfúricas é dada por:



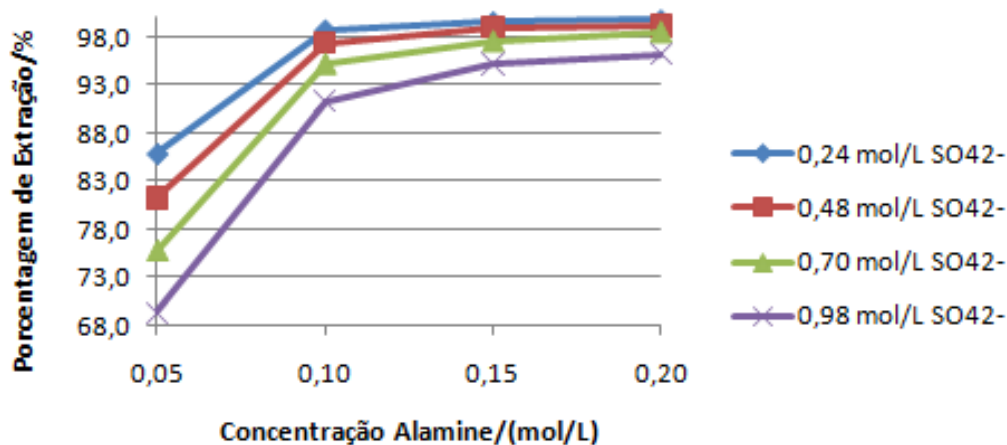
Em função da escassez local de água, todo efluente aquoso gerado na unidade é tratado e recirculado. O tratamento é feito via adição de cal para a precipitação de metais em solução, aumentando seu pH para 9. Como o íon cloreto não é removido

neste tratamento, sua concentração no meio aumenta constantemente. Tem-se verificado que a elevação no teor de cloreto nas águas de processo (aproximadamente 5g/L) causa uma diminuição significativa na eficiência da extração do urânio (Morais *et al.*, 2005; Morais & Gomiero, 2005; Almaral *et al.*, 2011).

Alvarenga (2010) estudou a extração do urânio de meio sulfúrico com a presença de íons cloreto utilizando-se soluções orgânicas de Alamine[®]336 carregadas após contato com solução de sulfato de amônio. Foram avaliados os efeitos do pH de equilíbrio, razão volumétrica das fases aquosa/orgânica (A/O) e o efeito da presença do cloreto. A faixa de pH estudada variou de 0 a 1, valores típicos do licor de lixiviação sulfúrico produzido na unidade industrial de Caetité/BA, enquanto que a concentração inicial de cloreto variou de 1,0 a 7,0g/L e a concentração inicial do sulfato variou de 0,27 a 1,02mol/L. Nos ensaios, a concentração de U₃O₈ foi mantida em 2,1g/L e a concentração de Alamine[®]336 na fase orgânica variou de 0,05 a 0,20mol/L. No estudo ficou constatado, assim como se verifica na unidade industrial, que a extração do urânio diminui com o aumento tanto na concentração de cloreto como na de sulfato (vide Figura 3.4), e aumenta com o aumento na concentração de Alamine[®]336. Assim, para compensar o efeito deletério do aumento nas concentrações de íons sulfato e cloreto na fase aquosa, torna-se preciso aumentar a concentração de Alamine[®]336 na fase orgânica para manter o percentual de extração em patamar satisfatório, o que eleva significativamente os custos da operação industrial. Comparando-se com ensaios realizados na ausência de íons cloreto, verificou-se uma diminuição expressiva, de 83,3% na extração de urânio, quando a concentração dos íons cloreto atingiu 1g/L, mantendo-se constantes as concentrações de sulfato e Alamine[®]336.



(a)



(b)

Figura 3.4: Comportamento da extração de urânio para diferentes níveis de concentração de Alamine[®]336 em função (a) da concentração de íons cloreto e (b) da concentração de íons sulfato em solução aquosa (Alvarenga, 2010).

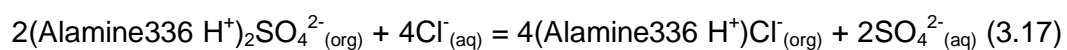
Alvarenga (2010) sugere três hipóteses para explicar o efeito deletério observado na extração sulfúrica de urânio com Alamine[®]336 na presença de íons cloreto:

(a) O íon cloreto compete com o íon sulfato durante a protonação da amina:



Neste caso, ocorre substituição dos íons sulfato pelo cloreto na reação de protonação da amina, o que prejudicaria a extração de urânio devido à redução na concentração do complexo sulfato-amina.

(b) O complexo sulfato-amina passa a extrair o íon cloreto conforme a reação:



Neste caso, a reação de protonação não é afetada, porém o cloreto competiria com o complexo tri-sulfato de uranila na extração.

(c) As hipóteses (a) e (b) ocorrem simultaneamente.

Nenhuma conclusão foi levantada para confirmar qual dos mecanismos realmente ocorre ou se ambos podem interferir no processo de extração por solventes de urânio com Alamine[®]336.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo encontra-se apresentada a metodologia de análise adotada para descrever o comportamento das prováveis espécies de urânio presentes nas fases aquosa e orgânica durante a extração por solventes de urânio com Alamine[®]336 a partir de meio aquoso sulfúrico, na ausência e na presença de íons cloreto. Os dados experimentais utilizados no estudo foram obtidos por Alvarenga (2010) e encontram-se apresentados nos Anexos B e C, incluindo a metodologia experimental empregada para a obtenção dos dados.

O presente estudo para a modelagem do sistema foi realizado em quatro etapas, a saber:

- Modelagem do equilíbrio da fase aquosa:
 - Sistema U-SO₄²⁻
 - Sistema U-SO₄²⁻-Cl⁻
- Modelagem do equilíbrio líquido-líquido com Alamine[®]336:
 - Sistema U-SO₄²⁻
 - Sistema U-SO₄²⁻-Cl⁻

4.1. Modelagem do equilíbrio da fase aquosa

Esta etapa do trabalho consistiu na modelagem termodinâmica dos sistemas aquosos U-SO₄²⁻ e U-SO₄²⁻-Cl⁻ em temperatura ambiente (25°C) incorporando os efeitos de não-idealidade do sistema. O intuito é identificar as espécies aquosas de urânio mais prováveis e quantificá-las, nas condições de concentração típicas do licor de lixiviação empregadas na unidade da INB em Caetité/BA, condições estas que foram estudadas experimentalmente por Alvarenga (2010) utilizando-se licores sintéticos. Assim, para a modelagem do sistema isento de cloreto, utilizaram-se como

base os dados listados na Tabela C1, e para o modelo na presença do cloreto, os dados apresentados na Tabela C2.

Para a determinação das espécies na fase aquosa, a seguinte metodologia foi adotada para os sistemas aquosos $U-SO_4^{2-}$ e $U-SO_4^{2-}-Cl^-$:

- Estabeleceu-se as reações de equilíbrio das prováveis espécies existentes na fase aquosa e constantes de equilíbrio para o sistema segundo a literatura. Para tal, foram utilizados dados disponíveis do NEA (2004).
- As constantes de equilíbrio incorporando-se os desvios da idealidade ao sistema foram calculadas utilizando-se o programa AQ Solutions[®], disponível em www.iupac.org que utiliza a teoria de interação específica de íons, modelo SIT (do inglês *Specific Interaction Theory*). Uma breve explicação sobre o modelo SIT é apresentada no Anexo D.
- Calculou-se a concentração das espécies presentes na fase aquosa utilizando-se as constantes de equilíbrio obtidas através do modelo SIT.
- Plotou-se as concentrações das espécies obtidas segundo o modelo SIT e verificou-se quais delas apresentam maior possibilidade de reagir com a Alamine[®]336 durante o processo de extração por solventes.
- Visando validar o uso do modelo SIT na descrição das espécies de urânio na fase aquosa, curvas de concentração das espécies de urânio nas condições operacionais estudadas por Alvarenga (2010) foram calculadas utilizando-se constantes de equilíbrio experimentais também disponíveis no NEA (2004), ou seja, incorporando os efeitos de não-idealidade do sistema. Como estes dados são limitados, apenas foi possível comparar o comportamento dos dados apresentados pelo modelo SIT para o sistema $U-SO_4^{2-}$.

Todos os cálculos realizados nesta etapa do presente trabalho são teóricos e foram realizados utilizando-se uma planilha eletrônica Excel. Com base nos resultados

obtidos, partiu-se para a modelagem do equilíbrio da extração líquido-líquido de urânio com Alamine[®]336, na ausência e na presença de íons cloreto.

4.2. Modelagem do equilíbrio líquido-líquido com Alamine[®]336

Nesta etapa do trabalho, procedeu-se a modelagem do equilíbrio líquido-líquido da extração de urânio com Alamine[®]336 a partir de soluções sulfúricas para os sistemas $U-SO_4^{2-}$ e $U-SO_4^{2-}-Cl^-$. Foram obtidas as constantes de equilíbrio das reações das espécies de urânio predominantes na fase aquosa com a Alamine[®]336. A partir da determinação destas constantes de reação, foi possível identificar quais espécies dos sistemas $U-SO_4^{2-}$ e $U-SO_4^{2-}-Cl^-$ reagem preferencialmente com a Alamine[®]336. Por fim, inferiu-se sobre a influência deletéria do cloreto na redução da eficiência de extração do urânio com Alamine[®]336.

Para tal, adotou-se a seguinte metodologia:

- Calculou-se o coeficiente de distribuição (D) do urânio e do cloreto nas fases aquosa e orgânica a partir dos dados experimentais de Alvarenga (2010) apresentados no Apêndice C.
- Estabeleceu-se as prováveis reações entre a Alamine[®]336 e as espécies predominantes na fase aquosa, incorporando os resultados obtidos na modelagem do equilíbrio da fase aquosa.
- Calculou-se as constantes de equilíbrio das prováveis reações na fase aquosa incorporando-se os desvios da idealidade via modelo SIT e através do programa AQ Solutions[®], para a faixa de força iônica de interesse.
- De posse das constantes de equilíbrio calculadas pelo modelo SIT, calculou-se a concentração das espécies presentes na fase aquosa.

- O ajuste das constantes de equilíbrio para as reações da fase orgânica foi feito numericamente via regressão linear em Excel[®], utilizando-se a reação de extração linearizada via aplicação de logaritmos. Inicialmente, simplificações nas expressões foram adotadas nos ajustes, de modo a identificar as espécies predominantes no equilíbrio líquido-líquido.
- Eventualmente, na impossibilidade de ajuste linear de equilíbrio, este foi feito numericamente via regressão não-linear utilizando-se o pacote computacional Statistica. Neste software foram inseridas as seguintes informações: pH, concentração inicial de Alamine[®]336 e concentração de sulfato no equilíbrio obtidos por Alvarenga (2010), e os valores calculados de D e as concentrações das espécies de urânio no equilíbrio calculadas pelo método SIT. Metodologia semelhante foi aplicada por Fábrega e Mansur (2007) na determinação do equilíbrio líquido-líquido do sistema Hg-Cl-Aliquat 336.

Este procedimento foi realizado para o sistema aquosos $U-SO_4^{2-}$ e $U-SO_4^{2-}-Cl$. Os dados experimentais usados nos ajustes dos modelos propostos encontram-se mostrados na Tabela C3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontram-se reunidos em duas partes principais, considerando-se, em ambas, a ausência e a presença de íons cloreto na fase aquosa: (i) Modelagem do equilíbrio da fase aquosa (item 5.1), e (ii) Modelagem do equilíbrio líquido-líquido da extração de urânio com Alamine[®]336 (item 5.2). Na primeira parte, determinou-se, com base em informações disponíveis na literatura, quais as espécies de urânio são mais prováveis de ocorrer na fase aquosa, nas condições operacionais investigadas por Alvarenga (2010), de modo a subsidiar a estratégia adotada para o equacionamento da segunda parte do estudo, na qual se avaliou a extração do urânio com Alamine[®]336 e o efeito deletério decorrente da presença de íons cloreto na fase aquosa.

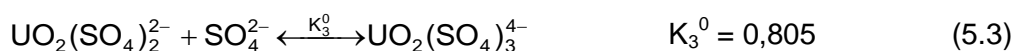
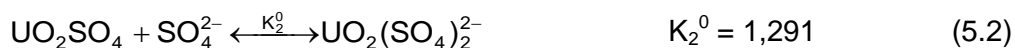
5.1. Modelagem do equilíbrio da fase aquosa

Conforme já comentado, o objetivo da modelagem do equilíbrio da fase aquosa foi identificar as espécies de urânio mais prováveis de ocorrerem no sistema, nas condições experimentais adotadas por Alvarenga (2010), tendo como base informações disponíveis na literatura.

5.1.1. Sistema U-SO₄²⁻

As constantes de equilíbrio K_i^0 para as reações (5.1) a (5.3) na condição de força iônica zero encontram-se disponíveis em NEA (2004). Assim, para o meio aquoso contendo apenas sulfato como íon ligante às espécies de urânio, tem-se que:





Para o cálculo das constantes de equilíbrio do sistema aquoso nas condições experimentais empregadas por Alvarenga (2010) empregou-se a Teoria de Interação Específica de Íons, também conhecido como método SIT. O método é usado para estimar o coeficiente de atividade de um único íon em soluções eletrolíticas quando a concentração destas ultrapassa os valores válidos pela teoria de Debye-Hückel (força iônica até 0,1 mol/L). Portanto, o modelo SIT foi aplicado no presente trabalho para corrigir as constantes de equilíbrio do sistema uranila-sulfato a partir da condição de força iônica zero. O cálculo das constantes de equilíbrio levando-se em conta o desvio da idealidade foi feito usando o programa AQ Solutions^R, desenvolvido pela IUPAC, versão 2010. O método usa a constante de equilíbrio na condição de força iônica zero K_i^0 e extrapola seu valor para outros níveis de força iônica, considerando as interações das diversas espécies presentes no meio aquoso. O detalhamento do cálculo das constantes de equilíbrio obtidas através do referido programa é mostrado no Anexo D.

Na Figura 5.1 são mostrados os comportamentos das constantes de equilíbrio para o sistema U-SO₄²⁻ em função da força iônica, estimadas mediante o modelo SIT, nas condições experimentais investigadas por Alvarenga (2010). Observa-se que o valor das constantes de equilíbrio K_1 e K_3 aumentam com o aumento da força iônica, sendo o aumento da última constante mais significativo que o da primeira. Já o valor de K_2 praticamente permanece invariável nas condições de força iônica sob análise. Observa-se na Figura 5.1 que os valores estimados pelo modelo SIT para K_1 , K_2 e K_3 comportam-se de maneira aproximadamente linear ($R^2 > 0,84$) para a faixa de força iônica avaliada por Alvarenga (2010).

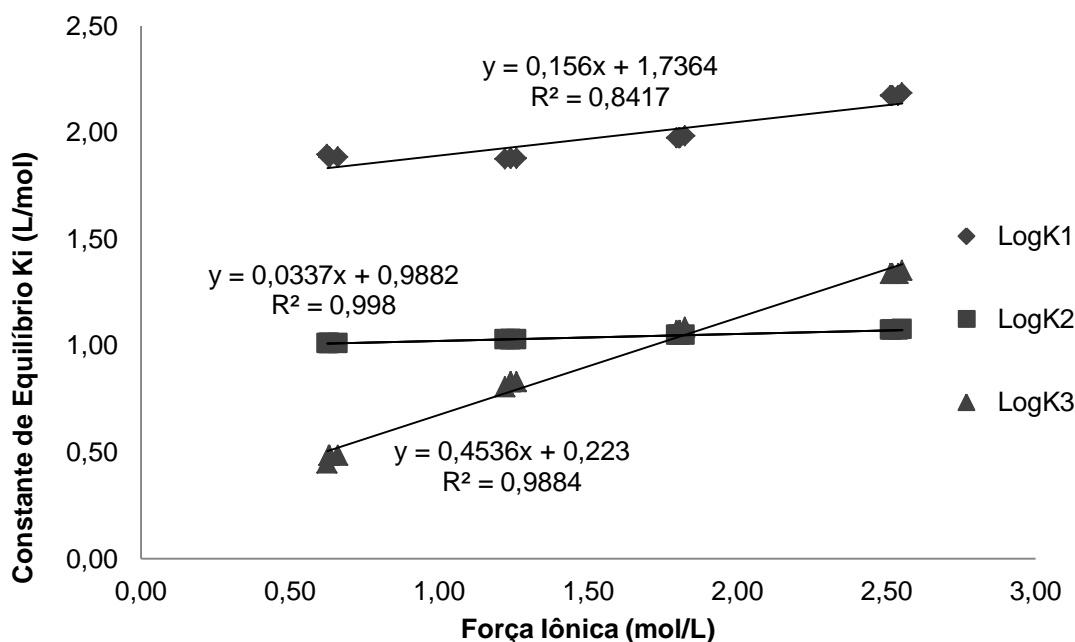


Figura 5.1: Constantes de equilíbrio estimadas para o sistema urânio-sulfato utilizando-se o modelo SIT nas condições investigadas por Alvarenga (2010).

De posse destas constantes, as concentrações das espécies de urânio e suas devidas proporções percentuais na fase aquosa antes da extração foram calculadas, em função da faixa de concentrações de íons sulfato empregadas por Alvarenga (2010), e encontram-se mostradas na Figura 5.2. Analisando-se os perfis de concentração obtidos, observa-se que a presença da espécie catiônica UO_2^{2+} é praticamente inexistente (abaixo de 1,0%) na faixa avaliada de concentrações de urânio e sulfato. Já com relação à espécie aniônica $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, tem-se que sua concentração aumenta acentuadamente com a elevação no teor de sulfato da solução. Este comportamento decorre do aumento mais significativo no valor da constante K_3 com a força iônica, como mostrado na Figura 5.1. Já as espécies neutra UO_2SO_4 e aniônica $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ têm sua formação diminuída com o aumento da concentração de sulfato, já que estas espécies são convertidas em $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ à medida que a força iônica do sistema (ou a concentração de íons sulfato) aumenta. Assim, com base nesta análise, a espécie catiônica UO_2^{2+} pode ser desprezada da modelagem do

equilíbrio líquido-líquido do sistema U-SO₂-Alamine[®]336, nas condições experimentais empregadas por Alvarenga (2010).

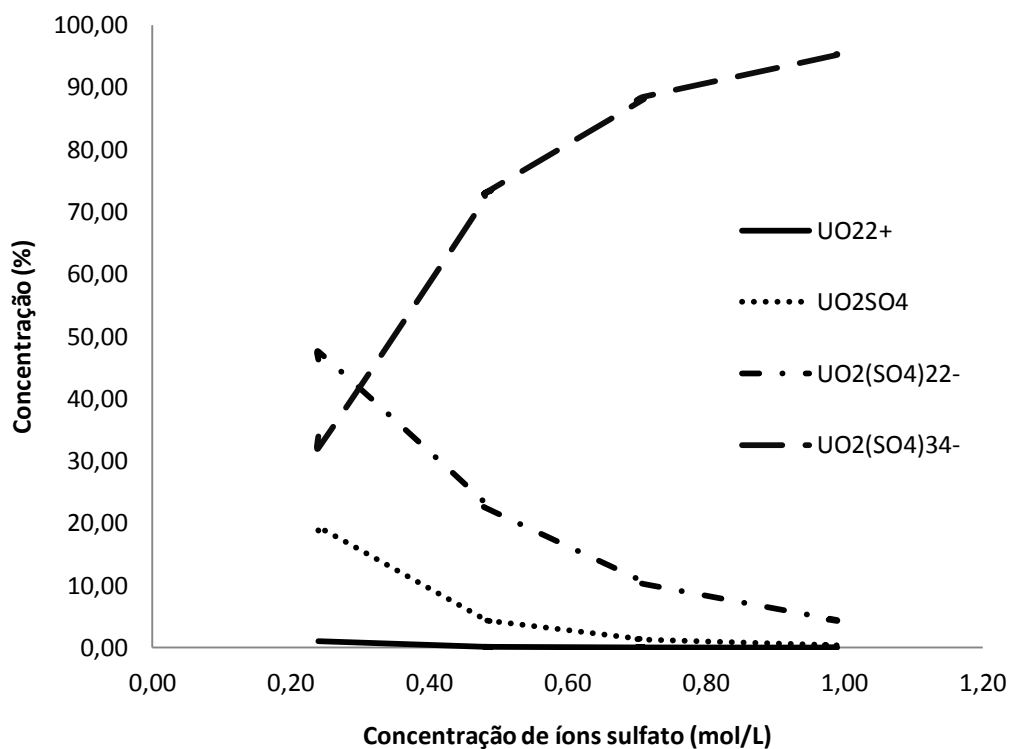


Figura 5.2: Composição percentual do sistema UO₂-SO₄ variando-se a concentração de sulfato total nas condições operacionais estudadas por Alvarenga (2010) e calculada utilizando-se o modelo SIT (T = 25°C; 0,44 ≤ [U] total ≤ 2,10 g/L).

De forma a avaliar a validade dos comportamentos preditos pelo modelo SIT, dados experimentais de equilíbrio disponíveis em NEA (2004) foram utilizados. Assim, na Figura 5.3 são mostradas as constantes de equilíbrio (na forma de $\log \beta_i$, em que $\beta_i = \prod_{i=1}^N K_i$) experimentais do sistema urânio-sulfato para as reações (3.1) a (3.3), variando-se a força iônica da solução mediante o uso de sais de NaClO₄ ou NH₄ClO₄ adicionados ao meio. Os valores plotados na Figura 5.3 encontram-se listados no Anexo A. Observa-se que o aumento na força iônica acarreta na diminuição dos valores das constantes de equilíbrio do sistema em questão, sendo esta diminuição mais brusca na faixa entre 0 e 0,2 mol/L, estabilizando-se, relativamente, a partir de

então. Os valores das constantes de equilíbrio foram ajustados utilizando-se funções logarítmicas ($R^2 > 0,93$).

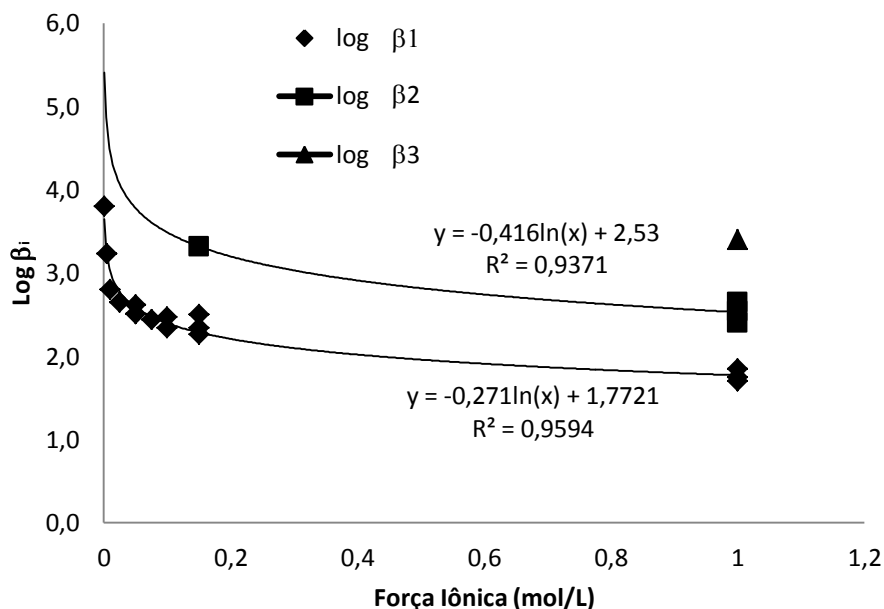


Figura 5.3: Constantes de equilíbrio experimentais para o sistema uranila-sulfato ($T = 25^\circ\text{C}$) (NEA, 2004).

Em seguida, a composição percentual das espécies de urânio do sistema $\text{UO}_2\text{-SO}_4$ foi calculada empregando-se as equações ajustadas mostradas na Figura 5.3. Observa-se que o perfil de concentração das espécies de urânio calculado com base nas constantes de equilíbrio experimentais (Figura 5.4) é bem similar ao mostrado na Figura 5.1, apesar de haver algumas discrepâncias nos perfis de concentração, observadas principalmente quando a concentração de sulfato é inferior a 0,4 mol/L. Mesmo assim, dada a escassez de dados de equilíbrio experimentais para o sistema sob estudo em diferentes níveis de força iônica, o modelo SIT foi considerado adequado para prever tal comportamento, sendo adotado em todos os cálculos realizados neste trabalho.

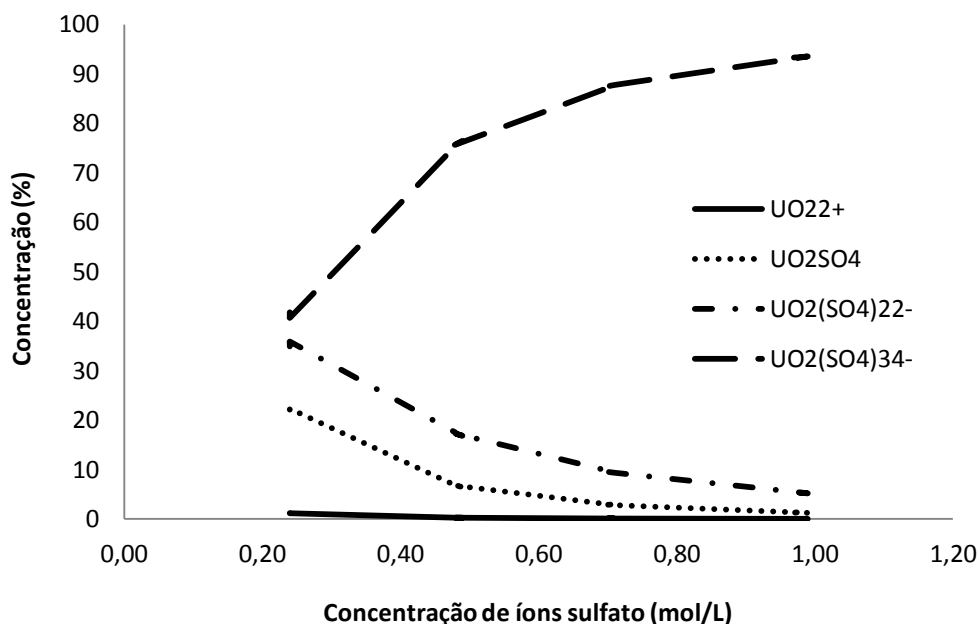


Figura 5.4: Composição percentual do sistema $\text{UO}_2\text{-SO}_4$ variando-se a concentração de sulfato total nas condições operacionais estudadas por Alvarenga (2010) e calculada utilizando-se as equações mostradas na Figura 5.3 ($T = 25^\circ\text{C}$; $0,44 \leq [\text{U}] \text{ total} \leq 2,10 \text{ g/L}$).

5.1.2. Sistema $\text{U-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$

Para o sistema $\text{U-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$, além de reagir com os íons sulfato, conforme as reações (5.1) a (5.3), a uranila reagiria também com os íons cloreto presentes no meio aquoso, conforme as reações (5.4) a (5.5) (NEA, 2004):



As constantes de equilíbrio para o sistema $\text{U-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$ variando-se a força iônica do meio aquoso foram estimadas através do método SIT. Para as reações do sistema U-SO_4^{2-} foram utilizados os mesmos dados gerados no programa AQ Solutions^R para as reações (5.1) a (5.3). Já as constantes de equilíbrio obtidas para as

espécies do sistema $U-SO_4^{2-}-Cl^-$ foram baseadas nos valores mostrados nas reações (5.4) e (5.5). Os dados completos sobre a estimativa das constantes de equilíbrio para o sistema $U-SO_4^{2-}-Cl^-$ encontram-se mostrados no Anexo D.

Os comportamentos das constantes de equilíbrio para o sistema $U-SO_4^{2-}-Cl^-$ segundo o modelo SIT, incluindo ajustes, são mostrados na Figura 5.5. Observa-se, novamente, (i) um aumento da constante de equilíbrio K_3 em relação à força iônica da solução, e (ii) uma dependência linear das constantes com a força iônica na faixa experimental investigada. Não se observou aumento significativo no valor das constantes de equilíbrio das espécies urânio-cloreto, sendo estas de valor relativamente pequeno.

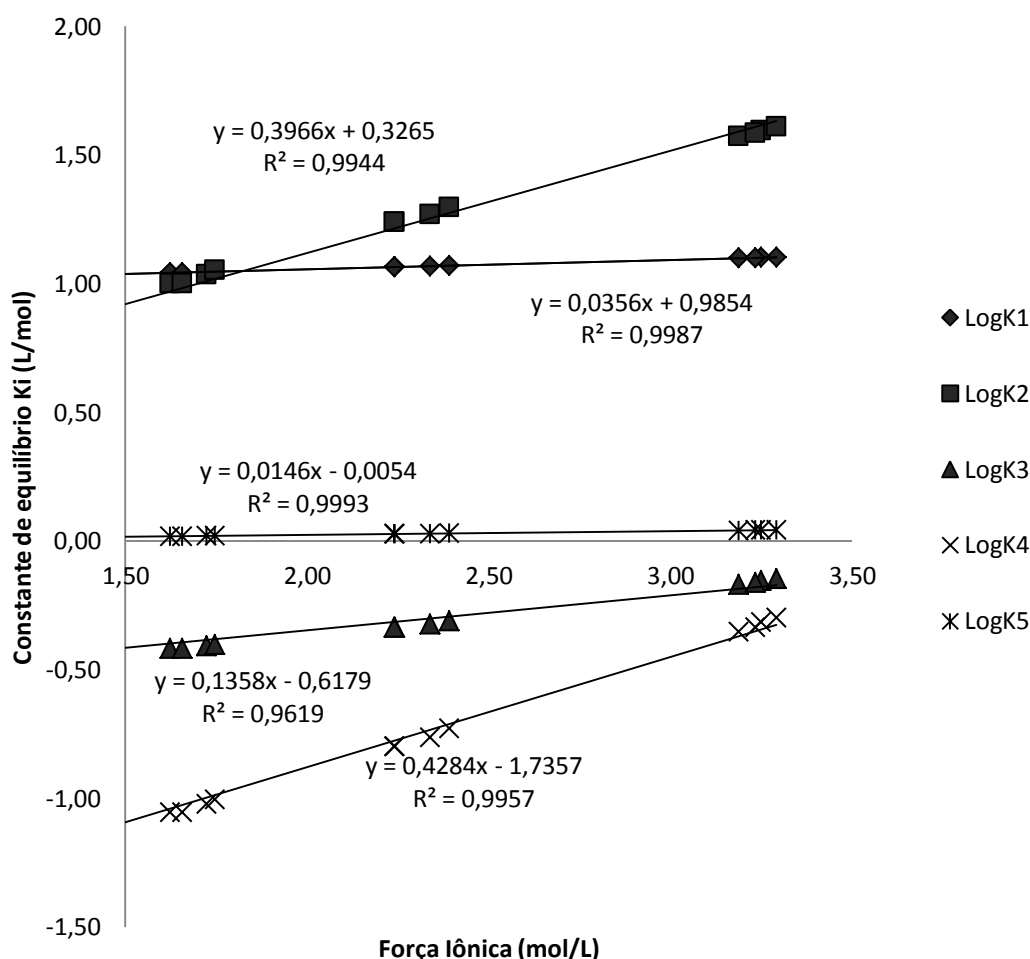


Figura 5.5: Constantes de equilíbrio estimadas para o sistema urânio-sulfato-cloreto utilizando-se o modelo SIT nas condições investigadas por Alvarenga (2010).

Em seguida, calculou-se a composição percentual das espécies presentes na fase aquosa para o sistema $\text{U-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$, segundo previsão do modelo SIT, que se encontra apresentada na Figura 5.6.

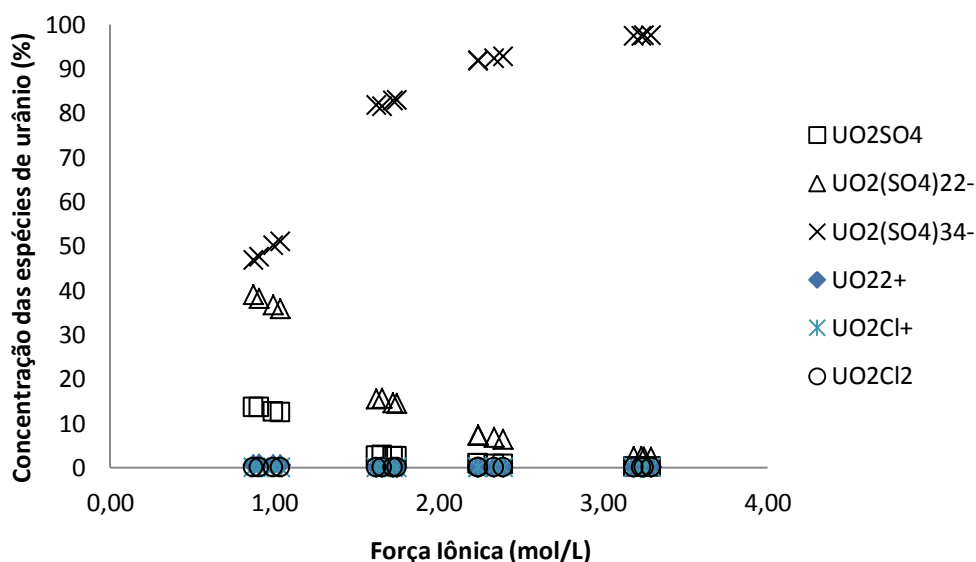


Figura 5.6: Composição percentual do sistema $\text{U-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$ calculado utilizando-se o método SIT variando-se as concentrações de sulfato total e cloreto total nas condições investigadas por Alvarenga (2010) ($T = 25^\circ\text{C}$; $0,44 \leq [\text{U}]_{\text{total}} \leq 2,00\text{g/L}$; $26 < [\text{SO}_4] < 100\text{ g/L}$).

Novamente, a espécie $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ é a única espécie de urânio predominante na fase aquosa, principalmente em soluções concentradas. Assim, segundo as previsões teóricas realizadas utilizando-se o método SIT para o sistema $\text{U-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$ alimentado com os valores do NEA (2004), tem-se que a presença de íons cloreto não altera o perfil de concentração das espécies de urânio na fase aquosa. Caso este comportamento reflita a realidade do sistema aquoso, as únicas espécies de urânio que seriam extraídas pela Alamine[®]336 seriam as aniônicas $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, tanto no sistema U-SO_4^{2-} quanto no sistema $\text{U-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$. Além disso, nenhuma espécie de uranila-cloreto seria formada em quantidade percentual significativa, não competindo, pois, com as espécies aniônicas de uranila-sulfato na extração com a

Alamine[®]336. Assim, de acordo com este resultado, o efeito deletério do íon cloreto na extração de urânio verificada na prática não estaria relacionada à competição direta pelo extratante com as espécies UO_2Cl^+ e UO_2Cl_2 , mas sim mediante interação do íon cloreto com a molécula de Alamine[®]336.

5.2. Modelagem do equilíbrio líquido-líquido da extração de urânio com Alamine[®]336

Com base na análise da descrição teórica da fase aquosa para os sistemas U- SO_4^{2-} e U- $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$, a modelagem do equilíbrio líquido-líquido da extração de urânio com Alamine[®]336 foi realizada desconsiderando a existência da espécie catiônica UO_2^+ na fase aquosa.

5.2.1 Sistema U- SO_4^{2-}

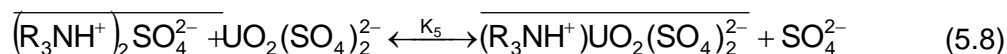
Inicialmente fez a modelagem para a extração de urânio na ausência de íons cloreto. Portanto, para o meio sulfato, as seguintes espécies foram consideradas a existir na fase aquosa: UO_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$. Considerou-se que a extração de urânio com a Alamine[®]336 obedece as seguintes reações:

(i) Reação de protonação da Alamine[®]336 (amina terciária R_3N) com H_2SO_4 :



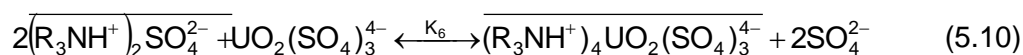
$$K_7 = \frac{[\overline{(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{SO}_4^{2-}}]}{[\overline{\text{R}_3\text{N}}]^2 [\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad (5.7)$$

(ii) Reação entre a amina protonada e a espécie $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$:



$$K_5 = \frac{[\overline{(\text{R}_3\text{NH}^+)\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}}] [\text{SO}_4^{2-}]}{[\overline{(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{SO}_4^{2-}}] [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}]} \quad (5.9)$$

(iii) Reação entre a amina protonada e a espécie $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$:



$$K_6 = \frac{[\overline{(\text{R}_3\text{NH}^+)_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}}] [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\overline{(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{SO}_4^{2-}}]^2 [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}]} \quad (5.11)$$

Como as aminas são classificadas como extratantes aniônicos (Ritcey e Ashbrook, 1984), estes reagem preferencialmente com ânions metálicos presente no meio aquoso. Por esta razão não se considerou a reação da Alamine[®]336 com a espécie neutra UO_2SO_4 .

Com base nas reações e espécies consideradas, definiu-se o coeficiente de distribuição para a extração das espécies de urânio pela Alamine[®]336 como:

$$D = \frac{[\overline{(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}}] + [\overline{(\text{R}_3\text{NH}^+)_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}}]}{[\text{UO}_2\text{SO}_4] + [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] + [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}]} \quad (5.12)$$

Substituindo na Eq. (5.12) as expressões de equilíbrio para as diversas espécies de urânio nas fases aquosa e orgânica, a saber, Eqs. (5.2), (5.3), (5.7), (5.9) e (5.11), e fazendo-se o balanço de massa de extratante consumido durante as reações químicas em função das concentrações iniciais de amina e sulfato, obedecendo-se as devidas estequiometrias das reações, tem-se que:

$$D = \frac{K_5 K_7 [R_3N] H_2 S O_4 + K_3 K_6 K_7^2 [R_3N]^4 [H_2 S O_4]^2}{\frac{1}{K_2} + [S O_4]^{2-} + K_3 [S O_4]^{2-}^2} \quad (5.13)$$

em que:

$$[R_3N] = [R_3N]^0 - 2([UO_2(SO_4)_3]^{4-}]^0 - [UO_2(SO_4)_3]^{4-}) + \\ - ([UO_2(SO_4)_2]^{2-}]^0 - [UO_2(SO_4)_2]^{2-}) \quad (5.14)$$

Com o intuito de se obter as constantes de equilíbrio da Eq. (5.13), dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido obtidos por Alvarenga (2010) para o sistema isento de cloreto foram ajustados ao modelo, constituído pelas Eqs. (5.13) e (5.14), utilizando-se o pacote computacional Statistica. Porém, como não se verificou convergência na solução numérica, independentemente do método de otimização empregado (foram testados os métodos de Quasi-Newton, Hooke-Jeeves, Rosenbrock e Simplex) ou do chute inicial estabelecido aos parâmetros, optou-se por analisar o modelo em partes, ou seja, considerando apenas uma única espécie na fase aquosa em equilíbrio com uma única espécie na fase orgânica de cada vez. Esta abordagem permite simplificar o modelo, eliminando possíveis fontes de inconsistências numéricas que possam acarretar em não convergência, sendo sua análise realizada graficamente empregando-se planilha eletrônica Excel. Com isso, é possível identificar quais espécies encontram-se predominantes no equilíbrio, nas condições experimentais sob estudo.

Assim, considerando somente o complexo orgânico $(R_3NH^+)_2UO_2(SO_4)_2^{2-}$ formado pela Eq. (5.8) em equilíbrio com as espécies de urânio na fase aquosa UO_2SO_4 , $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ e $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, respectivamente, tem-se:

$$D = \frac{\overline{[(R_3NH^+)_2UO_2(SO_4)_2^{2-}]}}{[UO_2SO_4]} = K_2K_5K_7[R_3N][H_2SO_4] \quad (5.15)$$

$$D = \frac{\overline{[(R_3NH^+)_2UO_2(SO_4)_2^{2-}]}}{[UO_2(SO_4)_2^{2-}]} = \frac{K_5K_7[R_3N][H_2SO_4]}{[(SO_4)^{2-}]} \quad (5.16)$$

$$D = \frac{\overline{[(R_3NH^+)_2UO_2(SO_4)_2^{2-}]}}{[UO_2(SO_4)_3^{4-}]} = \frac{K_5K_7[R_3N][H_2SO_4]}{K_3[(SO_4)^{2-}]^2} \quad (5.17)$$

em que:

$$[R_3N] = [R_3N]^0 - 2([UO_2(SO_4)_2^{2-}]^0 - [UO_2(SO_4)_2^{2-}]) \quad (5.18)$$

e considerando somente o complexo orgânico $(R_3NH^+)_4UO_2(SO_4)_3^{4-}$ formado pela Eq. (5.10) em equilíbrio com as espécies de urânio na fase aquosa UO_2SO_4 , $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ e $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, respectivamente, tem-se:

$$D = \frac{\overline{[(R_3NH^+)_4UO_2(SO_4)_3^{4-}]}}{[UO_2SO_4]} = K_2K_3K_6K_7^2[R_3N]^4[H_2SO_4]^2 \quad (5.19)$$

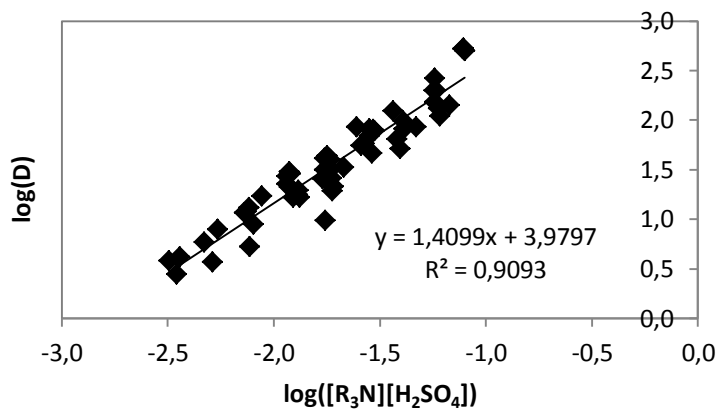
$$D = \frac{\overline{[(R_3NH^+)_4UO_2(SO_4)_3^{4-}]}}{[UO_2(SO_4)_2^{2-}]} = \frac{K_3K_6K_7^2[R_3N]^4[H_2SO_4]^2}{[(SO_4)^{2-}]} \quad (5.20)$$

$$D = \frac{\overline{[(R_3NH^+)_4UO_2(SO_4)_3^{4-}]}}{[UO_2(SO_4)_3^{4-}]} = \frac{K_6K_7^2[R_3N]^4[H_2SO_4]^2}{[(SO_4)^{2-}]^2} \quad (5.21)$$

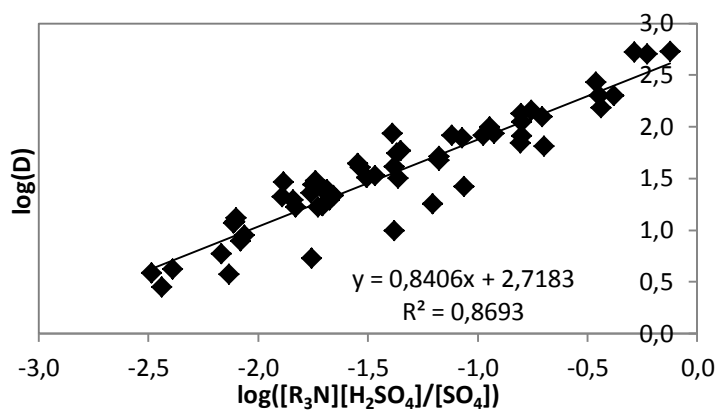
em que:

$$[R_3N] = [R_3N]^0 - 2([UO_2(SO_4)_3^{4-}]^0 - [UO_2(SO_4)_3^{4-}]) \quad (5.22)$$

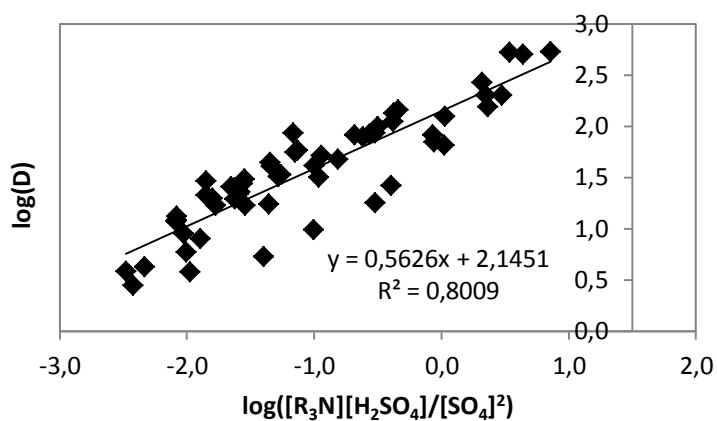
Plotando-se os dados experimentais obtidos por Alvarenga (2010) de acordo com o logaritmo das Eqs. (5.15)-(5.17) e (5.19)-(5.21), tem-se, respectivamente, os ajustes mostrados nas Figuras 5.7(a) e (b):



(a)



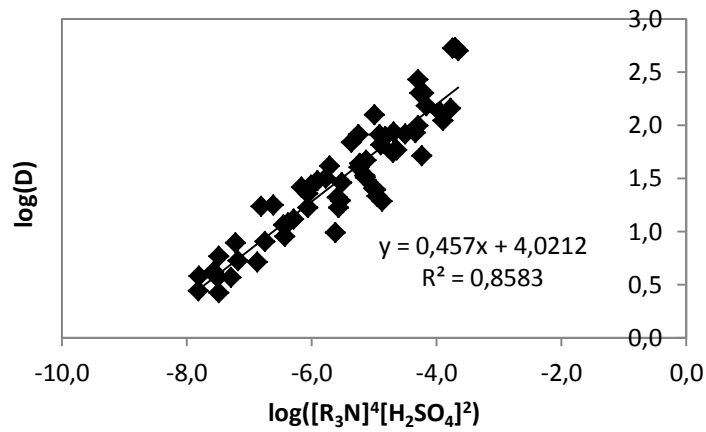
(b)



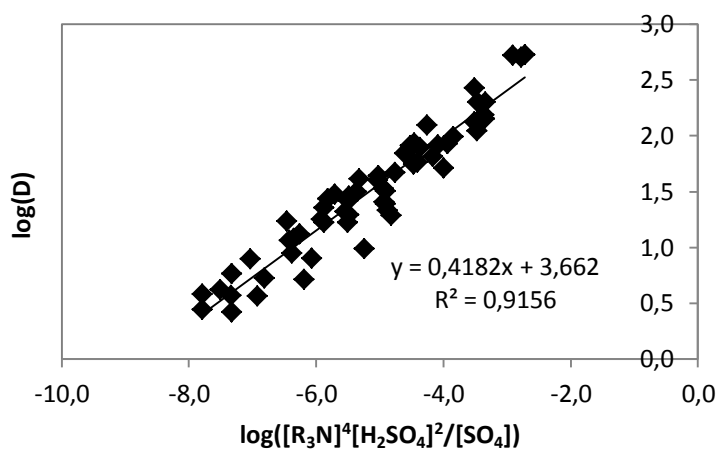
(c)

Figura 5.7(a): Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para o sistema isento de cloreto ao logaritmo das expressões do coeficiente de distribuição, definido conforme as equações: (a)

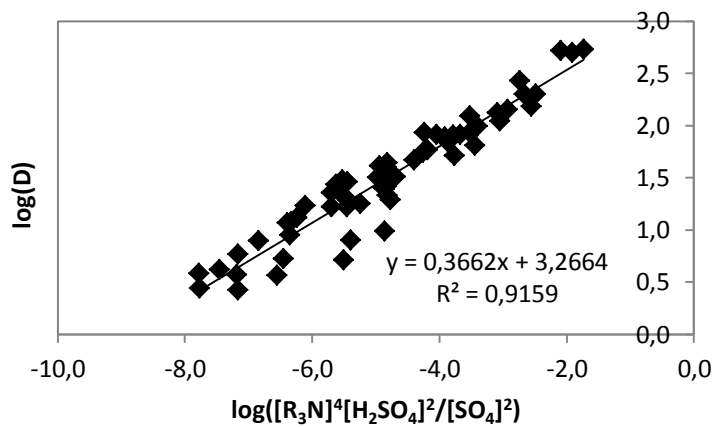
Eq. 5.15, (b) Eq. 5.16, (c) Eq. 5.17.



(d)



(e)



(f)

Figura 5.8(b): Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para o sistema isento de cloreto ao logaritmo das expressões do coeficiente de distribuição, definido conforme as equações: (d)

Eq. 5.19, (e) Eq. 5.20, e (f) Eq. 5.21.

Para que se faça a validação do modelo logarítmico com o comportamento exibido pelo sistema a partir do ajuste dos dados experimentais, é preciso não somente a obtenção de uma reta com coeficiente de ajuste R^2 elevado, mas, também, que o coeficiente angular da reta de ajuste dos dados apresente valor unitário. Assim, analisando os gráficos da Figura 5.8, isto se verifica somente quando se considerou o equilíbrio entre a espécie $(R_3NH^+)_2UO_2(SO_4)_2^{2-}$ na fase orgânica, cujo coeficiente angular variou entre 0,3662 e 1,4099, vide Figuras 5.7(a-c). Logo, como o coeficiente angular destes dados ajustados ficaram em torno de um, para as três espécies da fase aquosa, fez nova estimativa, desta vez com o pacote Statistica, desconsiderando somente a espécie $(R_3NH^+)_4UO_2(SO_4)_3^{4-}$ na fase orgânica. Em outras palavras, ajustou-se os dados à Eq. (5.13) excluindo o segundo termo do numerador, e fazendo o balanço de extratante mediante a Eq. (5.18).

Após várias tentativas de ajuste, verificou-se que o valor da constante K_3 tendia a zero com o aumento da força iônica e apresentava-se negativo a partir de força iônica superior a 1,0 mol/L, não sendo condizente com a expectativa real ou indicando uma possível reversão no sentido da reação (5.3). Além disso, o resultado do ajuste variava a depender do método de otimização usado e/ou do chute inicial. Assim, adotou-se excluir a espécie aniônica $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ do modelo, de modo que seu efeito foi considerado não significativo para ajustar os dados experimentais. Como ainda assim não se verificou a estabilidade do ajuste dos dados ao novo modelo, uma vez que o valor de K_2 também variava a depender do método de otimização empregado, fez-se, também, a exclusão da espécie neutra UO_2SO_4 . Do ponto de vista real, parece que a Alamine[®]336 extrai somente a espécie $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, fazendo com que as espécies UO_2SO_4 e $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ convertam-se em $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ segundo as Eqs. (5.1) e (5.3), respectivamente, para manter o equilíbrio na fase aquosa.

Assim, uma única solução numérica foi obtida independentemente do método de otimização usado e/ou chute inicial dos parâmetros de ajuste, coincidindo com o ajuste linear mostrado na Figura 5.8(b), em que o produto das constantes de equilíbrio

$K_5K_7 = 523 \pm 60$ ou $\log(K_5K_7) = 2,72$. Segundo Mackenzie (1997), tem-se que $\log(K_7) = 9,2$, logo, com base neste valor, tem-se que $\log(K_5) = -6,48$ segundo as estimativas realizadas no presente estudo. Assim, para as condições estudadas por Alvarenga (2010), tem-se que apenas as espécies $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e $(\text{R}_3\text{NH}^+)_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ predominam nas fases aquosa e orgânica, respectivamente.

Na Figura 5.9 faz-se a comparação entre o coeficiente de distribuição calculado e experimental. Observa-se que a grande maioria dos dados plotados apresenta erro relativo inferior a 10%.

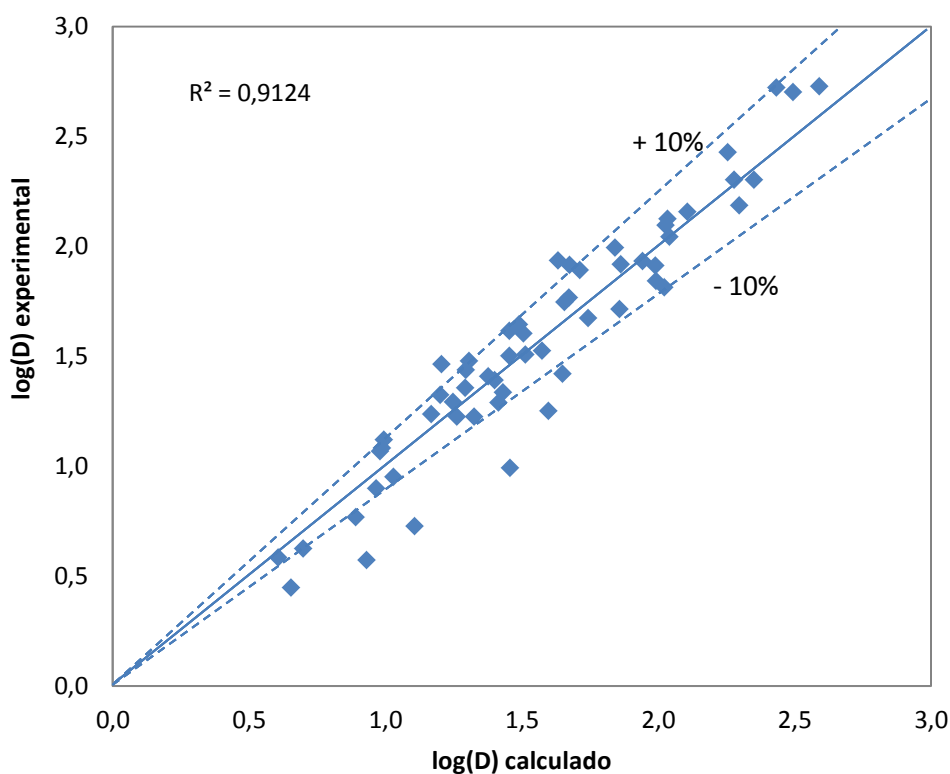


Figura 5.9: Comparação entre os coeficientes de distribuição de urânio calculado e experimental.

Sendo assim, pode-se concluir que a espécie $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ é a espécie de urânio extraída preferencialmente pela Alamine[®]336 em meio aquoso isento de íons cloreto.

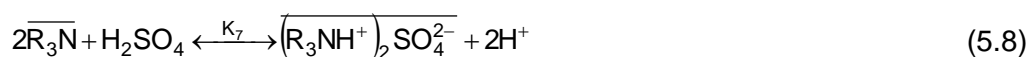
5.2.2. Sistema U-SO₄²⁻-Cl⁻

Para o sistema U-SO₄²⁻-Cl⁻, as seguintes reações das espécies de urânio na fase aquosa foram consideradas, com base nos resultados anteriores:



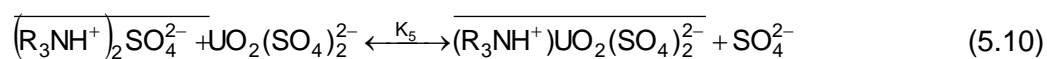
Sendo a Alamine[®]336 um extratante aniônico, espera-se que somente a espécie aniônica de urânio, no caso, UO₂(SO₄)₂²⁻, seja extraída pela amina, já que as demais espécies de urânio presentes na fase aquosa são catiônica UO₂Cl⁺ e neutra UO₂Cl₂. Além disso, com base na modelagem do equilíbrio da fase aquosa, a expectativa da participação percentual destas duas últimas espécies é muito baixa (vide Figura 5.6). Assim, a tendência esperada é que o íon cloreto interfira na extração do urânio somente via sua extração direta pela Alamine[®]336. Com base nestas observações, considerou-se que o equilíbrio na fase orgânica para o sistema U-SO₄²⁻-Cl⁻ é regido pelas seguintes reações:

- (i) Reação de protonação da amina (R₃N) com H₂SO₄:



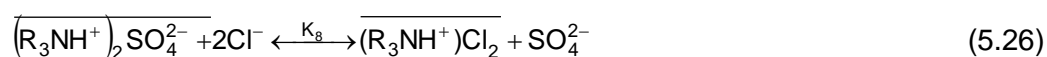
$$K_7 = \frac{[\overline{(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{SO}_4^{2-}}]}{[\overline{\text{R}_3\text{N}}]^2[\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad (5.9)$$

- (ii) Reação entre a amina protonada e a espécie UO₂(SO₄)₂²⁻:



$$K_5 = \frac{[\overline{(R_3NH^+)UO_2(SO_4)_2^{2-}}] [Cl^-]}{[\overline{(R_3NH^+)_2SO_4^{2-}}] [UO_2(SO_4)_2^{2-}]} \quad (5.11)$$

(iii) Reação entre a amina protonada e o cloreto:



$$K_8 = \frac{[\overline{(R_3NH^+)Cl_2}] [SO_4^{2-}]}{[\overline{(R_3NH^+)_2SO_4^{2-}}] [Cl^-]^2} \quad (5.27)$$

Com base nas reações das espécies consideradas, definiu-se, respectivamente, o coeficiente de distribuição das espécies de urânio e cloreto como:

$$D_U = \frac{[\overline{(R_3NH^+)UO_2(SO_4)_2^{2-}}]}{[UO_2SO_4] + [UO_2(SO_4)_2^{2-}] + [UO_2Cl^-] + [UO_2Cl_2]} \quad (5.28)$$

$$D_C = \frac{[\overline{(R_3NH^+)Cl_2}]}{[Cl^-] + [UO_2Cl^-] + [UO_2Cl_2]} \quad (5.29)$$

Substituindo na Eq. (5.28) as expressões de equilíbrio para as diversas espécies de urânio nas fases aquosa e orgânica, a saber, Eqs. (5.8)-(5.11) e (5.27), e fazendo-se o balanço de massa de extratante consumido durante as reações químicas em função das concentrações iniciais de amina e sulfato, obedecendo-se as devidas estequiometrias das reações, tem-se que:

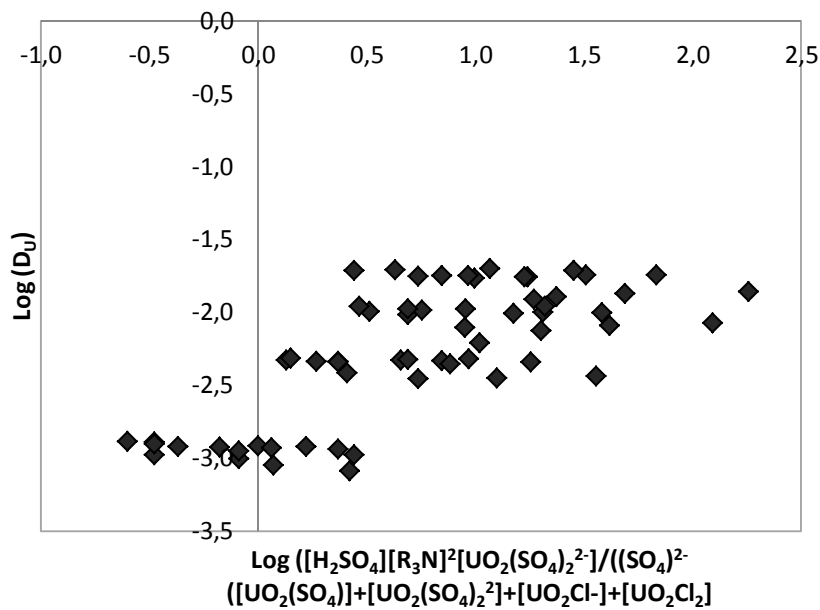
$$D_U = K_7 K_5 \frac{[H_2SO_4][UO_2(SO_4)_4^{2-}][R_3N]^2}{[SO_4^{2-}]\left([UO_2SO_4] + [UO_2(SO_4)_2^{2-}] + [UO_2Cl^-] + [UO_2Cl_2]\right)} \quad (5.28a)$$

$$D_{Cl} = K_7 K_8 \frac{[R_3N]^2 [H_2SO_4] [Cl^-]^2}{[SO_4^{2-}]\left([Cl^-] + [UO_2Cl^-] + [UO_2Cl_2]\right)} \quad (5.29a)$$

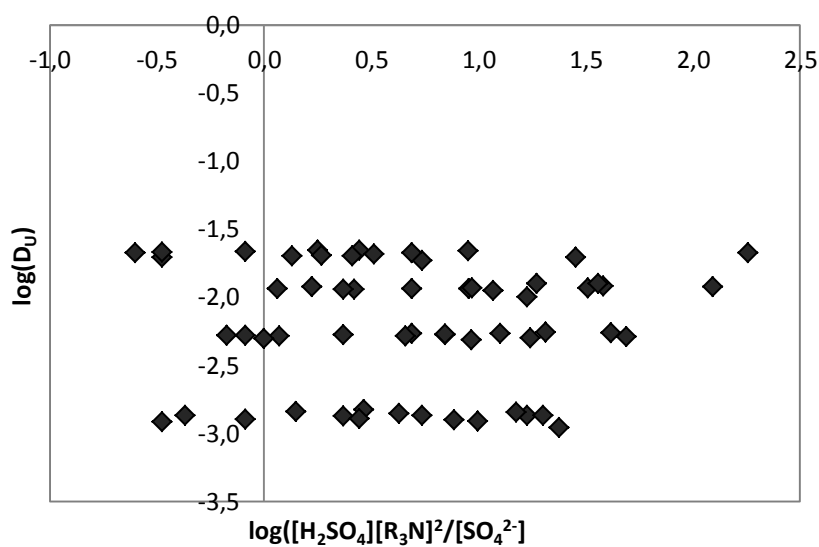
Em que:

$$[R_3N] = [R_3N]^0 - \left([Cl^-]^0 - [Cl^-]\right) - 2\left([UO_2(SO_4)_2^{2-}]^0 - [UO_2(SO_4)_2^{2-}]\right) \quad (5.30)$$

O raciocínio utilizado para avaliar o equilíbrio do sistema U-SO₄²⁻-Cl⁻ foi análogo ao anterior, ou seja, buscou-se identificar as espécies predominantes no sistema. Inicialmente foi analisado se a presença das espécies de uranila-cloreto interfeririam na extração de urânio pela Alamine[®]336. Assim, na Figura 5.9(a) plotou-se o equilíbrio líquido-líquido de urânio conforme a Eq. (5.28), e na Figura 5.9(b) o equilíbrio conforme a Eq. (5.16). No primeiro caso, considerou-se que a espécie aniônica extraída pela Alamine[®]336 encontra-se em equilíbrio com diversas espécies na fase aquosa, inclusive às de uranila-cloreto; e no segundo, que as espécies de uranila-cloreto não interfeririam na extração de urânio e que o metal seria extraído conforme estabelecido no sistema aquoso isento de íons cloreto. Assim, plotando-se os dados experimentais obtidos por Alvarenga (2010):



(a)

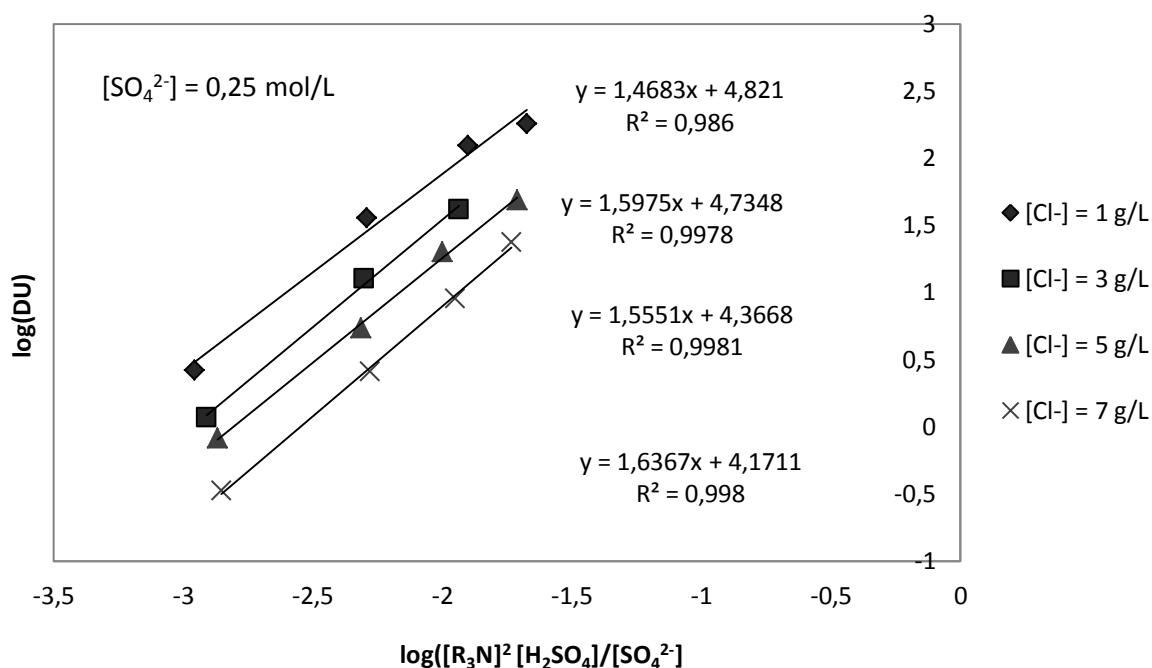


(b)

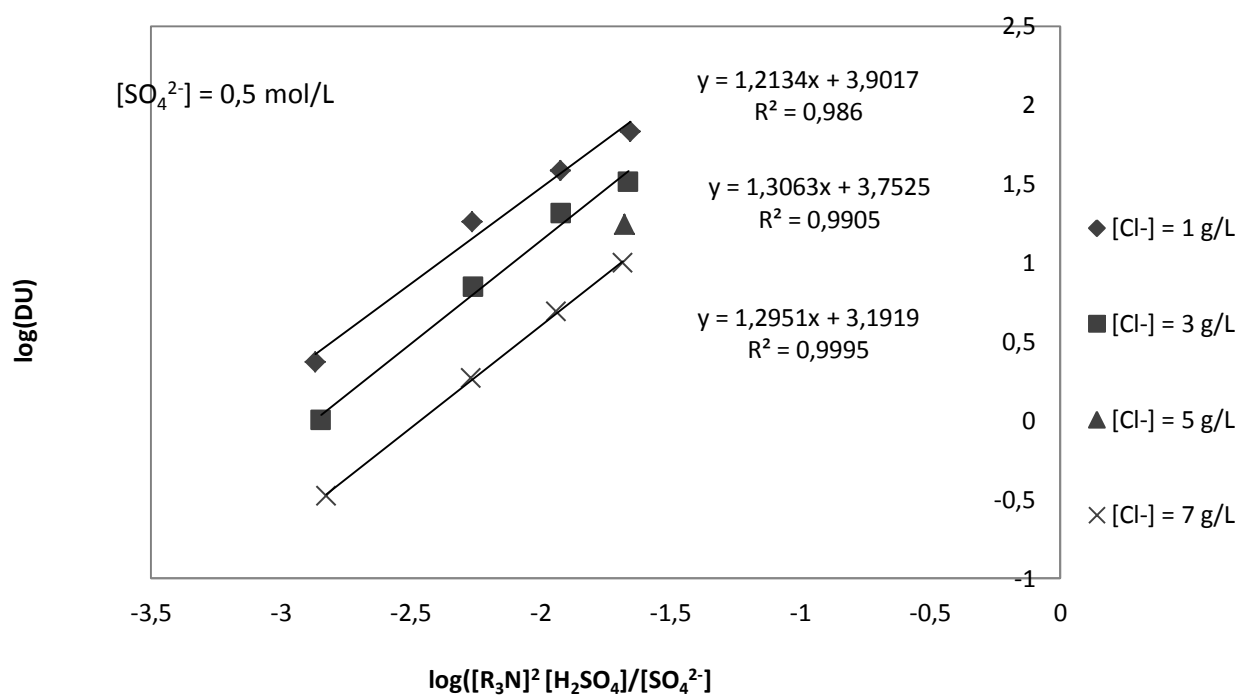
Figura 5.10: Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para o sistema contendo íons cloreto ao logaritmo das expressões do coeficiente de distribuição, definido conforme as equações: (a) Eq. (5.28), e (b) Eq. (5.16).

Em nenhuma das situações o ajuste resultou em reta de inclinação unitária. Porém, tem-se na Figura 5.9 a obtenção de um comportamento diferenciado, estando as curvas hierarquizadas por condições distintas. Assim, plotou-se, nas Figuras 5.10(a)

e (b), os dados de Alvarenga (2010) considerando-se, desta vez, os diferentes níveis de concentração de sulfato analisados isolamente. Sendo assim:

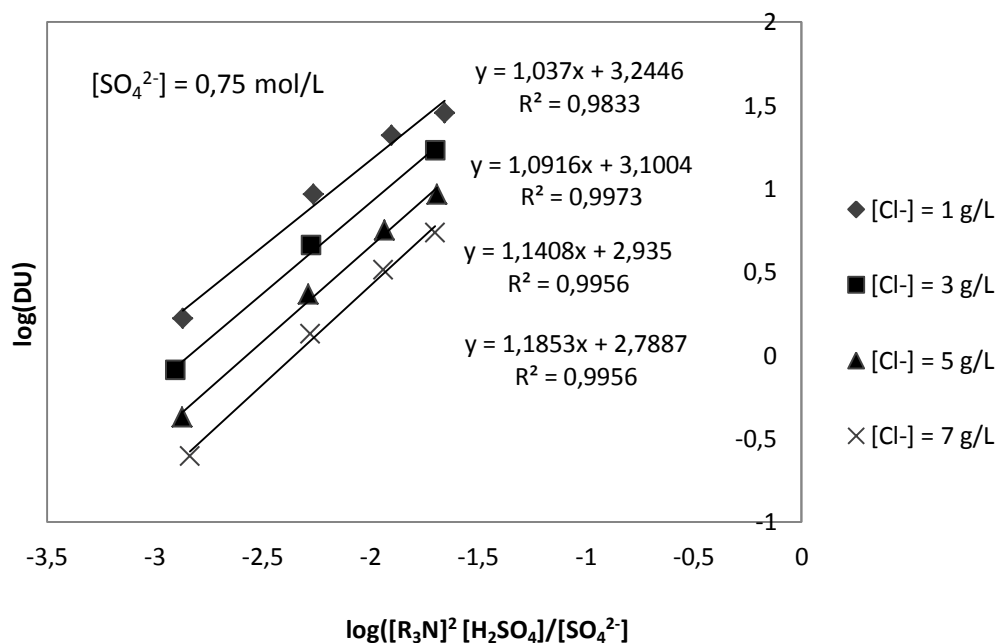


(a)

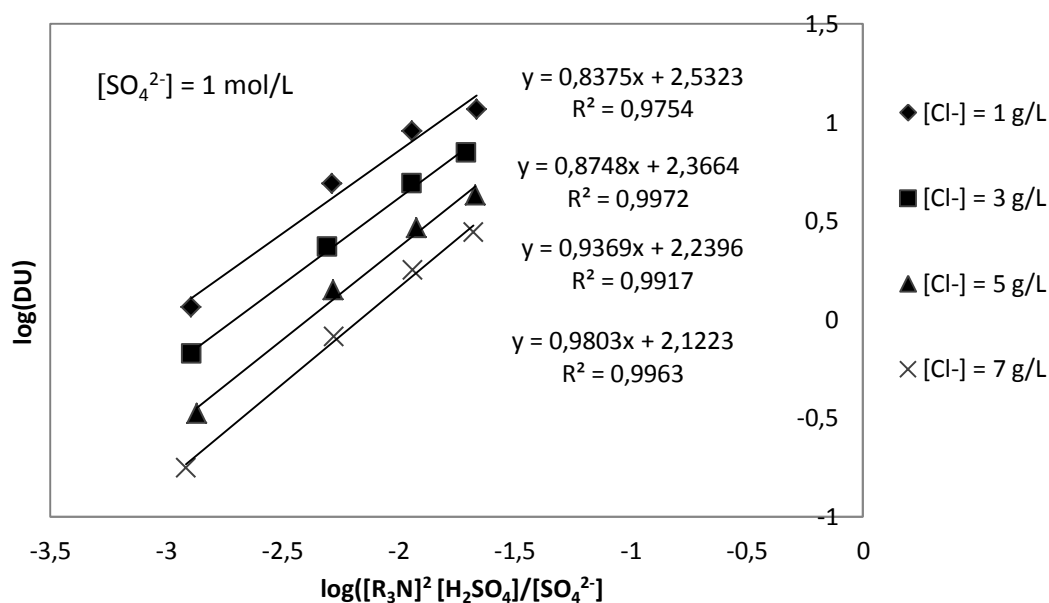


(b)

Figura 5.11(a): Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para o sistema contendo íons cloreto ao logaritmo das expressões do coeficiente de distribuição, definido conforme a equação Eq. (5.33) para as diversas concentrações de sulfato testadas.



(c)



(d)

Figura 5.12(b): Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para o sistema contendo íons cloreto ao logaritmo das expressões do coeficiente de distribuição, definido conforme a equação Eq. (5.33) para as diversas concentrações de sulfato testadas.

Como pode ser observado na Figura 5.12, o critério de inclinação unitária passa a ser atendido com o aumento na concentração de sulfato, independentemente dos

níveis de cloreto avaliados. Assim, quanto mais sulfato houver no sistema, mais provavelmente a espécie $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ continuaria sendo extraída pela Alamine[®]336, correspondendo ao comportamento verificado para o sistema isento de cloreto. Porém, o aumento no teor de cloreto resulta em uma diminuição progressiva no termo independente da equação, em que este representa o valor de $\log(K_5K_7)$. Com isso, tem-se uma diminuição na constante $\log(K_5K_7)$ que indicaria uma menor tendência de extrair urânio com o aumento na concentração de cloreto, como verificado experimentalmente. Vale comentar que esta redução do valor de $\log(K_5K_7)$ não está relacionada diretamente com a presença das eventuais espécies de urânio ligadas ao cloreto na fase aquosa, pois elas são de natureza catiônicas e neutras, e, portanto, não extraídas pela Alamine[®]336. E também, de acordo com a modelagem da fase aquosa, tais espécies não devem existir de maneira significativa.

O equilíbrio entre as espécies $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ varia conforme a concentração de Alamine[®]336, ou seja, maiores extrações de urânio requerem maiores concentrações de extratante, logo as retas de ajuste indicam que há competição da Alamine[®]336 pelas espécies $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e Cl^- , demonstrado na Figura 5.12 pelo deslocamento vertical nas retas (evidenciado pelo valor da intercessão com o eixo das ordenadas). Em condições de baixa concentração de extratante, tem-se maior competição entre estas espécies aquosas, fato este que diminui à medida que se eleva a concentração de Alamine[®]336.

De forma a avaliar a extração do cloreto pela Alamine[®]336 protonada, plotou-se na Figura 5.11 os dados experimentais obtidos por Alvarenga (2010) de acordo com a equação Eq. (5.34), que é derivada da Eq. (5.29a), uma vez que as espécies de urânio-cloreto não estão presentes no meio aquoso de forma significativa:

$$D_{\text{Cl}} = K_7K_8 \frac{[\text{R}_3\text{N}]^2[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{Cl}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (5.34)$$

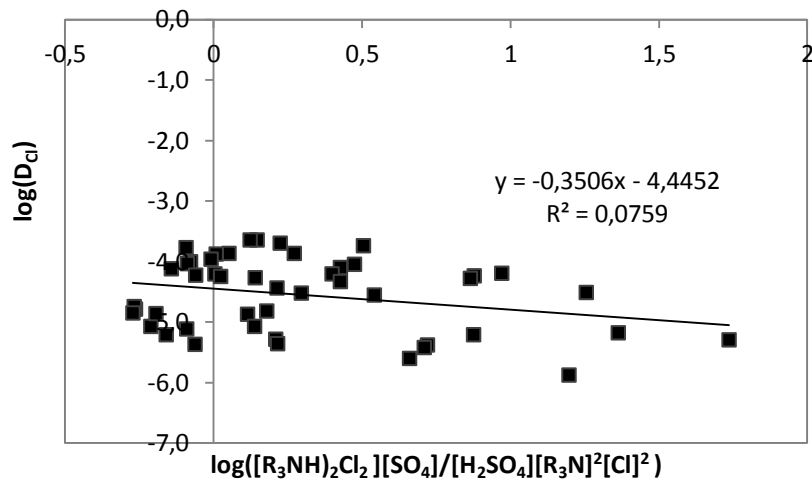


Figura 5.13: Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para a extração do cloreto pela amina, definido conforme a Eq. (5.34).

Segundo a Figura 5.13, os dados não se ajustam ao padrão de reta esperado, não permitindo se afirmar que o cloreto é extraído pela amina protonada.

Verificou-se, por fim, na Figura 5.12, a ocorrência de protonação da amina pelo HCl, segundo a Eqs (3.16) e (5.35):

$$D_C = K \overline{[R_3N]} [H^+] \quad (5.35)$$

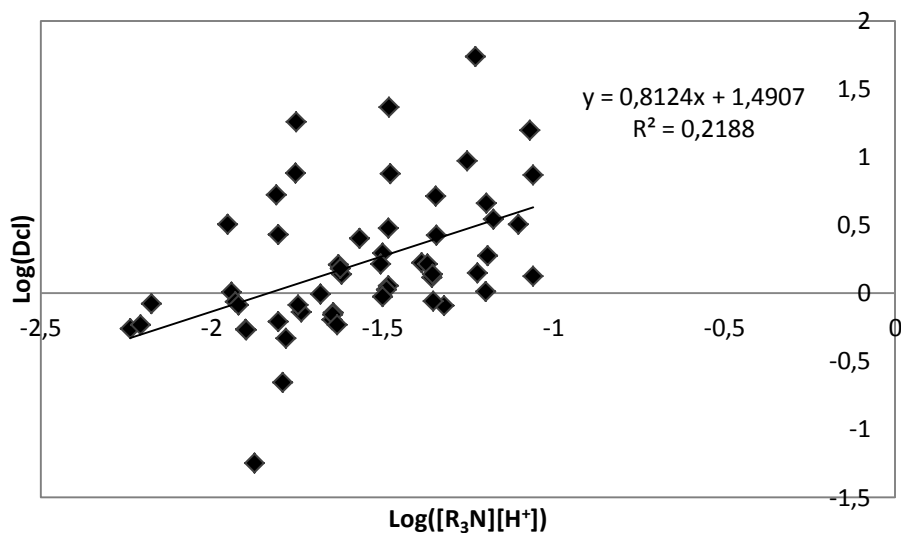


Figura 5.14: Ajuste dos dados de Alvarenga (2010) para a hipótese da protonação da amina pelos íons cloreto.

Apesar do coeficiente angular ser próximo da unidade, o valor do coeficiente de regressão linear dos dados (R^2) é muito baixo, não podendo afirmar que a Alamine[®]336 seja protonada pelos íons cloreto, embora esta seja a explicação mais plausível encontrada, com base nos diversos ajustes efetuados.

Portanto, com base nos ajustes de dados de cloreto propostos no presente estudo, não foi possível concluir se os íons cloreto interagem direta ou indiretamente com a Alamine[®]336 durante a extração de urânio, ou se ambos os efeitos ocorrem simultaneamente, como sugerido por Alvarenga (2010). Infelizmente, ao contrário dos resultados para a extração de urânio, nenhuma explicação para o efeito deletério dos íons cloreto pôde ser quantificado no presente trabalho. Suspeita-se, pois, da necessidade de realização de novos ensaios com foco mais detalhado nas análises de cloreto, de modo a investigar novamente a questão.

6. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram obtidas a partir dos resultados encontrados no presente trabalho:

- Com base em informações da literatura, a presença das espécies UO_2^{2+} , UO_2Cl^+ e UO_2Cl_2 na fase aquosa é praticamente inexistente na faixa de concentrações estudada para urânio, sulfato e cloreto. Já a concentração da espécie aniônica $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ aumenta acentuadamente com a elevação no teor de sulfato da solução, ao contrário das concentrações das espécies neutra UO_2SO_4 e da espécie aniônica $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$. Têm-se, portanto, que estas duas últimas espécies são convertidas em $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ à medida que a força iônica do sistema (ou a concentração de íons sulfato) aumenta. Tem-se, com base neste resultado, que o efeito deletério do íon cloreto na extração de urânio verificada na prática não está relacionado à competição direta pelo extratante com as espécies UO_2Cl^+ e UO_2Cl_2 .
- O modelo SIT mostrou-se adequado para prever o equilíbrio da fase aquosa para o sistema U-SO_4^{2-} , nas condições estudadas.
- A análise de predominância das espécies no equilíbrio da extração de urânio com Alamine[®]336 revelou que somente a espécie $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ é extraída, mesmo na presença de íons cloreto na fase aquosa, enquanto as espécies $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ e UO_2SO_4 convertem-se em $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ à medida que a primeira é extraída. Este resultado contraria a expectativa da análise da fase aquosa, logo as espécies $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e $(\text{R}_3\text{NH}^+)\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ predominam nas fases aquosa e orgânica, respectivamente.
- Não foi possível concluir se os íons cloreto interagem direta ou indiretamente com a Alamine[®]336 durante a extração de urânio, ou se ambos os efeitos ocorrem simultaneamente, como sugerido por Alvarenga (2010). Infelizmente,

ao contrário dos resultados para a extração de urânio, nenhuma explicação para o efeito deletério dos íons cloreto pôde ser quantificado. Suspeita-se, pois, da necessidade de realização de novos ensaios com foco mais detalhado nas análises de cloreto, de modo a investigar novamente a questão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As análises de cloreto apresentadas por Alvarenga (2010) foram realizadas usando-se o método de Mohr, que consiste num processo de detecção do ponto final de volumetria que usa solução de cromato de potássio como indicador. Nesta análise, quando todos os íons Ag^+ tiverem se depositado sob a forma de AgCl , haverá precipitação de cromato de prata (AgCrO_4) de coloração vermelho-avermelhada. Como se trata de um método de viragem de indicador, este é muito sensível a precisão do analista em identificar o ponto certo da mudança de cor do indicador. Sugere-se, portanto, investigar um método instrumental para análise de cloretos em soluções aquosas para repetir os testes de determinação do cloreto das soluções aquosas de refinado.

8. REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, C.L.G., 2010. **Estudo da extração líquido-líquido de urânio com Alamine 336 a partir de meio sulfúrico e na presença de íons cloreto.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais.
- ALVARENGA, J.C.B.S., MORAIS, C.A., 2010. **Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction.** Minerals Engineering, Volume 23, Edição 6, Páginas 457-540.
- AMARAL, C.L.G., MANSUR, M.B., GOMIERO, L.A., 2011. **Effect of chloride ions on the solvent extraction of uranium with Alamine 336.** International Solvent Extraction Conference, Chile.
- ELETRONUCLEAR, *Eletronuclear S. A.* Acessado em 10 de outubro de 2010. <http://www.eletronuclear.gov.br>
- FÁBREGA, F.M., 2007. **Remoção de mercúrio presente na poeira fosforosa de lâmpadas fluorescentes: estudo da lixiviação e da extração líquido-líquido utilizando-se os extratantes comerciais Cyanex 302, Aliquat 336 e Cyanex 923** – Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte, MG.
- FÁBREGA, F.M., MANSUR, M.B., 2007. **Liquid-liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336.** Hydrometallurgy, 87, 83-90.
- GODFREY, J.C., SLATER, M.J., 1994. **Liquid-Liquid Extraction Equipment**, John Wiley & Sons, UK.
- GOMIERO, L.A., FILHO, W., VERAS, A., CUNHA, J.W., MORAIS, C.A., 2009. **Converting the Caetité Mill process to enhance uranium recovery and expand production.** International Symposium on Uranium Raw Material for Nuclear Fuel Cycle – URAM.
- HABASHI, F., 1993. **A Textbook of Hydrometallurgy**, Métallurgie Extractive Québec, Canada.

- HENNIG, C., TSUSHIMA, S., BRENDLER, V., AKEDA A., ANDREAS C., 2008. **Coordination of U(IV) and U(VI) sulfate hydrate in aqueous solution.** Uranium, Mining and Hydrogeology. p 603-614.
- INB. *Indústrias Nucleares Brasileiras*. Acessado em 9 de Outubro de 2010. <http://www.inb.gov.br>
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA), 1993. **Uranium extraction technology.** Technical report series nº. 359, Vienna.
- MACKENZIE, J.M.W., 1997. **Uranium solvent extraction using ternary amines.** Uranium Ore Yellow Cake Seminar, Melbourne, Australia.
- MERRITT, R.C., 1971. **The extractive metallurgy of uranium.** Colorado: Colorado School of Mines Research Institute.
- MOLL, H., REICH, T., HENNING, C., ROSSBERG, A., SZABÓ, Z., GRENTHE, I., 2000. **Solution coordination chemistry of uranium in the binary UO_2^{2+} - SO_4^{2-} and the ternary UO_2^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- system.** Radiochimica Acta, Oldenbourg Wissenschaftsverlag . Volume 88, Páginas 559-566.
- MONHEMIUS, H., 1975. **Introduction though extracts metallurgy.** Curso ministrado no programa de engenharia química da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- MORAIS, C. A., GOMIEIRO, L. A., SCASSIOTTI FILHO, W., RANGEL JR, H., 2005. **Uranium stripping from tertiary amine by sulfuric acid solution and its precipitation as uranium peroxide.** Minerals Engineering, 18, 1331-1333.
- MORAIS, C.A., GOMIEIRO, L.A., 2005. **Uranium stripping from tertiary amine loaded solution by ammonium sulfate.** Minerals Engineering, 18, 1277-1281.
- NEA (Nuclear Energy Agency), 2004. **Chemical thermodynamics of uranium.** OECD, França, p. 735.
- OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency, 2008. **Uranium 2007: Resources, Production and Demand.** Joint Report.
- Portal G1, RJ. Acessado em 14 de outubro de 2010. <http://g1.globo.com>

- PRASADA RAO, T., METILDA, P., MARY GLADIS, J., 2006. **Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination—an overview.** Talanta, 68, 1047–1064.
- RITCEY, G.M., 2002. **Some design and operating problems encountered in solvent extraction plants.** International Solvent Extraction Conference, África do Sul.
- RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., 1984. **Solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy.** Volume I e II. Elsevier, Holanda.
- RYDBERG, J., MUSIKAS, C., CHOPPIN, G.R., 2004. **Principles and Practices of Solvent Extraction.** Marcel Dekker, USA.
- Specific ion interaction theory. Acessado em 24 de maio de 2011. <http://specific-ion-interaction-theory.co.tv>
- VOPÁLKA, D., STAMBERG, K., MOTL, A., 2010. **The study of the speciation of uranyl-sulphate complexes by UV-Vis absorption spectra decomposition.** J Radional Nucl Chem. DOI 10.1007/s10967-010-0764-5.
- VERCOUTER, T., VITORGE, P., BADIA AMEKRAZ, B., MOULIN, C., 2008. **Stoichiometries and Thermodynamic Stabilities for Aqueous Sulfate Complexes of U(VI).** Inorg. Chem. 2008, 47, 2180-2189
- YEMEL'YANOV, V.S., YEVSTYUKHIN, A.I., 1969. **The Metallurgy of Nuclear Fuel, Properties and Principles of the Technology of Uranium, Thorium and Plutonium;** Pergamon Press, London.

ANEXO A - Alamine[®]336

A Alamine[®]336 é usada como reagente para extrair e/ou purificar espécies orgânicas e inorgânicas que são capazes de formar ânions no processo de extração por solventes. Este reagente é indicado para a extração de cádmio, cobalto, háfnio, ferro, nióbio, terras raras, tungstênio, urânio, vanádio e também na recuperação de orgânicos e ácidos minerais contidos em efluentes.

A Alamine[®]336, tri-oxil/decil amina, tem como átomo-base o nitrogênio. Este composto é capaz de, em baixos valores de pH, formar sais orgânicos de espécies iônicas por troca iônica.

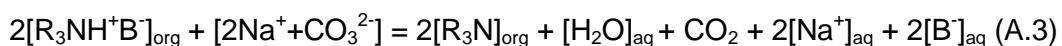
As reações genéricas de protonação e troca são, respectivamente:



A troca de A por B depende da afinidade relativa entre os dois íons pelo íon orgânico e da energia relativa de solvatação dos íons pelo meio aquoso.

No uso da Alamine[®]336 em processos de extração por solventes, vários sais inorgânicos podem ser usados como agentes reextratantes. São eles: NaCl, Na₂CO₃ e (NH₄)₂SO₄. Porém, para escolher o melhor agente deve-se levar em conta o processo de reextração como um todo. Em geral, os agentes que revertem a protonação da amina resultam em uma reextração com menos estágios.

Como exemplo, segue a reação de reextração com Na₂CO₃:



Na Tabela A.1 são mostradas algumas características físico-químicas da Alamine[®]336.

Tabela A.1: Propriedades da Alamine® 336.

Propriedade	Valor
Peso específico	0.81
Tensão superficial	53 dynes.cm (a 25°C)
Ponto de fugor	210°C (ASTM)
Viscosidade	23 CPS a 40°C
	11 CPS a 86°C
	6 CPS a 140°C
Solubilidade (g amina/100g de solvente)	13 – acetona
	< 5 ppm - água
Completamente miscível em:	Benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, cicloexano, Diisobutilcetona, etanol, óleo combustível #2, isopropanol, querosene, n-butanol, n-decanol.

ANEXO B – Metodologia adotada por Alvarenga (2010)

Ensaio de extração de urânio com Alamine[®]336 foram realizados por Alvarenga (2010) utilizando-se soluções sulfúricas sintéticas. Os testes foram realizados em batelada e consistiram de (i) Testes sem a presença de íons cloreto; e (ii) Testes na presença de íons cloreto. Como estes dados foram utilizados na modelagem proposta no presente trabalho, a metodologia utilizada por este autor é apresentada resumidamente a seguir.

B.1. Preparação da fase aquosa

A fase aquosa sintética simulando os licores de processo da INB foi preparada a partir da dissolução do concentrado de urânio ($\text{NH}_4\text{U}_2\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_3$) fornecido pelas Indústrias Nucleares Brasileiras – INB (82,4%*m/m* de U_3O_8) em solução de ácido sulfúrico 98%*p/p*.

Nos ensaios sem a presença de íons cloreto, as concentrações de urânio variaram de 0,4 a 2,1 g/L e as concentrações de sulfato variaram de 0,24 mol/L (23g/L) a 1,00 mol/L (96g/L). Nos ensaios com a presença do cloreto, a concentração de cloreto (Cl^-) variou de 1,0 a 7,0g/L, enquanto as de sulfato (SO_4^{2-}) de 0,24 mol/L (23g/L) a 1,00 mol/L (96g/L), mantendo-se constante a concentração de urânio em 2,0g/L.

B.2. Preparação da fase orgânica

A composição da fase orgânica continha os seguintes reagentes: (i) agente extratante: Alamine[®]336 (95-100% pureza), da Cognis do Brasil S.A.; (ii) modificador: Tridecanol comercial, da Cognis do Brasil S.A.; e (iii) diluente: querosene purificado Exxsol D100, da Exxon Química. As seguintes concentrações de Alamine[®]336 foram avaliadas: 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 mol/L. Em todas elas, utilizou-se 5%*v/v* de Tridecanol,

para garantir a separação entre as fases contactadas após extração.

B.3. Ensaios de extração por solventes

Ensaios de extração em batelada foram realizados fixando-se a relação volumétrica A/O = 1 (30mL cada), temperatura ambiente = $25\pm 2^\circ\text{C}$, agitação mecânica constante de aproximadamente 180rpm utilizando-se um impelidor de vidro por 5 minutos. A separação das fases foi realizada em um funil de separação. O refinado foi encaminhado para análise das concentrações de seus constituintes e o pH da solução aquosa foi medido antes e após contactação.

B.4. Metodologia analítica

(a) Análise de sulfato

Realizadas por análise gravimétrica.

(b) Análise de urânio

Os seguintes métodos foram usados na quantificação da concentração de urânio no refinado: fluorescência de raios-X, espectrometria de raios-X e técnica de nêutrons retardados. As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas utilizando-se um sistema de produção e análise de raios-X constituído de fonte de Am-241 e detector de silício-lítio [Si(Li)], fabricante KEVEX-RAY, modelo SIGMAX 9050 para essas análises. Na espectrometria de raios-X por dispersão de energia, ou *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), foi utilizado o equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720. Por fim, na análise por nêutrons retardados utilizou-se o reator de pesquisas Triga Mark IPR R – 1 do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN.

(c) Procedimento para análise de íon hidrogênio

A concentração de íons hidrogênio (H^+) foi realizada por potenciometria utilizando-se um medidor de potencial, marca DIGIMED, modelo DM-20, o qual foi devidamente calibrado utilizando soluções padronizadas de HCl com concentração conhecida. O eletrodo utilizado nas medições foi o de hidrogênio.

(d) Procedimento para análise de íon cloreto

O procedimento de análise utilizado baseou-se no Método de Mohr.

B.5. Destinação final dos rejeitos

Os rejeitos aquosos e orgânicos radioativos e não-radioativos gerados no estudo foram armazenados no laboratório seguindo as seguintes recomendações estabelecidas pelas instruções normativas do CDTN: (i) Procedimento CDTN – 0279 rev. 01: “Segregação e coleta de rejeitos sólidos”; (ii) Procedimento CDTN – 0198 rev. 01: “Segregação e coleta de rejeitos líquidos em bombonas”; e (iii) Instrução Normativa CDTN 0023 rev. 00: “Gerência de Rejeitos Radioativos no CDTN”.

ANEXO C – Dados experimentais obtidos por Alvarenga (2010) para o sistema U-Alamine[®]336

As concentrações totais de urânio e sulfato nas soluções aquosas iniciais isentas de cloreto encontram-se listadas na Tabela C1.

Tabela C1: Concentração total de urânio e sulfato nas soluções aquosas iniciais isentas de cloreto.

C_T Urânio		C_T Sulfato (forma SO₄²⁻)	
mol/L	g/L	mol/L	g/L
1,93E-03	0,460	0,24	23,04
4,20E-03	1,000	0,24	23,04
6,72E-03	1,600	0,24	23,04
8,99E-03	2,140	0,24	23,04
1,81E-03	0,430	0,48	46,08
4,20E-03	1,000	0,48	46,08
6,72E-03	1,600	0,49	47,04
8,82E-03	2,100	0,48	46,08
1,76E-03	0,420	0,71	68,16
4,62E-03	1,100	0,70	67,20
6,72E-03	1,600	0,70	67,20
8,82E-03	2,100	0,71	68,16
1,81E-03	0,430	0,99	95,04
4,62E-03	1,100	0,99	95,04
6,72E-03	1,600	0,98	94,08
8,82E-03	2,100	0,97	93,12

As concentrações totais de urânio e sulfato nas soluções aquosas iniciais com a presença de cloreto encontram-se listadas na Tabela C2.

Tabela C2: Concentração total de urânio e sulfato nas soluções aquosas iniciais com a presença de cloreto.

Solução aquosa antes da extração					
C _T Urânio		C _T Sulfato (SO ₄ ²⁻)		C _T Cloreto (Cl)	
mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L
8,40E-03	2,00	0,28	26,50	0,03	1,00
8,40E-03	2,00	0,53	50,47	0,03	1,00
8,40E-03	2,00	0,73	70,30	0,03	1,00
8,40E-03	2,00	1,05	100,56	0,03	1,00
8,40E-03	2,00	0,27	25,86	0,08	3,00
8,40E-03	2,00	0,52	49,73	0,08	3,00
8,40E-03	2,00	0,71	68,44	0,08	3,00
8,40E-03	2,00	1,05	100,77	0,08	3,00
8,40E-03	2,00	0,28	26,77	0,14	5,00
7,98E-03	1,90	0,52	50,10	0,14	5,00
8,40E-03	2,00	0,73	69,77	0,14	5,00
8,40E-03	2,00	1,03	98,44	0,14	5,00
8,40E-03	2,00	0,27	26,26	0,20	7,00
8,40E-03	2,00	0,51	49,04	0,20	7,00
8,40E-03	2,00	0,73	69,67	0,20	7,00
8,40E-03	2,00	1,03	98,52	0,20	7,00

As concentrações totais de urânio e sulfato nas soluções aquosas antes e após a extração com Alamine[®]336, as concentrações de Alamine[®]336 antes da extração e pH do sistema isento de cloreto e com a presença de cloreto encontram-se listadas nas Tabelas C3. e C4.

Tabela C.3: Dados obtidos após análise das soluções aquosas antes da extração e das soluções aquosa e orgânica depois da extração.

Sistema sem a presença de cloreto.

Antes da extração							Após extração												
Urânio aq. mol/L	g/L	SO ₄ ²⁻		H ⁺		Força Iônica	Alamine mol/L	Urânio aq.		Sulfato aq.		Urânio org.		Sulfato org.		H ⁺		E ^a	% Extr.
		mol/L	g/L	mol/L	pH			mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	pH		
1,93E-03	0,460	0,24	23,040	0,36	0,44	0,66	0,20	1,26E-05	0,003	0,15	14,144	1,92E-03	0,457	0,09	8,896	0,09	1,05	152,3	99,3
							0,15	2,52E-05	0,006	0,16	15,153	1,91E-03	0,454	0,08	7,887	0,11	0,96	75,7	98,7
							0,10	2,94E-05	0,007	0,19	18,305	1,90E-03	0,453	0,05	4,735	0,11	0,96	64,7	98,5
							0,05	7,14E-05	0,017	0,22	20,773	1,86E-03	0,443	0,02	2,267	0,11	0,96	26,1	96,3
4,20E-03	1,000	0,24	23,040	0,31	0,51	0,64	0,20	8,40E-06	0,002	0,13	12,937	4,19E-03	0,998	0,11	10,103	0,09	1,05	499,0	99,8
							0,15	2,10E-05	0,005	0,14	13,369	4,18E-03	0,995	0,10	9,671	0,10	1,00	199,0	99,5
							0,10	3,36E-05	0,008	0,18	17,757	4,17E-03	0,992	0,06	5,283	0,12	0,92	124,0	99,2
							0,05	1,90E-04	0,053	0,21	19,986	3,98E-03	0,947	0,03	3,054	0,25	0,60	20,9	95,4
6,72E-03	1,600	0,24	23,040	0,30	0,52	0,64	0,20	1,26E-05	0,003	0,10	10,040	6,71E-03	1,597	0,14	13,000	0,09	1,05	532,3	99,8
							0,15	3,36E-05	0,008	0,16	15,347	6,69E-03	1,592	0,08	7,693	0,10	1,00	199,0	99,5
							0,10	6,95E-05	0,020	0,19	17,848	6,64E-03	1,580	0,05	5,192	0,20	0,70	95,6	99,0
							0,05	6,34E-04	0,178	0,21	20,423	5,97E-03	1,422	0,03	2,617	0,23	0,64	9,4	90,4
8,99E-03	2,140	0,24	23,040	0,29	0,54	0,64	0,20	1,68E-05	0,004	0,15	14,469	8,97E-03	2,136	0,09	8,571	0,09	1,05	534,0	99,8
							0,15	3,36E-05	0,008	0,17	15,944	8,96E-03	2,132	0,07	7,096	0,09	1,05	266,5	99,6
							0,10	1,09E-04	0,031	0,18	17,213	8,86E-03	2,109	0,06	5,827	0,21	0,68	81,5	98,8
							0,05	1,24E-03	0,348	0,21	20,097	7,53E-03	1,792	0,03	2,943	0,22	0,66	6,1	85,9
1,81E-03	0,430	0,48	46,080	0,52	0,28	1,22	0,20	1,26E-05	0,003	0,38	36,767	1,79E-03	0,427	0,10	9,313	0,17	0,77	142,3	99,3
							0,15	2,10E-05	0,005	0,39	37,789	1,79E-03	0,425	0,09	8,291	0,20	0,70	85,0	98,8
							0,10	3,78E-05	0,009	0,43	41,711	1,77E-03	0,421	0,05	4,369	0,23	0,64	46,8	97,9
							0,05	8,46E-05	0,024	0,45	43,013	1,71E-03	0,406	0,03	3,067	0,44	0,36	20,2	95,3
4,20E-03	1,000	0,48	46,080	0,56	0,25	1,25	0,20	3,78E-05	0,009	0,38	36,520	4,16E-03	0,991	0,10	9,560	0,21	0,68	110,1	99,1
							0,15	5,04E-05	0,012	0,39	37,294	4,15E-03	0,988	0,09	8,786	0,25	0,60	82,3	98,8
							0,10	3,32E-04	0,093	0,42	40,376	3,81E-03	0,907	0,06	5,704	0,44	0,36	11,5	92,0
							0,05	4,23E-04	0,119	0,45	42,963	3,70E-03	0,881	0,03	3,117	0,44	0,36	8,8	89,7
6,72E-03	1,600	0,49	47,040	0,56	0,25	1,27	0,20	5,04E-05	0,012	0,38	36,256	6,67E-03	1,588	0,11	10,784	0,21	0,68	132,3	99,3
							0,15	7,25E-05	0,020	0,35	33,866	6,64E-03	1,580	0,14	13,174	0,38	0,42	91,5	98,9
							0,10	1,36E-04	0,038	0,42	40,063	6,56E-03	1,562	0,07	6,977	0,43	0,37	48,3	98,0
							0,05	9,06E-04	0,254	0,44	42,090	5,65E-03	1,346	0,05	4,950	0,46	0,34	6,2	86,2
8,82E-03	2,100	0,48	46,080	0,56	0,25	1,26	0,20	7,55E-05	0,021	0,36	34,533	8,73E-03	2,079	0,12	11,547	0,37	0,43	115,6	99,1
							0,15	9,06E-05	0,025	0,37	35,465	8,72E-03	2,075	0,11	10,615	0,40	0,40	96,2	99,0
							0,10	2,30E-04	0,064	0,40	38,580	8,55E-03	2,036	0,08	7,500	0,42	0,38	37,2	97,4
							0,05	1,60E-03	0,449	0,43	41,373	6,94E-03	1,651	0,05	4,707	0,46	0,34	4,3	81,2

Tabela C.3: Dados obtidos após análise das soluções aquosas antes da extração e das soluções aquosa e orgânica depois da extração.

Sistema sem a presença de cloreto (continuação).

Antes da extração								Após extração											
Urânio aq. mol/L	g/L	SO ₄ ²⁻		H ⁺		Força Iônica	Alamine mol/L	Urânio aq.		Sulfato aq.		Urânio org.		Sulfato org.		H ⁺		E ^a	% Extr.
		mol/L	g/L	mol/L	pH			mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	pH		
1,76E-03	0,420	0,71	68,160	0,78	0,11	1,81	0,20	3,36E-05	0,008	0,59	56,724	1,73E-03	0,412	0,12	11,436	0,40	0,40	51,5	98,1
							0,15	4,53E-05	0,013	0,60	57,301	1,71E-03	0,407	0,11	10,859	0,60	0,22	37,8	97,4
							0,10	4,83E-05	0,014	0,65	62,146	1,71E-03	0,406	0,06	6,014	0,62	0,21	35,3	97,2
							0,05	1,69E-04	0,047	0,65	62,723	1,57E-03	0,373	0,06	5,437	0,65	0,19	9,3	90,2
4,62E-03	1,100	0,70	67,200	0,80	0,10	1,81	0,20	4,53E-05	0,013	0,60	57,754	4,57E-03	1,087	0,10	9,446	0,60	0,22	100,8	99,0
							0,15	8,76E-05	0,025	0,63	60,432	4,52E-03	1,075	0,07	6,768	0,61	0,21	51,6	98,1
							0,10	1,39E-04	0,039	0,65	62,154	4,46E-03	1,061	0,05	5,046	0,62	0,21	32,1	97,0
							0,05	5,74E-04	0,161	0,69	66,530	3,94E-03	0,939	0,01	0,670	0,69	0,16	6,9	87,3
6,72E-03	1,600	0,70	67,200	0,82	0,09	1,82	0,20	9,67E-05	0,027	0,60	57,581	6,61E-03	1,573	0,10	9,619	0,56	0,25	68,4	98,6
							0,15	1,39E-04	0,039	0,63	60,646	6,56E-03	1,561	0,07	6,554	0,59	0,23	47,2	97,9
							0,10	2,42E-04	0,068	0,66	63,613	6,44E-03	1,532	0,04	3,587	0,61	0,21	26,6	96,4
							0,05	1,21E-03	0,339	0,70	66,761	5,30E-03	1,261	0,00	0,440	0,64	0,19	4,4	81,4
8,82E-03	2,100	0,71	68,160	0,82	0,09	1,85	0,20	1,33E-04	0,037	0,60	57,866	8,67E-03	2,063	0,11	10,294	0,57	0,24	65,2	98,5
							0,15	2,18E-04	0,061	0,63	60,144	8,57E-03	2,039	0,08	8,016	0,52	0,28	39,4	97,5
							0,10	4,23E-04	0,119	0,66	63,275	8,32E-03	1,981	0,05	4,885	0,57	0,24	19,7	95,2
							0,05	2,05E-03	0,577	0,70	67,255	6,40E-03	1,523	0,01	0,905	0,58	0,24	3,1	75,7
1,81E-03	0,430	0,99	95,040	1,12	-0,05	2,54	0,20	5,14E-05	0,014	0,89	85,795	1,75E-03	0,416	0,10	9,245	0,72	0,14	34,0	97,1
							0,15	7,55E-05	0,021	0,92	88,671	1,72E-03	0,409	0,07	6,369	0,79	0,10	22,7	95,8
							0,10	1,09E-04	0,031	0,96	91,991	1,68E-03	0,399	0,03	3,049	0,81	0,09	15,4	93,9
							0,05	2,96E-04	0,083	0,99	94,587	1,46E-03	0,347	0,00	0,453	0,83	0,08	4,9	83,1
4,62E-03	1,100	0,99	95,040	1,15	-0,06	2,56	0,20	1,48E-04	0,042	0,88	84,106	4,45E-03	1,058	0,11	10,934	0,76	0,12	30,0	96,8
							0,15	1,78E-04	0,050	0,92	87,946	4,41E-03	1,050	0,07	7,095	0,79	0,10	24,7	96,1
							0,10	3,02E-04	0,085	0,95	90,937	4,27E-03	1,015	0,04	4,103	0,81	0,09	14,1	93,4
							0,05	8,16E-04	0,229	0,98	94,183	3,66E-03	0,871	0,01	0,857	0,86	0,07	4,5	81,8
6,72E-03	1,600	0,98	94,080	1,13	-0,05	2,54	0,20	2,24E-04	0,063	0,88	84,172	6,46E-03	1,537	0,10	9,908	0,73	0,14	28,9	96,7
							0,15	2,78E-04	0,078	0,91	87,237	6,39E-03	1,522	0,07	6,843	0,74	0,13	23,0	95,8
							0,10	4,53E-04	0,127	0,94	90,269	6,19E-03	1,473	0,04	3,811	0,81	0,09	13,7	93,2
							0,05	1,51E-03	0,424	0,96	92,379	4,94E-03	1,176	0,02	1,701	0,81	0,09	3,3	76,6
8,82E-03	2,100	0,97	93,120	1,15	-0,06	2,53	0,20	3,32E-04	0,093	0,87	83,216	8,43E-03	2,007	0,10	9,904	0,70	0,15	25,4	96,2
							0,15	4,23E-04	0,119	0,89	85,317	8,32E-03	1,981	0,08	7,803	0,73	0,14	19,7	95,2
							0,10	7,55E-04	0,212	0,92	88,720	7,93E-03	1,888	0,05	4,400	0,76	0,12	10,5	91,3
							0,05	2,57E-03	0,721	0,97	92,906	5,80E-03	1,379	0,00	0,214	0,85	0,07	2,3	69,3

Tabela C.4: Dados obtidos após análise das soluções aquosas antes da extração e das soluções aquosa e orgânica depois da extração.

Sistema com a presença de cloreto.

Antes da extração							Após extração																
Urânio aq.		SO ₄ ²⁻		Cl ⁻		Força	Alamine	Urânio aq.		Sulfato aq.		Sódio aq.		Hidrônio aq.		Cloreto aq.*		Urânio org.		Sulfato org.		E ^o a	% Extr.
mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	lônica	mol/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	pH	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L		
8,40E-03	2,000	0,28	26,500	0,03	1,000	0,58	0,20	4,62E-05	0,011	0,19	17,790	0,03	0,660	0,216	0,67	0,02	0,840	7,98E-03	1,900	0,09	8,710	172,7	99,4
							0,15	6,72E-05	0,016	0,21	19,784	0,03	0,670	0,258	0,59	0,03	1,000	8,40E-03	2,000	0,07	6,716	125,0	99,2
							0,10	2,27E-04	0,054	0,24	23,121	0,03	0,678	0,291	0,54	0,04	1,350	7,98E-03	1,900	0,04	3,378	35,2	97,2
							0,05	2,31E-03	0,550	0,27	26,080	0,03	0,655	0,304	0,52	0,05	1,600	6,30E-03	1,500	0,00	0,420	2,7	73,2
8,40E-03	2,000	0,27	25,857	0,08	3,000	0,60	0,20	4,29E-04	0,102	0,22	21,342	0,08	1,860	0,215	0,67	0,06	2,200	8,40E-03	2,000	0,05	4,516	19,6	95,1
							0,15	1,97E-04	0,047	0,22	21,342	0,08	1,880	0,258	0,59	0,09	3,100	8,40E-03	2,000	0,05	4,516	42,6	97,7
							0,10	6,18E-04	0,147	0,24	23,072	0,08	1,867	0,283	0,55	0,10	3,600	7,98E-03	1,900	0,03	2,785	12,9	92,8
							0,05	3,87E-03	0,920	0,26	25,190	0,08	1,844	0,310	0,51	0,12	4,400	4,62E-03	1,100	0,01	0,667	1,2	54,5
8,40E-03	2,000	0,28	26,772	0,14	5,000	0,64	0,20	1,68E-04	0,040	0,21	20,303	0,13	3,057	0,219	0,66	0,13	4,600	8,40E-03	2,000	0,07	6,468	50,0	98,0
							0,15	3,99E-04	0,095	0,27	26,302	0,13	3,094	0,255	0,59	0,15	5,200	7,98E-03	1,900	0,00	0,470	20,0	95,2
							0,10	1,30E-03	0,310	0,25	24,118	0,13	3,036	0,275	0,56	0,19	6,800	6,72E-03	1,600	0,03	2,653	5,2	83,8
							0,05	4,62E-03	1,100	0,25	24,432	0,14	3,300	0,300	0,52	0,20	7,200	3,28E-03	0,780	0,02	2,340	0,7	41,5
8,40E-03	2,000	0,27	26,261	0,20	7,000	0,66	0,20	3,40E-04	0,081	0,22	20,888	0,20	4,620	0,220	0,66	0,16	5,600	8,40E-03	2,000	0,06	5,372	24,7	96,1
							0,15	8,45E-04	0,201	0,23	22,091	0,21	4,800	0,251	0,60	0,21	7,400	7,56E-03	1,800	0,04	4,169	9,0	90,0
							0,10	2,35E-03	0,560	0,25	24,020	0,20	4,600	0,282	0,55	0,24	8,600	5,88E-03	1,400	0,02	2,241	2,5	71,4
							0,05	6,30E-03	1,500	0,27	26,154	0,20	4,532	0,315	0,50	0,28	9,800	2,23E-03	0,530	0,00	0,107	0,4	26,1
8,40E-03	2,000	0,53	50,470	0,03	1,000	1,08	0,20	1,22E-04	0,029	0,42	40,524	0,03	0,668	0,490	0,31	0,04	1,300	7,98E-03	1,900	0,10	9,946	65,5	98,5
							0,15	2,14E-04	0,051	0,47	44,850	0,03	0,624	0,528	0,28	0,04	1,350	8,40E-03	2,000	0,06	5,620	39,2	97,5
							0,10	4,41E-04	0,105	0,47	44,694	0,03	0,636	0,555	0,26	0,05	1,600	8,40E-03	2,000	0,06	5,776	19,0	95,0
							0,05	2,52E-03	0,600	0,51	48,995	0,03	0,623	0,611	0,21	0,05	1,750	5,46E-03	1,300	0,02	1,475	2,2	68,4
8,40E-03	2,000	0,52	49,728	0,08	3,000	1,10	0,20	2,52E-04	0,060	0,45	42,930	0,09	1,996	0,510	0,29	0,10	3,500	7,98E-03	1,900	0,07	6,798	31,7	96,9
							0,15	3,91E-04	0,093	0,47	44,751	0,09	2,027	0,526	0,28	0,12	4,100	7,56E-03	1,800	0,05	4,977	19,4	95,1
							0,10	1,05E-03	0,250	0,49	46,935	0,09	1,996	0,574	0,24	0,14	5,000	7,56E-03	1,800	0,03	2,793	7,2	87,8
							0,05	4,20E-03	1,000	0,50	48,212	0,09	1,993	0,599	0,22	0,15	5,200	4,20E-03	1,000	0,02	1,516	1,0	50,0
7,98E-03	1,900	0,52	50,099	0,14	5,000	1,13	0,20	4,33E-04	0,103	0,45	43,647	0,15	3,480	0,504	0,30	0,15	5,200	7,98E-03	1,900	0,07	6,452	18,4	94,9
							0,15	7,61E-04	0,181	0,48	45,831	0,13	3,096	0,532	0,27	0,17	6,000	7,56E-03	1,800	0,04	4,268	9,9	90,9
							0,10	1,89E-03	0,450	0,50	47,652	0,14	3,249	0,572	0,24	0,22	7,800	6,72E-03	1,600	0,03	2,447	3,6	78,0
							0,05	5,46E-03	1,300	0,52	50,355	0,15	3,341	0,596	0,22	0,24	8,600	2,94E-03	0,700	0,00	-0,255	0,5	35,0
8,40E-03	2,000	0,51	49,036	0,20	7,000	1,14	0,20	7,69E-04	0,183	0,46	44,455	0,20	4,600	0,502	0,30	0,23	8,000	7,56E-03	1,800	0,05	4,581	9,8	90,8
							0,15	1,43E-03	0,340	0,49	46,968	0,21	4,860	0,530	0,28	0,27	9,700	7,14E-03	1,700	0,02	2,068	5,0	83,3
							0,10	2,94E-03	0,700	0,51	48,764	0,21	4,810	0,565	0,25	0,26	9,200	5,46E-03	1,300	0,00	0,272	1,9	65,0
							0,05	6,30E-03	1,500	0,52	50,206	0,21	4,826	0,611	0,21	0,28	10,000	2,02E-03	0,480	-0,01	-1,170	0,3	24,2

Tabela C.4: Dados obtidos após análise das soluções aquosas antes da extração e das soluções aquosa e orgânica depois da extração. Sistema com a presença de cloreto (continuação).

Antes da extração							Após extração																	
Urânio aq.		SO ₄ ²⁻		Cl ⁻		Força Iônica	Alamine mol/L	Urânio aq.			Sulfato aq.		Sódio aq.		Hidrônio aq.		Cloreto aq.*		Urânio org.		Sulfato org.		E°a	% Extr.
mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L			mol/L	mol/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	pH	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L		
8,40E-03	2,000	0,73	70,295	0,03	1,000	1,50	0,20	2,86E-04	0,068	0,62	59,814	0,03	0,726	0,708	0,150	0,05	1,700	8,40E-03	2,000	0,11	10,481	29,4	96,7	
							0,15	3,82E-04	0,091	0,65	62,698	0,03	0,654	0,754	0,123	0,05	1,800	7,98E-03	1,900	0,08	7,597	20,9	95,4	
							0,10	8,15E-04	0,194	0,68	65,327	0,03	0,675	0,773	0,112	0,06	2,000	7,56E-03	1,800	0,05	4,969	9,3	90,3	
							0,05	3,15E-03	0,750	0,70	67,568	0,03	0,660	0,810	0,092	0,06	2,300	5,46E-03	1,300	0,03	2,727	1,7	63,4	
8,40E-03	2,000	0,71	68,441	0,08	3,000	1,48	0,20	4,71E-04	0,112	0,64	61,520	0,09	2,043	0,660	0,180	0,14	5,000	7,98E-03	1,900	0,07	6,922	17,0	94,4	
							0,15	7,31E-04	0,174	0,67	64,107	0,09	2,024	0,426	0,371	0,15	5,200	7,98E-03	1,900	0,05	4,334	10,9	91,6	
							0,10	1,51E-03	0,360	0,68	65,269	0,09	2,056	0,750	0,125	0,19	6,600	7,14E-03	1,700	0,03	3,172	4,7	82,5	
							0,05	4,62E-03	1,100	0,72	69,076	0,09	2,113	0,736	0,133	0,17	6,200	3,78E-03	0,900	-0,01	-0,634	0,8	45,0	
8,40E-03	2,000	0,73	69,768	0,14	5,000	1,54	0,20	8,19E-04	0,195	0,67	64,000	0,15	3,548	0,696	0,157	0,14	5,000	7,56E-03	1,800	0,06	5,768	9,2	90,2	
							0,15	1,26E-03	0,300	0,67	64,651	0,14	3,284	0,714	0,146	0,20	7,000	7,14E-03	1,700	0,05	5,117	5,7	85,0	
							0,10	2,52E-03	0,600	0,70	66,752	0,15	3,441	0,733	0,135	0,24	8,600	5,88E-03	1,400	0,03	3,016	2,3	70,0	
							0,05	5,88E-03	1,400	0,72	68,853	0,14	3,209	0,770	0,114	0,28	10,000	2,69E-03	0,640	0,01	0,915	0,5	31,4	
8,40E-03	2,000	0,73	69,669	0,20	7,000	1,57	0,20	1,30E-03	0,310	0,66	63,629	0,19	4,483	0,680	0,167	0,34	12,000	7,14E-03	1,700	0,06	6,040	5,5	84,6	
							0,15	1,97E-03	0,470	0,68	65,434	0,19	4,458	0,710	0,149	0,38	13,500	6,30E-03	1,500	0,04	4,235	3,2	76,1	
							0,10	3,57E-03	0,850	0,70	66,818	0,20	4,634	0,739	0,131	0,48	17,000	5,04E-03	1,200	0,03	2,851	1,4	58,5	
							0,05	6,72E-03	1,600	0,72	69,059	0,20	4,493	0,830	0,081	0,54	19,000	1,76E-03	0,420	0,01	0,610	0,3	20,8	
8,40E-03	2,000	1,05	100,561	0,03	1,000	2,13	0,20	6,64E-04	0,158	0,93	89,313	0,03	0,785	1,020	-0,009	0,08	2,800	7,56E-03	1,800	0,12	11,248	11,4	91,9	
							0,15	8,40E-04	0,200	0,96	91,925	0,03	0,792	0,989	0,005	0,09	3,100	7,56E-03	1,800	0,09	8,636	9,0	90,0	
							0,10	1,43E-03	0,340	1,00	95,666	0,03	0,781	1,044	-0,019	0,09	3,200	7,14E-03	1,700	0,05	4,895	5,0	83,3	
							0,05	3,91E-03	0,930	1,02	97,776	0,03	0,703	1,060	-0,025	0,09	3,100	4,20E-03	1,000	0,03	2,785	1,1	51,8	
8,40E-03	2,000	1,05	100,767	0,08	3,000	2,16	0,20	1,05E-03	0,250	0,94	89,931	0,09	1,956	0,925	0,034	0,13	4,700	7,14E-03	1,700	0,11	10,836	6,8	87,2	
							0,15	1,43E-03	0,340	0,97	93,524	0,09	2,026	0,999	0,000	0,17	6,200	7,14E-03	1,700	0,08	7,243	5,0	83,3	
							0,10	2,52E-03	0,600	1,00	95,980	0,09	2,098	1,000	0,000	0,23	8,000	5,88E-03	1,400	0,05	4,787	2,3	70,0	
							0,05	5,04E-03	1,200	1,02	97,932	0,09	2,028	1,057	-0,024	0,31	11,000	3,15E-03	0,750	0,03	2,835	0,6	38,5	
8,40E-03	2,000	1,03	98,443	0,14	5,000	2,14	0,20	1,60E-03	0,380	0,95	90,780	0,13	3,044	1,021	-0,009	0,37	13,000	6,72E-03	1,600	0,08	7,663	4,2	80,8	
							0,15	2,14E-03	0,510	0,97	93,425	0,14	3,198	1,040	-0,017	0,42	15,000	6,30E-03	1,500	0,05	5,018	2,9	74,6	
							0,10	3,49E-03	0,830	0,98	93,746	0,13	3,103	1,029	-0,012	0,39	14,000	5,04E-03	1,200	0,05	4,697	1,4	59,1	
							0,05	6,30E-03	1,500	1,00	95,971	0,13	2,966	1,082	-0,034	0,44	15,500	2,10E-03	0,500	0,03	2,472	0,3	25,0	
8,40E-03	2,000	1,03	98,517	0,20	7,000	2,17	0,20	2,23E-03	0,530	0,94	90,310	0,21	4,756	1,000	0,000	0,45	16,000	5,88E-03	1,400	0,09	8,207	2,6	72,5	
							0,15	3,03E-03	0,720	0,96	92,403	0,19	4,393	0,991	0,004	0,38	13,500	5,46E-03	1,300	0,06	6,114	1,8	64,4	
							0,10	4,62E-03	1,100	0,98	93,969	0,19	4,454	1,030	-0,013	0,54	19,000	3,78E-03	0,900	0,05	4,548	0,8	45,0	
							0,05	7,14E-03	1,700	1,00	95,790	0,22	5,060	0,965	0,015	0,59	21,000	1,24E-03	0,295	0,03	2,727	0,2	14,8	

Tabela C.5: Concentração total cloretos a nas soluções aquosas finais, repetição das análises de Alvarenga (2010).

Código da Amostra	C_T Cl⁻ (ppm)	Código da Amostra	C_T Cl⁻ (ppm)
AUC-EX-01-org	883	AUC-EX-33-org	583
AUC-EX-02-org	728	AUC-EX-34-org	447
AUC-EX-03-org	502	AUC-EX-35-org	513
AUC-EX-04-org	353	AUC-EX-36-org	3200
AUC-EX-05-org	2842	AUC-EX-37-org	2710
AUC-EX-06-org	3108	AUC-EX-38-org	2144
AUC-EX-07-org	4151	AUC-EX-39-org	1990
AUC-EX-08-org	4933	AUC-EX-40-org	1142
AUC-EX-09-org	2100	AUC-EX-41-org	4910
AUC-EX-10-org	904	AUC-EX-42-org	3636
AUC-EX-11-org	3808	AUC-EX-43-org	3106
AUC-EX-12-org	1843	AUC-EX-44-org	1582
AUC-EX-13-org	7252	AUC-EX-45-org	7158
AUC-EX-14-org	5878	AUC-EX-46-org	5858
AUC-EX-15-org	3248	AUC-EX-47-org	3388
AUC-EX-16-org	3184	AUC-EX-48-org	3140
AUC-EX-17-org	626	AUC-EX-49-org	570
AUC-EX-18-org	530	AUC-EX-50-org	505
AUC-EX-19-org	418	AUC-EX-51-org	465
AUC-EX-20-org	350	AUC-EX-52-org	390
AUC-EX-21-org	3210	AUC-EX-53-org	2285
AUC-EX-22-org	2247	AUC-EX-54-org	1955
AUC-EX-23-org	1738	AUC-EX-55-org	1862
AUC-EX-24-org	1043	AUC-EX-56-org	1225
AUC-EX-25-org	5287	AUC-EX-57-org	4400

Código da Amostra	C_T Cl⁻ (ppm)	Código da Amostra	C_T Cl⁻ (ppm)
AUC-EX-26-org	4412	AUC-EX-58-org	3882
AUC-EX-27-org	3090	AUC-EX-59-org	2824
AUC-EX-28-org	2241	AUC-EX-60-org	1842
AUC-EX-29-org	7533	AUC-EX-61-org	6582
AUC-EX-30-org	6709	AUC-EX-62-org	5743
AUC-EX-31-org	4212	AUC-EX-63-prg	4046
AUC-EX-32-org	373	AUC-EX-64-0rg	3464

As análises apresentadas na Tabela C.5 realizadas por fluorescência de raios X, a partir das amostras da fase orgânica.

Estas análises foram realizadas algum tempo após a realização dos ensaios de extração.

ANEXO D - Modelo SIT: Teoria de Interação Específica de Íons

Dados termodinâmicos sempre se referem ao estado padrão. Entretanto, muitas reações não podem ser realizadas em soluções diluídas, sendo assim necessário extrapolar o sistema padrão. Neste caso, é preciso utilizar métodos para estimar a influência de todas as espécies envolvidas nas soluções com concentração relativamente elevada. Os efeitos da atividade de todas as espécies participantes em um meio com alta força iônica devem ser estimados de forma a reduzir o erro do uso do dado termodinâmico que é obtido de um experimento no estado padrão ($I = 0$). Dois métodos podem ser usados como alternativa para descrever a dependência da constante de equilíbrio com a força iônica (NEA, 2004):

- Um método leva em conta as características individuais do meio iônico pelo uso de uma expressão independente do meio para os coeficientes de atividade das espécies envolvidas nas reações de equilíbrio. A dependência do meio é descrita por virial ou coeficientes de interação iônica como usado nas equações de Pitzer e na teoria de interação específica de íons.
- O outro método usa uma expressão de Debye-Hückel estendida na qual os coeficientes de atividade dos reagentes e produto dependem somente da carga dos íons e da força iônica, mas isto influencia as propriedades específicas do meio por introduzir pares iônicos entre os íons do meio e os envolvidos nas reações de equilíbrio.

Assim, a Teoria de Interação Específica de Íons (Teoria SIT) é usada para estimar o coeficiente de atividade de um único íon em soluções eletrolíticas quando a concentração destas é relativamente alta para prever com precisão estes coeficiente pela teoria de Debye-Hückel (NEA, 2004; specific-ion-interaction-theory.co.tv). Esta teoria considera os coeficientes de interação entre os diversos íons presentes em

solução. Coeficientes de interação são determinados a partir dos valores das constantes de equilíbrio obtidas a partir de soluções com diferentes valores de força iônica. A determinação dos coeficientes de interação SIT também fornece o valor da constante de equilíbrio à diluição infinita. Deve também ser ressaltado que o modelo de interação específica de íons é aproximado.

O termo de Debye-Hückel que é dominante na expressão do coeficiente de atividade em solução diluída é responsável por interações eletrostáticas não específicas de longo alcance. Em soluções com concentração elevada, as forças de curto alcance devem ser levadas em conta. Isso normalmente é feito através da adição dos termos dependentes da força iônica na expressão de Debye-Hückel (NEA, 2004).

São feitas duas considerações básicas na teoria SIT (NEA, 2004):

- **Consideração 1:** o coeficiente de atividade γ_j de um íon j com carga z_j em uma solução de força iônica I_m deve ser descrito pela equação D.1:

$$\ln \gamma_j = z_j^2 D + \sum_k \varepsilon(i, k) m_i \quad (\text{D.1})$$

D é o termo de Debye-Hückel e é expresso pela equação D.2:

$$D = \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B a_j \sqrt{I_m}} \quad (\text{D.2})$$

A e B são constantes tabeladas que dependem da temperatura e a_j é o diâmetro efetivo do íon hidratado j .

- **Consideração 2:** os coeficientes de interação iônica $\varepsilon(j, k, I_m)$ são iguais a zero para os íons com carga de mesmo sinal e espécies neutras. A razão disto é que ε , descreve as interações de curto alcance, as quais devem ser pequenas para íons de mesma carga, uma vez que estes íons são normalmente distantes

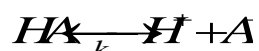
uns dos outros devido à repulsão eletrostática. Isso vale também em menor escala para as espécies neutras.

O coeficiente de atividade de uma espécie neutra pode ser assumido linearmente dependendo apenas da força iônica (NEA, 2004; specific-ion-interaction-theory.co.tv):

$$\log \gamma_j = k_m I \quad (D.3)$$

sendo k_m o coeficiente de Setschenow.

A seguir, é apresentado o exemplo de aplicação do modelo SIT na reação de dissociação de um ácido monoprotico em água. Seja a reação:



A constante equilíbrio para o sistema será obtida através da seguinte equação:

$$K = \frac{[H^+][A^-]\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}}$$

Assim,

$$\log_{10} K = \log_{10} K^0 + \log_{10} \gamma_{HA} - \log_{10} \gamma_{H^+} - \log_{10} \gamma_{A^-}$$

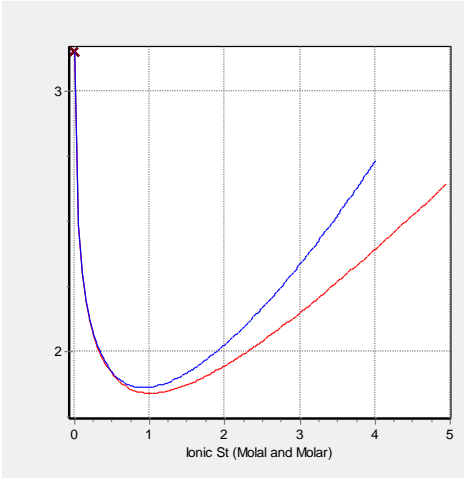
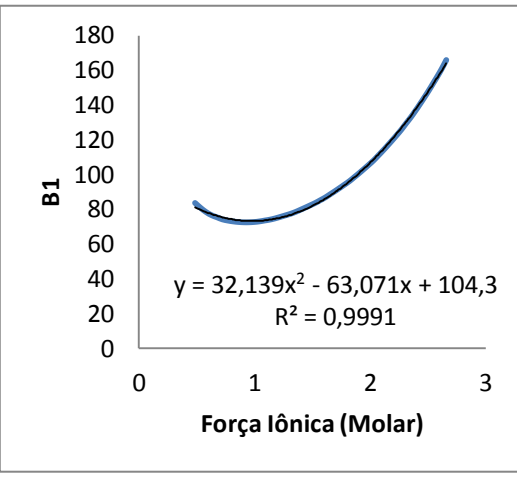
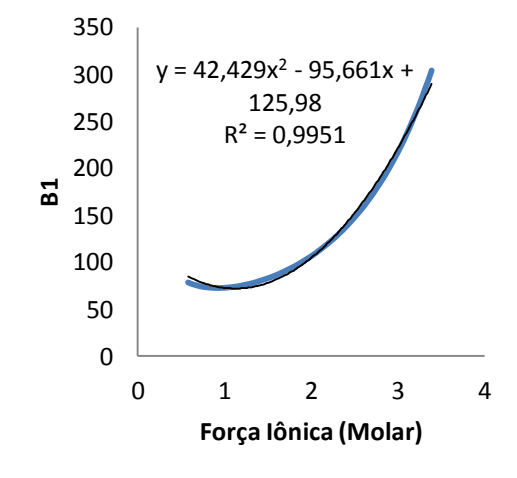
sendo γ_j calculados através das equações D.1, D.2 e D.3.

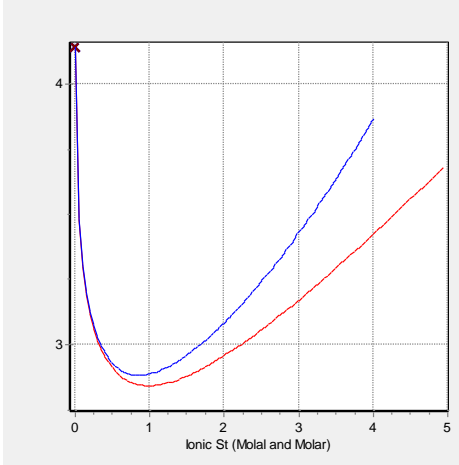
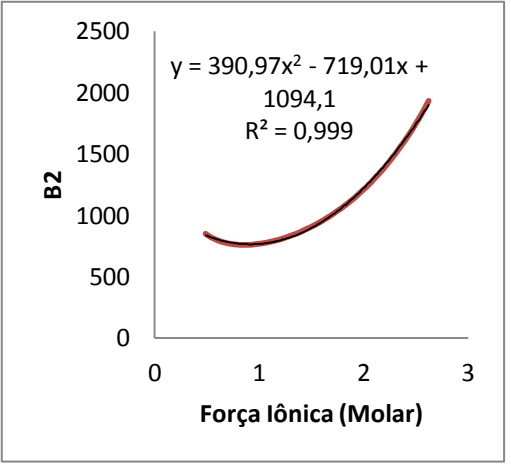
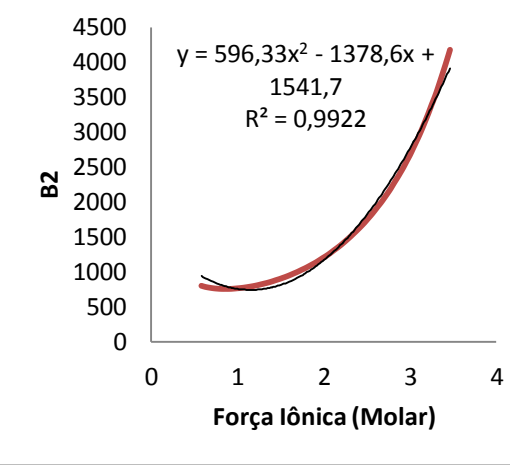
O modelo SIT foi aplicado neste trabalho para corrigir as constantes de equilíbrio a partir da condição de força iônica zero NEA (2004). O cálculo das constantes foi feito usando o programa AQ Solutions^R, desenvolvido pela IUPAC, versão 2010.

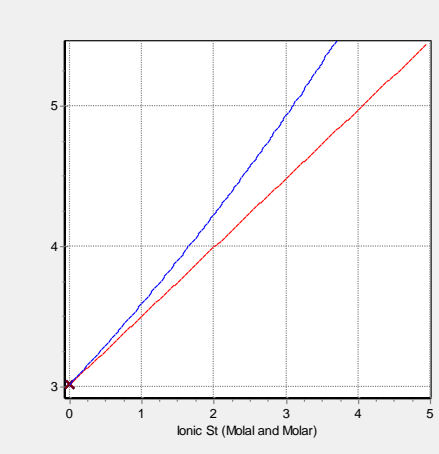
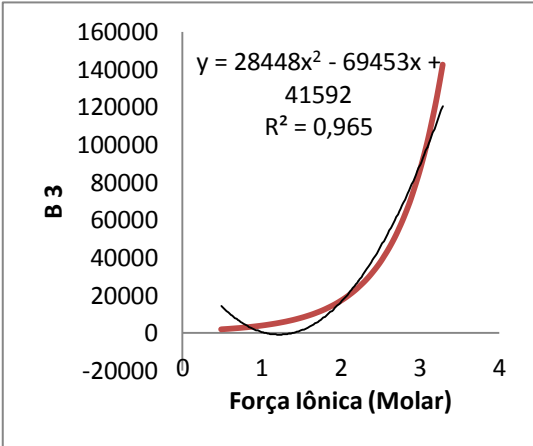
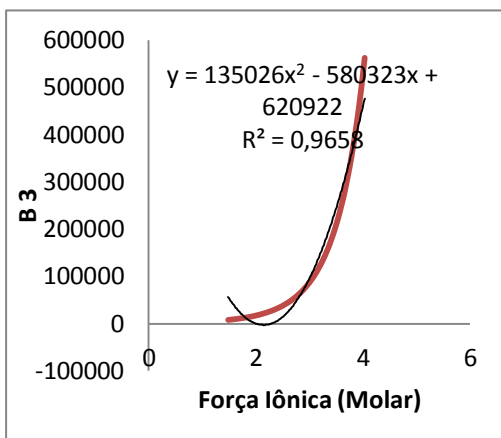
As constantes de equilíbrio e a condição inicial de força iônica para cada reação foram inseridas no programa, os íons envolvidos na reação foram selecionados através do programa. A partir destas condições, o programa gerou o gráfico da correlação da força iônica e as constantes de equilíbrio para a reação em questão. A partir da tabela de dados também gerada pelo programa, foram selecionadas as faixas de força iônica que se aplicavam aos sistemas descritos por Alvarenga (2010). Novos gráficos foram traçados a partir das condições de força iônica apresentadas por Alvarenga (2010). A relação da constante de equilíbrio e força iônica foi ajustada por um polinômio de segundo grau, com coeficiente de correlação (R^2) maior que 0,9.

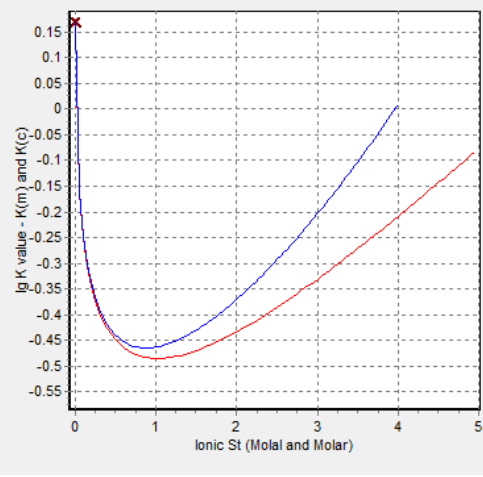
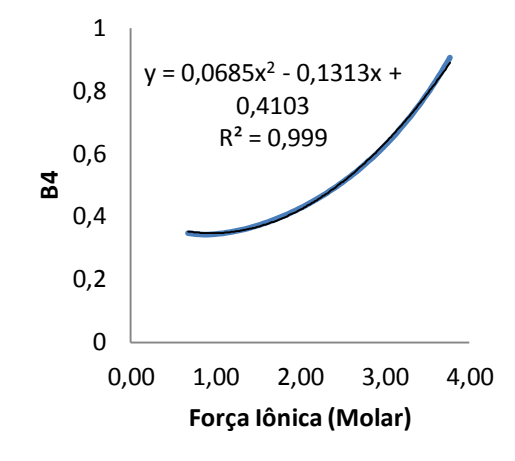
Assim, as constantes foram calculadas através do modelo SIT para os sistemas U-SO₄²⁻ e U-SO₄²⁻-Cl⁻. A Tabela D.1 mostra os resultados das simulações onde foram estimadas as constantes de equilíbrio para as reações dos sistemas estudados.

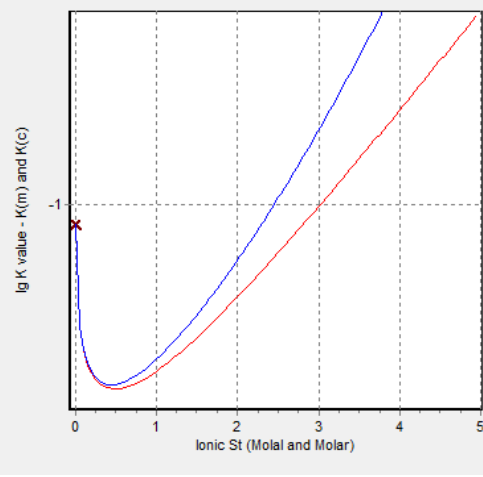
Tabela D.1: Dados obtidos através do modelo SIT no programa AQ Solutions

Gráficos	Segundo SIT	FI para o sistema de Alvarenga (2010)	FI para o sistema de Alvarenga (2010)
Sistema	U-SO ₄ ²⁻		U-SO ₄ ²⁻ -Cl ⁻
Reação	$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_1^0} \text{UO}_2\text{SO}_4$		
β_1			

Reação	$UO_2SO_4 + 2SO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_2^0} UO_2(SO_4)_2^{2-}$		
β_2	 <p>A graph showing the relationship between β_2 (y-axis, ranging from 3 to 4) and Ionic Strength (Molal and Molar) (x-axis, ranging from 0 to 5). Two curves are plotted: a blue curve and a red curve. Both curves start at a high value at zero ionic strength, decrease to a minimum around 1 M, and then increase as ionic strength increases. The blue curve is consistently higher than the red curve.</p>	 <p>A graph showing β_2 (y-axis, ranging from 0 to 2500) versus Ionic Strength (Molar) (x-axis, ranging from 0 to 3). A red curve is fitted with a quadratic equation: $y = 390,97x^2 - 719,01x + 1094,1$ with $R^2 = 0,999$.</p>	 <p>A graph showing β_2 (y-axis, ranging from 0 to 4500) versus Ionic Strength (Molar) (x-axis, ranging from 0 to 4). A red curve is fitted with a quadratic equation: $y = 596,33x^2 - 1378,6x + 1541,7$ with $R^2 = 0,9922$.</p>

Reação	$UO_2(SO_4)_2^{2-} + 3SO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_3^0} UO_2(SO_4)_3^{4-}$		
β_3		 <p> $y = 28448x^2 - 69453x + 41592$ $R^2 = 0,965$ </p>	 <p> $y = 135026x^2 - 580323x + 620922$ $R^2 = 0,9658$ </p>

Reação	$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \xrightleftharpoons{K_4^0} \text{UO}_2\text{Cl}^+$		
β_4		-	

Reação	$\text{UO}_2\text{Cl}^+ + \text{Cl}^- \xrightleftharpoons{K_3^0} \text{UO}_2\text{Cl}_2$	
β_5		<p style="text-align: center;">-</p>
