

967



BR01B0867

INIS-BR--3804

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE ÁGUAS
ÁCIDAS DE MINA POR RESINA DE TROCA IÔNICA**

Marcos Roberto Lopes do Nascimento

SÃO CARLOS - SP
1998

32 / 06

**PLEASE BE AWARE THAT
ALL OF THE MISSING PAGES IN THIS DOCUMENT
WERE ORIGINALLY BLANK**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE URÂNIO
DE ÁGUAS ÁCIDAS DE MINA POR
RESINA DE TROCA IÔNICA***

Marcos Roberto Lopes do Nascimento*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de **Mestre em Química** (área de Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho

*Químico da Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN

São Carlos - SP
1998

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar

N244rr

Nascimento, Marcos Roberto Lopes do.

Remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina por resina de troca iônica / Marcos Roberto Lopes do Nascimento. – São Carlos : UFSCar, 1998.

93 p.

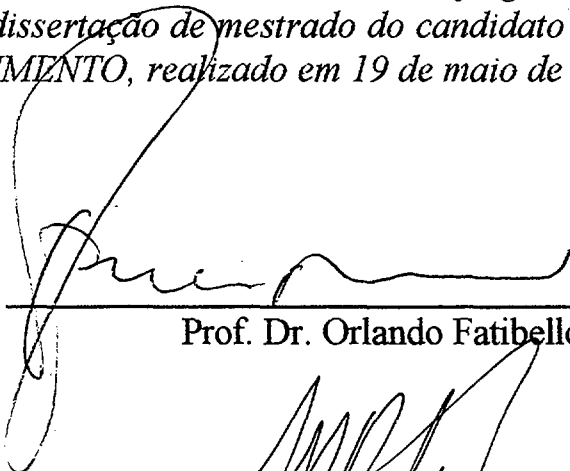
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 1998.

1. Química analítica. 2. Troca iônica. 3. Recuperação de urânio. 4. Água de mina. I. Título.

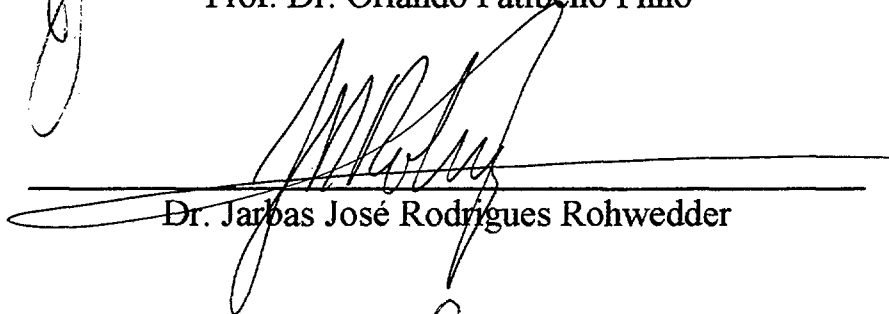
CDD: 543

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

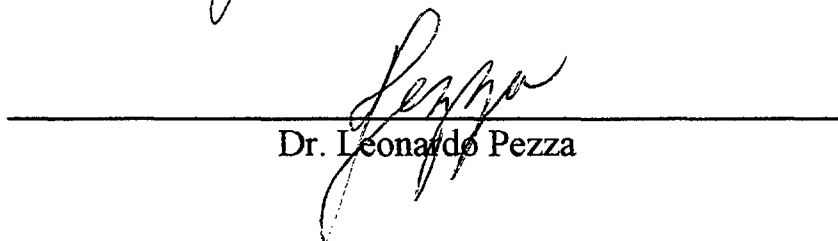
Assinaturas dos membros da comissão julgadora que avaliou e aprovou o exame de dissertação de mestrado do candidato MARCOS ROBERTO LOPES DO NASCIMENTO, realizado em 19 de maio de 1998:



Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho



Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder



Dr. Leonardo Pezza

Ao Sr. Osvaldo e Dona Nena,
meus queridos pais,
pelo incentivo aos estudos desde a tenra idade

À minha esposa Cida
e aos meus filhos Mira, Pérsio e Natália,
pela constância no amor,
tolerância e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho pela orientação segura e incentivo.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN, por ter possibilitado minha liberação para a realização do Curso.

Às Industrias Nucleares do Brasil S/A, INB, pelo apoio e cessão dos laboratórios para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Químico Walter Schassiotti, Engenheira Química Luiza Wiikmann e Técnicos Químicos Sídney Machado, Paulo Galego, Rosângela Azevedo, Arly Saquelli, José Francisco dos Santos, Celso Pinto e Benedito Firmino, do Laboratório de Processo e Qualidade da INB, pela prestimosa colaboração nos trabalhos de montagem laboratorial, amostragem e análises químicas.

À Coordenação do Laboratório de Poços de Caldas, COLAB, da CNEN, pelas análises químicas complementares e análises radiométricas.

Aos amigos e companheiros da COLAB pelas discussões e sugestões.

Aos primos Márcio e Max Wada pelas acolhidas sempre calorosas durante os dias de permanência em São Carlos.

Aos colegas do Departamento de Química da UFSCar pelo apoio e incentivo.

GLOSSÁRIO

Adsorção: A ligação de partículas carregadas a grupos quimicamente ativos na superfície e nos poros de um trocador aniônico.

Adsorvente: Resina sintética com capacidade para atrair e fixar moléculas ou íons.

Capacidade: Propriedade de um trocador iônico que indica sua eficiência de adsorção normalmente expressa em g/l, ou meq/ml, ou meq/g, onde o numerador destas relações representa a quantidade de íons sorvidos e o denominador a quantidade do adsorvente, seco ou intumescido.

Capacidade Operacional: Capacidade de sorção de um leito de resina de troca iônica que é utilizado em uma operação prática de troca iônica.

Capacidade Total: Capacidade teórica de uma resina, comumente expressa em meq/ml ou meq/l ou meq/l ou g/l.

Contra-íons: Íons de carga contrária aos grupos ionogênicos ou fixos, que podem ser trocados por outros íons em solução.

Cruzamento de Ligações (“Crosslinkage”): O grau de ligação de um monômero ou série de monômeros para formar uma resina insolúvel de estrutura tridimensional.

Efluente: A solução que emerge de uma coluna de troca iônica.

Eluente: Solução usada para a eluição.

Eluição: Remoção de íons sorvidos de um material de troca iônica pelo uso de soluções contendo outros íons em concentrações relativamente altas.

Grupos Ionogênicos: São os grupos iônicos fixados na matriz polimérica.

Influente: A solução que entra na coluna de troca iônica

Leito (“Bed”): A resina de troca iônica contida em uma coluna.

Minério Estéril: Minério cujo teor do(s) elemento(s) de interesse está abaixo de um valor especificado, para que possa ser economicamente processado.

Operação em Coluna: Utilização convencional de resinas de troca iônica em colunas, através da qual a solução a ser tratada pode passar por fluxo ascendente ou descendente.

Operação em Batelada (“Batch Operation”): Método de utilização de resinas de troca iônica para tratar a solução em um recipiente no qual a remoção de íons é acompanhada por agitação da solução e subsequente decantação ou filtração do líquido tratado.

Retrolavagem: Fluxo ascendente de água através do leito de resina para remover material estranho e reduzir a compactação do leito

Ruptura (“Breakthrough”): Surgimento na solução efluente da coluna de troca iônica de íons não sorvidos pela resina, cuja concentração é arbitrariamente estabelecida.

Saturação: O estado no qual a resina não é mais capaz de efetuar a troca iônica. Nesta condição a concentração do íon trocável na solução efluente é praticamente igual à sua concentração na solução influente.

Sorção: Retenção de íons no interior e na superfície dos grãos de resina.

Taxa de Percolação: É o fluxo de solução que atravessa um leito de resina por unidade de área, comumente expressa em $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ (m/h).

Tempo de Retenção: Tempo que decorre para que um volume de solução, igual a um volume leito, percole o espaço intersticial do leito de resina.

Troca Iônica: Processo de separação no qual íons mantidos por forças eletrostáticas, a grupos funcionais carregados na superfície de um sólido insolúvel, são substituídos por íons de mesma carga em solução.

Vazão (“Flow Rate”): O volume de solução que passa através de uma certa quantidade de resina por unidade de tempo.

Volume-Leito – VL (“Bed Volume”- “BV”): Volume de solução equivalente ao volume de resina usado na operação.

Volumes-Leito – VsL (“Bed Volumes”- “BVs”): Unidade prática que expressa o volume de solução percolado pela coluna.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Análises químicas e radiométricas de águas de surgência sob o bota-fora 4 e limites para lançamento
- Tabela 2** - Constituição e capacidade de troca iônica de algumas zeólitas naturais e sintéticas
- Tabela 3** - Coeficientes de seletividade em troca iônica
- Tabela 4** - Constantes de equilíbrio para os complexos de sulfato de urânio
- Tabela 5** - Isótopos naturais do urânio
- Tabela 6** - Resinas aniônicas usadas e principais propriedades
- Tabela 7** - Caracterização de amostra típica de água de alimentação
- Tabela 8** - Sorção do urânio e principais competidores com água sem tratamento a pH 2,6, usando resina Ira 93
- Tabela 9** - Carga operacional das resinas
- Tabela 10** - Efeito do pH na carga do urânio e sulfato
- Tabela 11** - Efeito do tempo de retenção na ruptura e carga do urânio
- Tabela 12** - Comparação entre o tratamento atual de efluentes e o proposto com resina
- Tabela 13** - Eficiência de lavagem da coluna com variação do tempo de retenção
- Tabela 14** - Concentrado de urânio obtido pelo processo com resina e especificações para comercialização
- Tabela 15** - Custos estimados de capital para a unidade industrial de troca iônica no CIPC
- Tabela 16** - Custos estimados de insumos para a unidade industrial de troca iônica no CIPC
- Tabela 17** - Custos estimados de operação para unidade industrial de troca iônica no CIPC

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Modelo de oxidação de pirita em águas naturais de mina
- Figura 2** - Representação esquemática do processo de drenagem ácida
- Figura 3** - Mapa de localização do CIPC
- Figura 4** - Diagrama de distribuição dos complexos de sulfato de urânio
- Figura 5** - Diagrama de montagem laboratorial para experimentos em leito de resina, com divisor de fluxo de alimentação (A) e com colunas ligadas em série (B)
- Figura 6** - Local de amostragem de água com vista parcial da cava da mina do CIPC
- Figura 7** - Diagrama pE-pH do ferro em água
- Figura 8** - Curva de precipitação do ferro com cal
- Figura 9** - Curva de precipitação do urânio com cal
- Figura 10** - Efeito do pH na sorção do urânio
- Figura 11** - Efeito do tempo de retenção na sorção do urânio
- Figura 12** - Efeito da concentração de NaCl na eluição do urânio, com acidez 0,1 mol/l em H₂SO₄ e tempo de retenção de 16 min
- Figura 13** - Efeito da acidez na eluição do urânio com NaCl 1,5 mol/l e tempo de retenção de 16 min
- Figura 14** - Efeito do tempo de retenção na eluição do urânio com NaCl 1,5 mol/l e acidez 0,05 mol/l em H₂SO₄
- Figura 15** - Fluxograma básico de processo de unidade piloto para remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina no CIPC por troca iônica

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 – Distribuição dos bota-foras no CIPC e análise química do estéril de triagem.

Anexo 2 – Gerenciamento das águas marginais – Mineração

Anexo 3 - Custos de capital e de operação do sistema atual de tratamento de águas de mina do CIPC

RESUMO

A troca iônica por resinas é um dos poucos processos capaz de reduzir drasticamente contaminantes iônicos de efluentes, aos níveis de concentração estabelecidos pelas normas ambientais. Neste estudo o processo foi usado para a remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina no Complexo Mineiro Industrial do Planalto de Poços de Caldas, CIPC, das Indústrias Nucleares Brasileiras S/A. As características mineralógicas do local, aliadas ao fenômenos biogeoquímicos, decorrentes entre outros fatores, pela presença de pirita nas pilhas de minério estéril, resultam em águas de drenagem ácida, contendo diversos poluentes, entre os quais o urânio, no intervalo de concentração de 6 a 14 mg/l, na forma de sulfato complexo, podendo assim ser removido por um trocador aniônico.

O complexo de Fe(III) interfere no processo sendo eliminado por pré-tratamento da água com cal, elevando-se o pH de 2,6 a 3,3-3,8 para a precipitação deste cátion, sem alterar significativamente a concentração do urânio.

Nos estudos de sorção foram avaliadas oito resinas aniônicas, em função da carga operacional, tendo sido verificado a influência do pH e tempo de retenção para um destes trocadores selecionado. O nível de descontaminação em urânio no efluente foi de 94%, estabelecendo-se no processo a concentração de 1 mg/l como ponto de ruptura, para águas de alimentação com teores próximos de 10 mg U/l. Valores típicos de carga da resina são de 25-30 g/l de urânio e 70-90 g/l de sulfato.

A eluição do urânio foi feita com solução de NaCl. Verificou-se a influência da concentração salina, acidez e tempo de retenção do eluente. O concentrado, obtido do eluato por precipitação com amônia, apresentou teor de urânio (86,8% como U_3O_8) e de impurezas dentro das especificações comerciais.

ABSTRACTS

Ion exchange using resins is one of the few processes capable of reducing ionic contaminants in effluents to very low levels. In this study the process was used to remove and recovery uranium from acid mine waters at Poços de Caldas-MG Uranium Mining and Milling Plant.

The local mineralogical features, allied to the biogeochemicals phenomena, owing to presence of pyrite in the waste rock piles, moreover another factors, resulting acid drainage with several pollutants, including uranium ranging from 6 to 14 mg/l, as sulfate complex, that can be removed by anionic exchanger.

The iron interference is eliminated by lime pretreatment of water, increasing pH from 2.6 to 3.3-3.8 to precipitate this cation, without changing the uranium amount.

Eight anionic resins were tested, based on the uranium loading, in sorption studies. Retention time, and pH influence was verified for the exchanger chosen. With breakthrough of 1 mg U/l and 10 mg U/l in the feed solution, the uranium decontamination level was 94%. Typical values of loading resin were 20-30 g U/l and 70-90 g SO₄/l.

Uranium elution was done with NaCl solution. Retention time, saline, and acid concentration were the parameters studied. The concentrate, obtained from the eluate by ammonia precipitation, presented uranium (86,8% as U₃O₈) and impurities within commercial specifications.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1. Introdução	1
----------------------------	----------

CAPÍTULO 2

2. O Complexo Mínero Industrial do Planalto de Poços de Caldas.....	8
--	----------

CAPÍTULO 3

3. Aspectos Teóricos

3.1. Generalidades Sobre o Processo de Troca Iônica.....	13
3.1.1. O Fenômeno.....	13
3.1.2. Trocadores Inorgânicos.....	14
3.1.3. Trocadores Orgânicos.....	16
3.1.4. Equilíbrio de Troca Iônica e Seletividade.....	23
3.1.5. Principais Aplicações da Troca Iônica.....	28
3.2. Algumas Propriedades Químicas do Urânio.....	32
3.3. Algumas Propriedades Nucleares do Urânio.....	37

CAPÍTULO 4

4. Revisão da Literatura.....	39
--------------------------------------	-----------

CAPÍTULO 5

5. Materiais e Métodos

5.1. Montagem Laboratorial.....	50
5.2. Resinas Utilizadas.....	52
5.3. Análises de Urânio.....	52

5.4. Outras Análises.....	54
---------------------------	----

CAPÍTULO 6

6. Resultados e Discussão

6.1. Local de Amostragem e Caracterização da Água de Alimentação.....	56
6.2. Sorção com Água sem Tratamento. A Influência do Ferro e sua Remoção com Cal hidratada.....	58
6.3. Capacidade Operacional das Resinas e a Influência do Sulfato.....	62
6.4. Efeito do pH na Sorção do Urânio.....	64
6.5. Efeito do Tempo de Retenção na Sorção do Urânio.....	66
6.6. Redução do Teor de Urânio nos Efluentes pelo Processo com Resina.....	68
6.7. Eluição do Urânio.....	68
6.8. Lavagem da Resina.....	73
6.9. Precipitação do Urânio e Caracterização do Concentrado.....	74

CAPÍTULO 7

7. Conclusões.....	77
--------------------	----

CAPÍTULO 8

8. Algumas Sugestões de Trabalhos Futuros.....	79
--	----

CAPÍTULO 9

9. Dados Econômicos.....	81
Anexo 1.....	85
Anexo 2.....	86
Anexo 3.....	87
Referências Bibliográficas.....	89

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

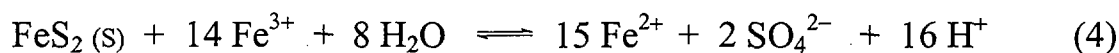
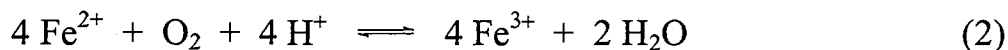
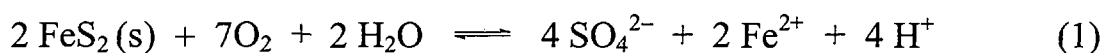
Até por volta da segunda metade deste século, as atividades de processamento mineral foram conduzidas sem preocupação adequada com a preservação do ambiente e a saúde humana. Como não havia legislação específica, os rejeitos e estéreis eram dispostos sem levar em consideração os graves efeitos impactantes que causariam. As consequências adversas dessas práticas e a preocupação da sociedade com danos de maior prejuízo, no presente e futuro, estão entre as questões mais sensíveis que confrontam a indústria mineral¹.

Para minimizar os impactos ambientais da mineração e das operações de processamento mineral, novas tecnologias estão sendo direcionadas para os rejeitos produzidos no presente e em operações passadas. As mais recentes práticas tecnológicas incluem: (1) o desenvolvimento de técnicas inovadoras que resultem na produção mínima de rejeitos, (2) o tratamento, desintoxicação e disposição segura de rejeitos sólidos, (3) o controle e mitigação dos efeitos da drenagem ácida de minas de metal e de carvão; (4) modelos preditivos e (5) reabilitação de áreas e minas abandonadas².

Além das pesquisas e o estabelecimento de novas tecnologias os empreendedores estão gradualmente se adaptando ao cumprimento da legislação que, embora eventualmente considerada impeditiva do desenvolvimento da indústria mineradora, torna-se extremamente necessária para que esse tipo de atividade não venha gerar danos de consequências irreversíveis. Atualmente há que se considerar ainda que a preservação ambiental, o gerenciamento sistemático e organizado de rejeitos e a garantia e segurança de produtos e

serviços, se insere no bojo de novos padrões de qualidade de grupos mais organizados que buscam o reconhecimento num mercado cada vez mais competitivo e sem fronteiras.

Dada sua dinâmica e persistência, um dos problemas mais sérios da indústria de mineração, é o da drenagem ácida de mina. Êste fenômeno ocorre quando pirita e outros minerais sulfetados se oxidam, por exposição ao oxigênio e água, produzindo ácido sulfúrico e metais dissolvidos. A oxidação da pirita pode ser descrita pelas seguintes reações³:



O ácido sulfúrico produzido pode criar um ambiente hostil inibindo o crescimento de plantas de cobertura, resultando assim na erosão do solo e acidificação do aquífero adjacente. Essas reações são catalizadas por bactérias quimioautotróficas do gênero *Thiobacillus*, embora possam ocorrer em ambiente biologicamente estéril⁴.

A Figura 1 apresenta um modelo proposto para descrever a oxidação da pirita em águas naturais de mina. Na sequência a pirita é inicialmente oxidada de modo direto pelo oxigênio (a), ou então é dissolvida e depois oxidada (a'). O íon ferroso formado reage lentamente com o oxigênio (b) e o íon férrico resultante é rapidamente reduzido pela pirita (c), aumentando mais a acidez e a concentração de Fe(II) para entrar no ciclo via (b). Uma vez a sequência tenha começado, o oxigênio participa apenas indiretamente na reoxidação do Fe(II), não sendo mais significativa a oxidação direta da pirita. O precipitado de hidróxido de ferro(III) formado na água serve como um reservatório para Fe(III) solúvel (d)³.

As principais fontes de drenagens ácidas são as minas a céu aberto

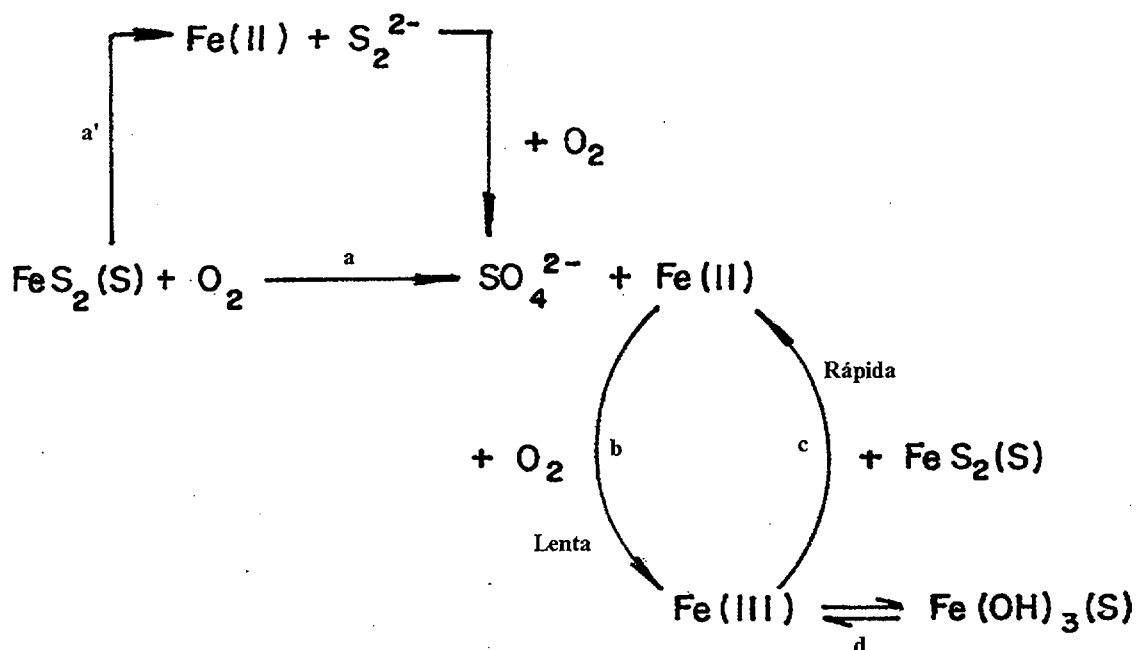


Figura 1 - Modelo de oxidação da pirita em águas naturais de mina³

ou subterrâneas, bacia de rejeitos, pilhas do estéril e de estocagem do minério. Nestas fontes são distinguidas duas zonas envolvidas na geração de ácido e metais dissolvidos, conforme ilustrado na Figura 2. A parte mais próxima da superfície, que está em contato com o oxigênio atmosférico, é conhecida como zona oxidante; abaixo está a zona redutora onde reações químicas ocorrem na ausência de oxigênio. Esta zona é influenciada pelas interações biogeoquímicas e produtos que percolam da zona oxigenada⁵.

Em vários países existe milhares de sítios já desativados ou temporariamente fechados, onde a drenagem de mineração de disposição do rejeito e estéril, apresenta características de acidez bastante pronunciada. Alguns países já estabeleceram diversos programas de pesquisas de como controlar e prever a possibilidade de ocorrência dessas drenagens. No Canadá, que é o país que lidera a tecnologia de controle de drenagens ácidas, foi feita uma estimativa de custos da ordem de 6 bilhões de dolares canadenses, necessários para o tratamento e limpeza desses sítios⁶.

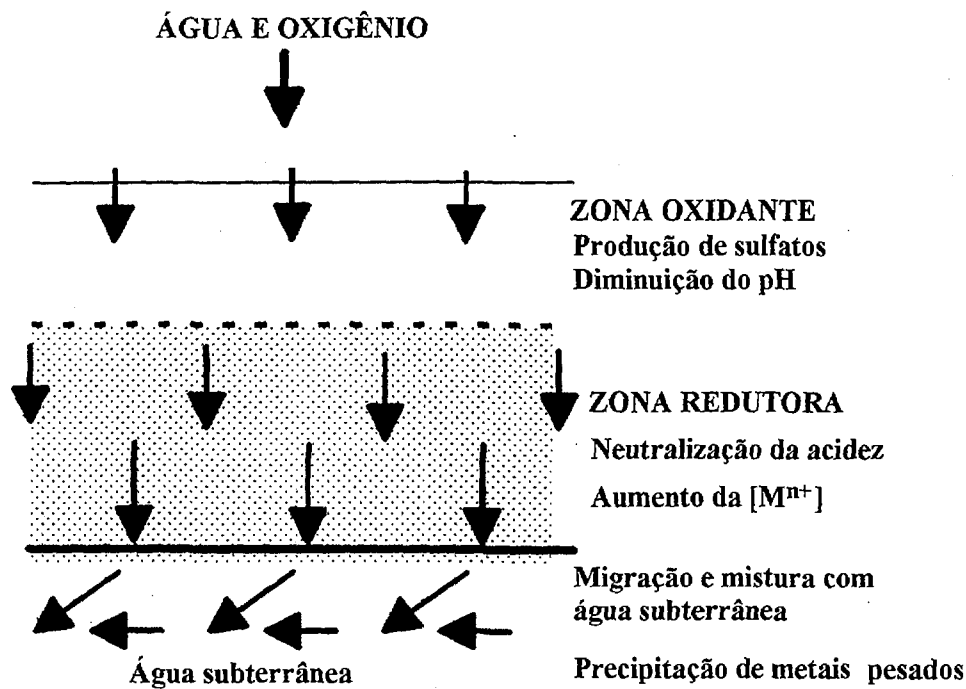


Figura 2 - Representação esquemática do processo de drenagem ácida⁵

No Brasil o problema de drenagem ácida de mina tem-se destacado na região carbonífera ao sul do país e no Complexo Mínero Industrial do Planalto de Poços de Caldas-CIPC, das Indústrias Nucleares do Brasil, INB.

Em Santa Catarina os resíduos ocasionados pela mineração do carvão, com altos teores de enxofre acumulados desde os anos 60, aproximam-se de 200 milhões de toneladas, sendo a pirita a principal responsável pela geração de ácido e conseqüente solubilização de metais. A poluição das águas afeta quase dois terços dos cursos de água da região, sendo que o baixo valor de pH, transporte de espécies metálicas e sedimentos, são as principais fontes de poluição⁷.

No CIPC, além do minério aproveitável de urânio, foram geradas grandes quantidades de rejeitos constituídos de minério de baixo teor (<200 ppm) e o estéril propriamente dito. Esse material foi disposto em grandes áreas

circunvizinhas da região minerada, denominadas de “bota-foras”. Até julho de 1996, o CIPC havia processado 2.111.920 toneladas de minério, base seca, que resultou na geração de 44.560.000 m³ de rejeitos de mineração⁸. O Anexo 1 mostra a distribuição dos diferentes bota-foras e análise química do estéril de triagem.

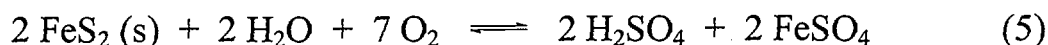
Devido a presença de minerais sulfetados, essas áreas representam uma fonte de drenagens ácidas, contendo radionuclídeos (urânio, tório e rádio) e elementos estáveis (manganês, zinco, fluoreto, ferro, etc) em níveis de concentração acima dos valores permitidos pela legislação para o lançamento direto no ambiente. A Tabela 1 apresenta os resultados de análises químicas e radiométricas de uma amostra típica de água coletada em um dos bota-fora, assim como os limites para lançamento estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores.

Tabela 1 - Análises químicas e radiométricas das águas de surgência sob o bota-fora 4 e limites para lançamento⁸

Espécie	mg/l (exceto pH)	Bq/l	Limites para lançamento
Ra-226	-	0,30	1,0 Bq/l ^(a)
Ra-228	-	0,20	-
U-238	6,5	79,3	1,0 Bq/l ^(a)
Th-232	0,20	0,81	-
Mn	80	-	1,0 mg/l ^(b)
Al	170	-	-
Fe	2,1	-	15 mg/l ^(b)
Ca	95	-	-
SO ₄	1300	-	-
F	100	-	1,4 mg/L ^(b)
pH	3,5	-	6 à 9 ^(b)

(a) Limites adotados pela INB: (b) Limites estabelecidos pelo CONAMA

A solubilização do urânio, motivada pelas interações biogeoquímicas, procede-se de acordo com as seguintes reações⁵:



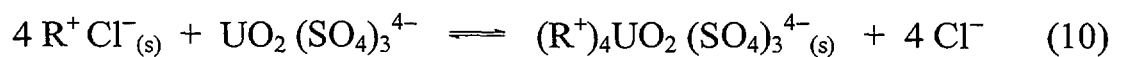
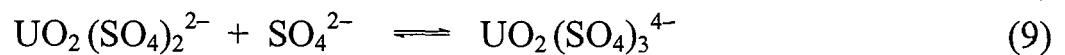
O rigor das normas ambientais com respeito ao urânio no ambiente se deve mais às conseqüências de sua toxicidade química do que a radiológica. Sendo um metal pesado, o urânio precipita proteínas e sofre reações químicas com certos tipos de enzima. A atividade destas enzimas é então atenuada em órgãos do corpo como os rins, onde concentrações de íons urânio livre ocorre por ingestão. Isto acarreta em danos e mal funcionamento do órgão, e em casos extremos, uremia letal⁹.

Para evitar que poluentes alcancem as bacias hidrográficas vizinhas, existe no CIPC um sistema de contenção e tratamento das águas ácidas com cal hidratada, conforme mostrado no Anexo 2. O precipitado, contendo urânio entre outros metais, é bombeado para a bacia de rejeitos da usina e o sobrenadante é liberado para o ambiente. Como é grande o volume médio de águas tratadas, da ordem de 250 m³/h, o processo é bastante dispendioso, envolvendo considerável quantidade de cal e consumo elevado de energia elétrica⁸.

Estima-se que anualmente são depositadas na bacia de rejeitos do CIPC, de 20 à 30 toneladas de U₃O₈, na forma de diuranato de cálcio, resultantes do tratamento das águas com cal hidratada, causando uma sobrecarga de poluentes químicos e radioativos no repositório que não foi projetado para receber esse volume adicional. Acresce-se ainda que o bombeamento do precipitado, contendo urânio e outros metais tóxicos, se enquadra no enfoque de análise de riscos, visto que esse precipitado sofre o intemperismo na bacia, podendo se redissolver com possibilidade de vazamento para o ambiente. Assim, a

importância do assunto justifica plenamente a proposta deste estudo de remoção do urânio pelo método de troca iônica, que entre seus méritos podem ser citados a redução drástica do impacto ambiental causado por esse radionuclídeo e sua recuperação econômica.

Existindo como um complexo aniônico, dada as condições do meio, o urânio é extraído da água pela resina aniônica de acordo com os seguintes equilíbrios¹⁰:



onde R representa a fase resina.

O complexo aniônico de sulfato de urânio é facilmente eluído da resina com solução salina, obtendo-se um eluato altamente concentrado e puro do qual o urânio pode ser precipitado. Assim, o processo por troca iônica ajusta-se perfeitamente à solução do problema, pois permite não só a descontaminação de urânio das águas como também o seu aproveitamento para comercialização.

CAPÍTULO 2

2. O COMPLEXO MÍNERO INDUSTRIAL DO PLANALTO DE POÇOS DE CALDAS

O Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, CIPC, uma das unidades industriais da INB, é a única instalação no país que produz concentrado de urânio sob a forma de diuranato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, através da lavra e processamento físico-químico do minério.

O CIPC está situado no município de Caldas, no sudoeste de Minas Gerais, ocupando uma área em torno de 15 km^2 . O principal acesso rodoviário à instalação é feito através de uma rodovia asfaltada, com aproximadamente 10 km, iniciando no km 20,5 da BR 146, que liga Poços de Caldas à Andradas. Assim, o CIPC, pelas principais rodovias, está distante, aproximadamente, 30 km de Andradas, 30 km de Poços de Caldas, 70 km de Caldas (a sede do município está a 35 km de Poços de Caldas, pela BR-459), 170 km de Campinas, 271 km de São Paulo, 490 km de Belo Horizonte e 496 de km do Rio de Janeiro. Na Figura 3 é mostrada a localização do CIPC, com as cidades mais próximas e as duas bacias hidrográficas do Planalto, a do Rio Verde e a do Ribeirão das Antas.

A região apresenta um clima tropical de altitude, com duas estações bem marcadas. A primeira estação evidencia-se por pluviosidade intensa e temperaturas brandas, durante o período entre os meses de outubro à março. A segunda estação, entre os meses de abril e setembro, é bem caracterizada por forte estiagem e baixas temperaturas. A precipitação pluviométrica média anual é de 1800 mm.

A vegetação natural encontrada na região é composta basicamente por

campos de altitude e por uma vegetação arbórea e arbustiva disseminada em pequenas manchas de arvoredo. Os campos são constituídos de gramíneas rústicas, localizando-se extensivamente nas áreas que recobrem os topos de montanhas e colinas. Ao longo das vertentes predomina a vegetação arbórea e arbustiva¹¹.

A ocorrência de urânio no Planalto de Poços de Caldas foi detectada em 1948; os primeiros trabalhos de prospecção e investigação geológica tiveram início em 1964; a partir de 1971 as atividades de prospecção e pesquisa foram concentradas na área atual da mina e envolveram a realização de 14000 m de sondagens e 2500 m de galerias de pesquisa que conduziram à opção por mineração à céu aberto.

A lavra foi iniciada em 1977 com a decapagem da mina. A primeira pilha de minério foi construída em 1981. Na mina existem três corpos mineralizados, operacionalmente denominados de A, B e E, nos quais o teor médio de urânio é de 1700, 675 e 1200 ppm, respectivamente. Esses corpos ainda diferem entre si nas dimensões e na composição mineralógica da matriz de silicato de alumínio e potássio⁸.

Durante o ano de 1982, primeiro ano de operação comercial, o CIPC não chegou a atingir a produção nominal devido a sucessivos eventos de revisão e adaptação do projeto, manutenção corretiva de equipamentos e treinamento de empregados. A partir de 1983, as empresas ligadas ao setor nuclear começaram a sofrer restrições de investimentos que culminaram, em 1990, com a paralisação da produção de concentrado de urânio. Desde então, até junho de 1993, as atividades do CIPC se restringiram à manutenção da mina e da usina, ao gerenciamento ambiental, a proteção radiológica ocupacional e a produção de ácido sulfúrico. O CIPC retomou suas atividades de produção de urânio em julho de 1993, tendo produzido até o final de 1995, 1236,90 t de diuranato de amônio (DUA), em equivalentes a U_3O_8 .

O CIPC divide-se basicamente em duas unidades: a de mina, de onde são

extraídos os minérios, e a de usina constituída pelas seguintes áreas:

- Áreas para o beneficiamento físico do minério, contendo instalações da britagem primária, pátio para estocagem das pilhas de minério britado, instalações da britagem secundária, moagem e preparo da polpa de minérios e o mineroduto;
- Áreas para o beneficiamento químico do minério, contendo as instalações para: lixiviação do urânio, filtração para separação do licor contendo urânio, clarificação, extração e reextração do urânio, precipitação, secagem, embalagem e estocagem do DUA;
- Áreas de tratamento de efluentes líquidos e sólidos;
- Bacia de rejeitos;
- Fábrica de ácido sulfúrico;
- Área de utilidades com instalações para: tratamento e fornecimento das águas industrial e potável, produção de vapor e fornecimento de ar comprimido;
- Áreas de estocagem de insumos
- Depósito de materiais nucleares.

O processo de obtenção do DUA consiste inicialmente no tratamento físico do minério, através da britagem e moagem à úmido. Em seguida a polpa de minério é conduzida para a usina de processamento químico, através do mineroduto, onde é lixiviada com ácido sulfúrico. Segue-se a separação sólido-liquido, clarificação do liquor e extração do urânio com amina terciária em querosene. O urânio na fase orgânica é reextraído com solução de cloreto de sódio e finalmente precipitado com amônia, resultando no DUA, comumente chamado de “yellowcake”.

No CIPC são gerados dois efluentes industriais provenientes da unidade de produção de concentrado de urânio e um proveniente do tratamento de águas

marginais da mineração, já citado.

Dos efluentes industriais gerados, o primeiro é formado pela parcela do minério que não foi dissolvida (98%), sendo esse bombeado para a área de tratamento de efluentes onde, através da adição de cal hidratada, eleva-se o pH a 9,0; dessa unidade, o efluente já tratado é bombeado para a bacia de rejeitos. O segundo efluente provém do licor produzido na proporção de 1,7 m³/t minério, o qual teve seu urânio extraído, e contém cerca de 14 g/l de óxidos metálicos dissolvidos na forma de sulfatos.

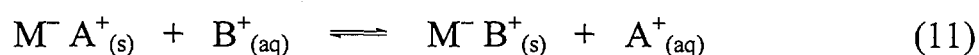
Neste efluente adiciona-se calcário até atingir pH 3,5-4,0, e em seguida cal hidratada até pH 9,0-11 para garantir a precipitação do manganês. O efluente tratado é bombeado para a bacia de rejeitos. A fração líquida transborda por um extravasor e segue para uma estação de remoção de rádio solúvel, por adição de solução de cloreto de bário. O rádio coprecipita com o bário em bacias de decantação e o sobrenadante é liberado para o ambiente.

O CIPC tem estabelecido um Plano de Proteção e Controle Ambiental, cujo objetivo é reduzir a níveis aceitáveis o impacto ambiental decorrente das atividades minero-industriais na instalação. Com essa finalidade são estabelecidos procedimentos que abrangem o gerenciamento de rejeitos, monitoração ambiental, monitoração de efluentes e rejeitos e recuperação ambiental. Este plano foi elaborado com base na experiência obtida da execução de outros planos correspondentes às fases pré-operacional, experimental e operacional com minérios de urânio e outros concentrados contendo urânio e tório¹¹.

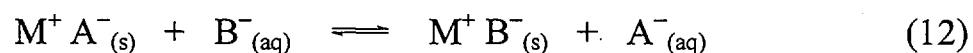
CAPÍTULO 3

3. ASPECTOS TEÓRICOS**3.1. Generalidades Sobre o Processo de Troca Iônica****3.1.1. O Fenômeno**

Muitas substâncias, naturais ou artificiais, apresentam propriedades trocadoras de íons. Um trocador iônico pode ser definido como um material que contém uma matriz na qual são fortemente fixados íons de carga positiva ou negativa. Se um trocador $M^- A^+$ é colocado em uma solução aquosa, contendo íons B^+ , ocorrerá uma reação de troca que pode ser representada pela seguinte equação:



O equilíbrio representado pela equação acima é um exemplo de troca catiônica, onde M^- é o íon fixo da matriz insolúvel, e A^+ e B^+ são os íons trocáveis ou contra-íons. De modo análogo ocorre as reações de troca aniônica (Equação 12) quando A^- e B^- são os íons trocáveis e M^+ é o íon fixo da matriz:



O fato principal no fenômeno de troca iônica é a manutenção da eletroneutralidade, requerendo assim que os contra-íons sejam trocados de modo equivalente. Em geral o processo é reversível sendo seletivo na remoção de

espécies iônicas dissolvidas.

3.1.2. Trocadores Inorgânicos

A descoberta científica do fenômeno de troca iônica, ocorrida em 1850, é creditada a dois químicos agrícolas ingleses, H.S. Thompson e J.T. Way. Tratando uma coluna de solo com solução de sulfato de amônio, constataram que a amônia era adsorvida, ao passo que o cálcio, contido originalmente no solo, era liberado da coluna. Concluíram que a troca envolvia quantidades equivalentes de íons, sendo atribuída a presença no solo de frações de silicato de alumínio¹².

O trabalho clássico de Thompson e Way estimulou muitos cientistas da época na pesquisa do fenômeno de troca iônica. Merece destaque o estudo de Lemberg em 1874, que ilustrou claramente a estequiometria e reversibilidade do processo ao transformar o mineral leucita ($K_2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) em analcita ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), lixiviando o primeiro com solução de cloreto de sódio¹³.

A primeira aplicação industrial da troca iônica, ocorreu na Alemanha em 1905, através de Gans, que utilizou zeólitas sintéticas no abrandamento de águas¹⁴. As zeólitas, naturais ou sintéticas, são silicatos de alumínio de estrutura em cadeia, contendo cavidades interconectadas por canais, onde os cátions são mais ou menos móveis, podendo ser trocados por outros. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos desses materiais com suas respectivas capacidades de troca. As zeólitas, juntamente com alguns tipos de argilas minerais, como as do grupo montmorilonita, são os trocadores inorgânicos de uso mais comum.

Atualmente os trocadores orgânicos sintéticos são predominantemente utilizados na maioria das aplicações da troca iônica, sobretudo no tratamento de águas. O uso de materiais inorgânicos é limitado principalmente pela falta de estabilidade química, entretanto ainda são bastantes úteis em áreas específicas de aplicação. Alguns trocadores inorgânicos são mais estáveis a temperaturas

elevadas e também aos efeitos da radiação do que os correspondentes materiais orgânicos, sendo adequados nos processos de tratamento de líquidos de média e baixa radioatividade. A alta seletividade de alguns tipos de silicatos amorfos para íons tais como césio e estrôncio é importante para a remoção de espécies radioativas de águas empregadas para estocar elementos combustíveis usados em reatores¹³.

As zeólitas, além de possuírem as propriedades de troca iônica, exibem também uma importante característica de sorção. Pelo fato de possuírem uma estrutura regular com canais e cavidades geometricamente bem definidas, alguns tipos de zeólitas são capazes de absorver ou rejeitar preferencialmente espécies polares ou não polares de acordo com o raio iônico ou tamanho molecular, justificando assim a denominação de peneiras moleculares para esses materiais. Um fator altamente significativo é que técnicas modernas hidrotermais possibilitam a manufatura de zeólitas de estrutura regular e precisa. Exemplos desses materiais são as Lindes A, X e Y, apresentadas na Tabela 2, que são correntemente empregadas em escala industrial¹².

Tabela 2 - Constituição e capacidade de troca iônica de algumas zeólitas naturais e sintéticas¹²

Espécie	Fórmula idealizada	Diâmetro de canal (nm)	Capacidade de troca (Eq/kg)
Chabazita	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_8].13 \text{H}_2\text{O}$	0,37-0,42	4,95
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na})_{10} [(\text{AlO}_2)_{10} (\text{SiO}_2)_{22}].20 \text{H}_2\text{O}$	0,42-0,44	4,67
Clinoptilolita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_3 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}].24 \text{H}_2\text{O}$	0,24-0,61	2,64
Mordenita	$\text{Na}_8 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40}].24 \text{H}_2\text{O}$	0,29-0,70	2,62
Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_{32} [(\text{AlO}_2)_{64} (\text{SiO}_2)_{128}].256 \text{H}_2\text{O}$	0,74	5,02
Linde A	$\text{Na}_{96} [(\text{AlO}_2)_{96} (\text{SiO}_2)_{96}].216 \text{H}_2\text{O}$	0,41	4,95
Linde X	$\text{Na}_{85} [(\text{AlO}_2)_{85} (\text{SiO}_2)_{107}].256 \text{H}_2\text{O}$	0,25-0,74	6,34
Linde Y	$\text{Na}_{52} [(\text{AlO}_2)_{52} (\text{SiO}_2)_{140}].256 \text{H}_2\text{O}$	0,25-0,74	4,10

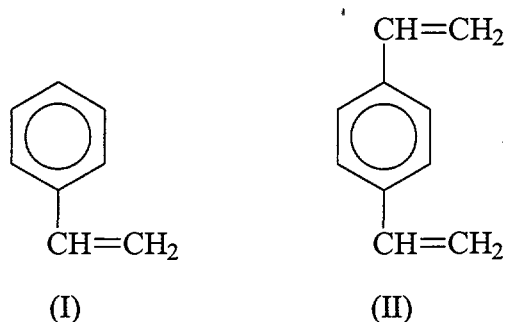
Os silicatos de alumínio, naturais ou sintéticos, não são os únicos compostos inorgânicos que apresentam uso potencial e propriedades de troca

iônica. Óxidos, fosfatos e vários outros compostos inorgânicos, naturais ou artificiais, são usados como trocadores iônicos. Uma grande família de trocadores catiônicos é preparada por combinação de óxidos de elementos dos grupos 4, 5 e 6 da tabela periódica. Destes compostos o mais importante é o fosfato de zircônio, que pode ser representado como $ZrO_2 \cdot P_2O_5$. A relação P:Zr é variável, e quanto maior o seu valor, maior a capacidade de troca catiônica. Uma aplicação importante do fosfato de zircônio é a adsorção seletiva do elemento radioativo Cs-137 na indústria nuclear¹⁴.

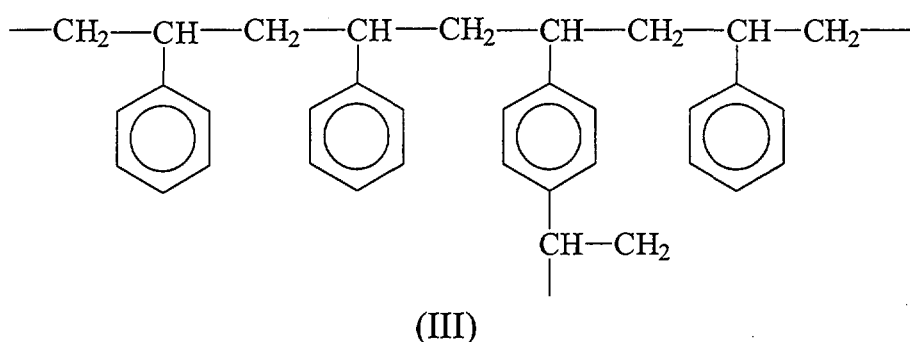
3.1.3. Trocadores Orgânicos

As limitações dos materiais inorgânicos motivou a pesquisa de diversas substâncias orgânicas naturais como trocadoras de íons, sendo o carvão sulfonado o que demonstrou melhores resultados. Certos tipos de carvão quando tratados com ácido sulfúrico, reagem parcialmente para produzir grupos ácido sulfônico ($-SO_3H$) sobre uma matriz de hidrocarboneto. Os grupos funcionais conferem ao trocador uma medida de sua natureza hidrofílica, de modo que, quando colocado em solução aquosa o material se ioniza podendo trocar íons hidrogênio por outros cátions em solução. Os carvões sulfonados, embora apresentando baixa estabilidade e capacidade de troca, foram muito utilizados no passado no abrandamento de águas e em processos de desmineralização¹².

As primeiras resinas totalmente sintéticas foram preparadas em 1935 pelos químicos ingleses B.A. Adams e E.L. Holmes, por meio da condensação polimérica do fenol com formaldeído, usando ácido clorídrico como catalizador. As resinas sintéticas modernas, mais resistentes quimicamente que os polímeros de condensação, foram introduzidas por D'Alelio em 1944, que empregou o processo de copolimerização do estireno (I) com divinilbenzeno (DVB) (II), sendo esse último o agente de cruzamento de ligações responsável pela estabilidade da rede polimérica¹⁵.

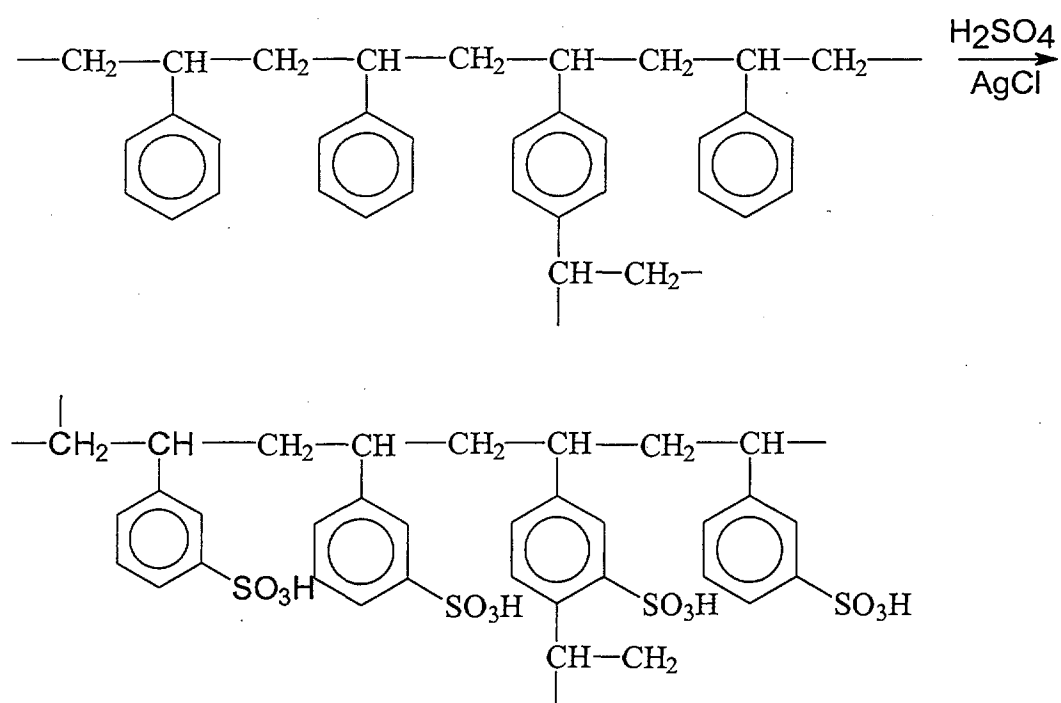


Ambos compostos são líquidos a temperatura ambiente. No processo de síntese são misturados em proporções que variam de 2 à 16% em moles de DVB, sendo mais comum o uso de 8% (mol). Uma pequena quantidade de peróxido de benzoila, ou outro catalizador, é adicionada para iniciar a reação em cadeia; a mistura é transferida para um tanque contendo água quente e uma quantidade adequada de surfactante. O líquido se divide em gotas, cujo tamanho depende da quantidade de surfactante e da velocidade de agitação. Ao término da polimerização o líquido na forma de gotas se transforma em grãos sólidos transparentes de esfericidade quase perfeita, com a estrutura química do copolímero estireno-DVB (III) em rede cruzada.



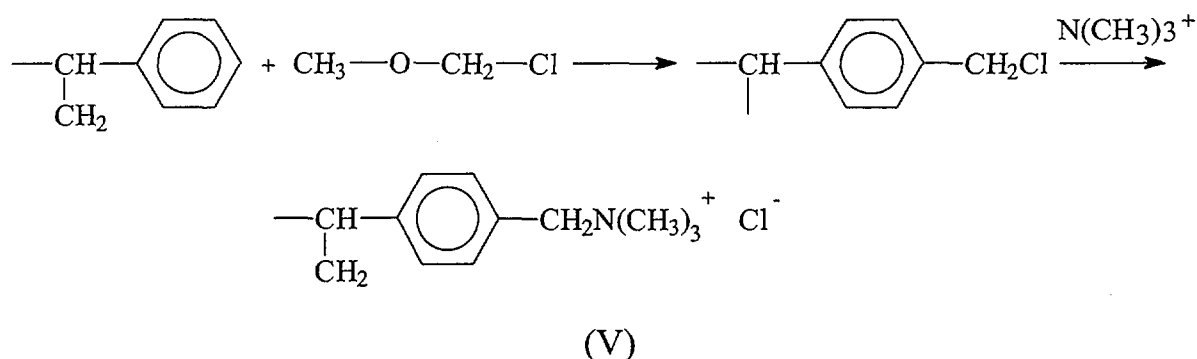
Após a polimerização, o próximo passo é incorporar o grupo funcional iônico. Para introduzir grupos ácido sulfônico, por exemplo, adiciona-se ácido sulfúrico fumegante, usando um sal de prata como catalizador. O produto obtido (IV) é um ácido forte que trocará seus íons hidrogênio por outros cátions¹⁴.

Resinas com o grupo funcional ácido sulfônico na rede polimérica estireno-DVB, são classificadas como catiônicas fortes pois são totalmente ionizáveis, tanto na forma de ácido como de sal, sendo assim utilizadas em todo intervalo de pH. Outras resinas, menos comuns, que incorporam grupos funcionais como o carboxílico (-COOH) e o fenólico (-OH) são classificadas como catiônicas fracas por apresentarem baixo grau de ionização na forma ácida, sendo adequadas apenas em soluções com pH acima de 7.



(IV)

Para obter um trocador aniônico, inicialmente o polímero é tratado com éter clorometílico, seguindo-se a reação do produto com amina terciária, tal como a trimetilamina. O produto (V) é um cloreto de amônio quaternário, uma base forte, que pode trocar seus íons cloreto por outros ânions. O poliestireno clorometilado é o ponto de partida para muitos trocadores aniônicos. Ele condensa com amônia, aminas primárias e secundárias, com eliminação de HCl, para dar produtos que são bases fracas, altamente ionizáveis



apenas quando estão na forma de sal, sendo assim adequadas para remoção de ânions em soluções abaixo de pH 7¹⁴.

As resinas são usualmente fornecidas em dois tipos de estrutura matricial com granulometrias que variam de 1 até 0,03 mm. O tipo gel convencional consiste de cadeias individuais que formam as redes interconectadas. Os tamanhos dos poros ou canais, que são determinados pela distância entre cadeias individuais de polímeros, são muito pequenos. O outro tipo de resina são as macroporosas ou macrorreticulares. Possuem a forma de grãos esféricos com aparência opaca e leitosa, bem diferente das do tipo gel que são brilhantes e transparentes. Um grão de resina macroporosa é formado por dezenas de microgrãos conectados entre si formando uma estrutura de alta resistência mecânica. Além de bastante rígidas essas resinas não aumentam ou diminuem apreciavelmente de volume quando a concentração da solução externa é alterada. Os canais entre os microgrãos podem atingir até 500 nm de diâmetro, excedendo com folga as dimensões moleculares. Esses canais ou microporos permitem que íons ou moléculas em solução se movam dentro e fora da resina com rápida troca de íons quando comparada com as resinas convencionais tipo gel¹⁴.

A porcentagem de DVB introduzida na síntese da resina determina seu grau de cruzamento do qual dependem suas principais propriedades que são capacidade, intumescimento, seletividade, estabilidade mecânica e solubilidade. Baixo grau de ligações cruzadas permite difusão mais rápida, especialmente de

moléculas ou íons grandes. Entretanto a resistência mecânica é menor, havendo excessiva contração e inchamento da estrutura quando um íon é substituído por outro. Resinas com maior grau de ligações cruzadas são mais rígidas, apresentam menor grau de intumescimento, mostram mais seletividade e possuem mais íons por unidade de volume. Todavia a difusão dentro e fora dos grãos é menor¹⁶.

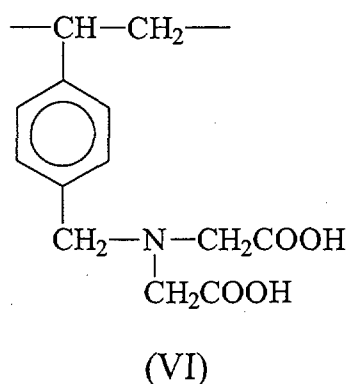
A propriedade fundamental de uma resina é sua capacidade. A capacidade total de troca é usualmente expressa em miliequivalentes de íons trocáveis por grama ou mililitro de resina seca ou intumescida. A capacidade operacional ou efetiva, comumente expressa em gramas ou equivalentes de íon trocável por litro de resina intumescida, é a porção da capacidade total de troca que é obtida em dadas condições experimentais.

Nas resinas mais comuns os valores de capacidade são da ordem de 3 à 6 miliequivalentes por grama de resina seca ou de 1 à 2 miliequivalentes por mililitro de resina intumescida. Em qualquer forma de expressão da capacidade deve ser especificado a forma iônica do trocador.

Outra propriedade importante das resinas é o intumescimento em solução aquosa, visto que os grupamentos funcionais lhe conferem um caráter hidrófilo. Do contato da resina com a solução aquosa resulta o intumescimento porque, tendo a solução interna uma concentração maior que a externa, as forças osmóticas dirigem a água para o sentido do interior da resina. A quantidade de água absorvida até o equilíbrio depende da concentração da solução externa e do grau de cruzamento, isto é a porcentagem de DVB, que quanto menor, maior a expansão do grão de resina¹⁷.

A seletividade de uma resina pode ser aumentada pela introdução de grupos quelantes na matriz, de modo que os metais possam ser sorvidos de acordo com sua tendência à quelação. O principal uso analítico da resina quelante é na pré-concentração de íons metálicos presentes em baixos teores, particularmente em análise ambiental, e na separação de elementos traços de

soluções concentradas de sais. Exemplos deste tipo de resina são a Dowex A-1 e sua correspondente Chelex-100 (VI), que incorporam grupos ácido imidodiacético numa matriz de poliestireno-DVB. Esses trocadores catiônicos podem ser preparados tratando o hidrocarboneto intermediário clorometilado com amônia e ácido cloroacético¹⁵. Outros exemplos importantes de resinas quelantes que exibem alta seletividade, são as que apresentam os grupos funcionais diazo, 8-hidroxiquinolina, ácido fosfínico e sulfoguanidina entre outras. Existe uma vasta literatura sobre polímeros com grupos quelantes. Sahni



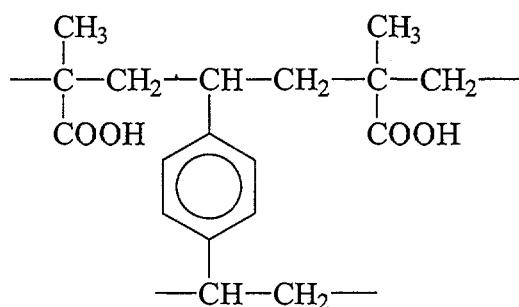
e Reedijk¹⁸ elaboraram uma revisão detalhada desses trocadores.

Outras resinas de uso especializado são as denominadas trocadoras de elétrons e as de retardamento iônico. As primeiras se caracterizam pela presença de um par redox reversível como a quinona-hidroquinona, ou $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, ou azul de metileno na forma leuco. Esses trocadores têm a vantagem de efetuar a redução/oxidação sem contaminar a solução. As resinas de retardamento iônico, devido sua estrutura enovelada são conhecidas como “gaiola de cobras”. São obtidas pela polimerização de um monômero aniônico dentro dos poros de uma resina aniônica; ou, inversamente, pela polimerização de um monômero catiônico dentro dos poros de uma resina catiônica. O mecanismo de funcionamento desses trocadores, usados na separação de não eletrólitos e misturas de sais, baseia-se no retardamento das espécies eletrolíticas por reação

com o grupamento ativo da resina^{15,17}.

Depois do poliestireno, os polímeros acrílicos são os mais importantes em processos de separação por troca iônica. Como são menos rígidos do que os polímeros à base de estireno, são inadequados para operações em coluna sob pressão.

O ácido polimetacrílico é o exemplo mais comum nesta classe de trocadores. Sua síntese é feita a partir do metacrilato de metila por copolimerização com o DVB ou outro composto que tenha duas ligações etilênicas como por exemplo o divinilmalonato ou etileno glicol dimetacrilato. O produto é hidrolizado para dar o ácido polimetacrilato, mais conhecido comercialmente como Bio-Rex 70 ou Zeo-Karb 226 (VII).



(VII)

Derivações do ácido polimetacrílico possibilita a obtenção de trocadores com maior seletividade. Um exemplo é o polímero com o grupo funcional ácido fenil hidroxâmico, $\text{C-CON(OH)C}_6\text{H}_5$, que é um absorvente quelante seletivo para Fe(III), U(VI), Cu(II), Hg(II) e Pb(II).

Uma classe especial de polímeros acrílicos são os Sphérons, usados em cromatografia de exclusão. Estes compostos são obtidos por copolimerização do 2-hidroxietil metacrilato com etileno glicol dimetacrilato. A polimerização é feita na presença de um solvente inerte para produzir uma estrutura macroporosa. Os grãos do polímero são suficientemente rígidos que eles podem

ser usados em cromatografia de coluna de alta resolução sob pressão moderada, da ordem de 5 atmosferas.

Além dos poliestirenos e acrílicos, muitas outras estruturas poliméricas, de uso mais restrito e específico, são disponíveis para a troca iônica. A maioria desses trocadores se enquadra em duas classes: polímeros hidrofílicos apropriados para análise bioquímica e polímeros com grupos quelantes que são usados para remover metais pesados de águas, efluentes líquidos e soluções salinas concentradas. Alguns tipos mais importantes são os polímeros à base de dextran, celulose, vinil piridina, polietileno imina e fluorcarbono¹⁴.

3.1.4. Equilíbrio de Troca Iônica e Seletividade

A teoria do equilíbrio de membrana de Donnan é uma das mais aceitas para explicar o fenômeno de troca iônica¹³. Esta teoria prevê uma distribuição desigual de íons dos dois lados de uma membrana semi-permeável; o eletrólito em um dos lados contém uma espécie iônica que não é capaz de se difundir através da membrana. Um sistema deste tipo é obtido colocando uma solução de NaCl num dos compartimentos e uma solução de NaR no outro, separadas pela membrana, através da qual os íons R⁻, por serem volumosos, não podem difundir. Após o estabelecimento do equilíbrio, o número de impactos de sódio e cloreto deve ser o mesmo nos dois lados da membrana:

$$[Na^+]_1[Cl^-]_1 = [Na^+]_2[Cl^-]_2 \quad (13)$$

Para que o princípio da eletroneutralidade seja obedecido,

$$[Na^+]_2 = [Cl^-]_2 \text{ e } [Na^+]_1 = [Cl^-]_1 + [R^-]_1 \quad (14)$$

$$[Na^+]_2[Cl^-]_2 = [Cl^-]_2^2 \text{ e } [Na^+]_1 \text{ deve ser maior que } [Cl^-]_1 \quad (15)$$

Desde que:

$$[Cl^-]_2^2 = [Cl^-]_1[Na^+]_1 \quad (16)$$

Portanto:

$$[Cl^-]_2 > [Cl^-]_1 \quad (17)$$

A dedução implica que, no equilíbrio, a concentração de NaCl é maior no lado da membrana que não contem os íons R^- , não difusíveis.

Se um segundo cátion, K^+ , é adicionado ao sistema, as seguintes condições devem ser obedecidas:

$$[Na^+]_1[Cl^-]_1 = [Na^+]_2[Cl^-]_2 \text{ e} \quad (18)$$

$$[K^+]_1[Cl^-]_1 = [K^+]_2[Cl^-]_2 \quad (19)$$

Dividindo a equação (18) pela (19), obtém-se:

$$\frac{[Na^+]_1}{[K^+]_1} = \frac{[Na^+]_2}{[K^+]_2} \quad (20)$$

Para pares de íons de cargas diferentes, como Na^+ e Ca^{2+} , a equação fica:

$$\frac{[Na^+]_1}{\sqrt{[Ca^{2+}]_1}} = \frac{[Na^+]_2}{\sqrt{[Ca^{2+}]_2}} \quad (21)$$

Estas relações estabelecem que uma troca de íons deve ocorrer até que as razões de concentrações sejam iguais em ambas as fases. O conceito de Donnan claramente explica (1) a inabilidade do eletrólito livre de entrar na fase resina tendo esta alta capacidade de troca, (2) o efeito da valência, (3) os efeitos do volume da solução e concentração do eletrólito e (4) o efeito da concentração do íon fixo da fase resina. Deve-se considerar que para uma aplicação mais rigorosa da teoria de Donnan, deve-se empregar atividades termodinâmica ao invés de concentração.

Embora no caso de troca iônica com resinas não haja membrana, a superfície de um grão de resina pode ser considerada como uma membrana e os pontos fixos de troca como íons não difusíveis. A resina possui uma alta concentração iônica fixada na sua rede polimérica, dificultando a difusão de eletrólitos livres para dentro do grão, quando mergulhado em solução de concentrações iônicas consideravelmente mais baixas que a do eletrólito interno.

Apesar do tratamento de Donnan ser válido só para sistemas ideais, para resinas iônicas ele tem valor no caso de soluções externas diluídas e resinas de baixa capacidade de troca, ou seja baixa porcentagem de DVB e grande intumescimento. De qualquer modo deve-se fazer a ressalva de que o equilíbrio associado com as resinas de troca iônica são consideravelmente mais complicados do que o equilíbrio de membrana de Donnan, porque no caso das resinas o sistema é heterogêneo tendo uma fase que pode ser vista como uma solução sólida não ideal, de alta concentração eletrolítica. Esta concentração nas resinas fortes pode atingir de 5 a 6 mol/l, valor este muito alto, não permitindo a determinação da atividade dos íons dentro da fase resina. Isso dificulta a aplicação de um tratamento termodinâmico quantitativo ao sistema. Cabe acrescentar que tais dificuldades são inerentes também a quase todas as reações iônicas em meio concentrado, incluindo-se sistemas homogêneos, não sendo portanto um problema associado somente à troca iônica^{13, 16}.

Sendo reversíveis, as reações de troca iônica se processam para um estado de equilíbrio no qual as concentrações dos íons trocáveis estão relacionadas a um quociente de equilíbrio, ou coeficiente de seletividade que numa primeira aproximação é constante. Na verdade seria um valor realmente constante se a solução e o trocador fossem solução ideal. A reação de equilíbrio de troca iônica pode ser representada pela seguinte expressão:



onde A e B representam íons trocáveis monocarregados e o subscrito R refere-se a fase resina. O coeficiente de seletividade pode ser definido como:

$$k_{A,B} = \frac{[A]_R [B]}{[B]_R [A]} \quad (23)$$

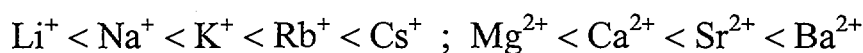
Para que $k_{A,B}$ seja realmente constante, deve-se inserir os coeficientes de atividade, das fases solução (γ) e resina (γ_R), na expressão mostrada na equação (23):

$$k_{A,B} = \frac{[A]_R [B] \gamma_A \gamma_B}{[B]_R [A] \gamma_B \gamma_A} \quad (24)$$

Formalmente o coeficiente de seletividade corresponde a lei clássica de ação das massas pois é igual a razão das atividades dos dois íons na fase sólida dividido por sua relação de atividade na solução, quando em equilíbrio. É portanto uma medida direta da preferência do trocador por um íon em relação ao outro, cujo princípio envolve a teoria de hidratação iônica. Sendo controlada por forças eletrostáticas a adsorção de um íon dependerá das cargas relativas e raios

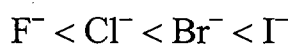
iônicos dos dois íons participantes do processo de troca. De acordo com essa teoria, supõem-se que, os íons em solução aquosa estão hidratados e que o grau de hidratação é maior com o aumento de carga e menor com o aumento do raio cristalográfico ¹³.

As ordens de seletividade ou forças de ligação de cátions e ânions, em relação a trocadores mais comuns, são bem conhecidas para os íons de metais alcalinos, alcalino-terrosos e ânions inorgânicos mais simples. Para os cátions a ordem é a seguinte ¹⁴:



Dos metais alcalinos o cézio é o sorvido mais fortemente por possuir um raio de hidratação menor; pelo mesmo motivo o bário, no grupo dos metais alcalino-terrosos, tem maior afinidade pelo trocador. Assim o potencial de troca iônica aumenta com o número atômico para os íons do mesmo grupo do sistema periódico. Exceção é feita para os elementos lantanídeos, uma vez que os seus raios de hidratação aumentam com o número atômico.

Na troca aniônica a seletividade entre os íons haletos tem a seguinte ordem:



A Tabela 3 apresenta alguns valores de seletividade para trocadores catiônicos e aniônicos fortes em matriz de poliestireno, com 8% de ligações cruzadas. Observa-se que a diferença de força de ligação entre os ânions haletos é muito mais significativa do que aquela verificada entre os cátions alcalinos. Os coeficientes de seletividade do Li^+ e Cs^+ se diferenciam por um fator de 4; entre F^- e I^- a diferença entre os fatores é de cerca de 100. A hidratação de íons, neste caso, parece não ser relevante, visto que os ânions são muito pouco hidratados em solução. O tamanho iônico, que é o tamanho do íon não hidratado na rede

crystalina, é mais significativo. Uma relação muito interessante é encontrada com oxi-ânions mono carregados. Se o átomo central permanece o mesmo, e o número de átomos de oxigênio ao seu redor aumenta, a afinidade do íon com o trocador é maior. Assim, por exemplo, NO_3^- , é ligado mais fortemente que NO_2^- .

Tabela 3 - Coeficientes de seletividade em troca iônica¹⁴

Cátions		Ânions	Tipo I	Tipo II
H^+	1,0	OH^-	1,0	1,0
Li^+	0,85	F^-	1,6	0,3
Na^+	1,5	Cl^-	22	2,3
NH_4^+	1,95	Br^-	50	6
K^+	2,5	I^-	175	17
Rb^+	2,6	ClO_3^-	74	12
Cs^+	2,7	BrO_3^-	27	3
Ag^+	7,6	IO_3^-	5,5	0,5
Mg^{2+}	2,5	NO_2^-	24	3
Ca^{2+}	3,9	NO_3^-	65	8
Sr^{2+}	5,0	HCO_3^-	6	1,2
Ba^{2+}	8,7	HSO_3^-	27	3
Fe^{2+}	2,5	HSO_4^-	85	15
Zn^{2+}	2,7	H_2PO_4^-	5	0,5
Co^{2+}	2,8	Acetato	3,2	0,5
Cu^{2+}	2,9	Fenato	110	27
Ni^{2+}	3,0	Salicilato	450	65
Pb^{2+}	7,5	Benzeno-sulfonato	500	75

Nota.: Os tipos I e II são trocadores aniônicos respectivamente com os grupos funcionais $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ e $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$.

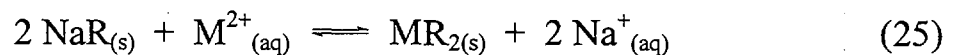
3.1.5. Principais Aplicações da Troca Iônica

O escopo de aplicação da troca iônica é bastante amplo, abrangendo seu uso tanto em laboratório como no campo industrial. A tecnologia relacionada com esse processo está constantemente sofrendo mudanças, devido principalmente aos avanços nos projetos de engenharia e na melhoria dos

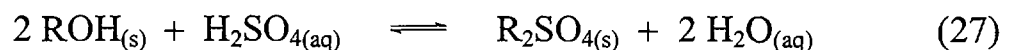
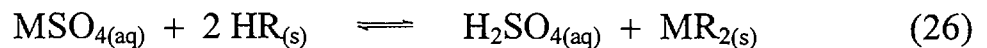
materiais de troca iônica. Resumidamente são descritas abaixo algumas das mais importantes aplicações desta técnica¹²⁻¹⁷.

(a) Tratamento de água

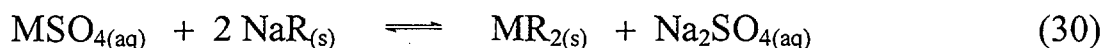
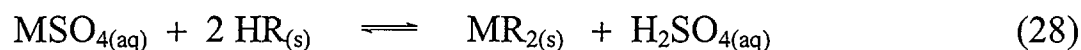
É a aplicação mais utilizada da troca iônica, sobretudo em escala industrial. As denominadas águas duras (aquelas com teores de cálcio e magnésio acima de 0,4 meq/l) são na maioria das vezes indesejáveis nos processos industriais e consumo doméstico. Para a remoção da dureza, são empregados métodos de precipitação com carbonato de sódio, o uso de agentes sequestrantes e a troca iônica. Basicamente neste último, o abrandamento consiste em percolar a água por uma resina catiônica capaz de trocar seus íons sódio por cálcio e magnésio em solução, conforme representado pela expressão abaixo:



Para a desmineralização ou desionização da água, um trocador catiônico na forma hidrogênio, e outro aniônico na forma hidroxila, são utilizados em série resultando na remoção de todos os eletrólitos:



Quando se deseja remover tanto a dureza como a alcalinidade, a água a ser tratada é dividida em dois fluxos: um passa através do trocador na forma hidrogênio e o outro percola um trocador na forma sódio. Os volumes passando através de cada trocador são regulados de tal maneira que a acidez livre formada em um deles é suficiente para neutralizar a alcalinidade do outro:



(b) Tratamento de efluentes

As aplicações da troca iônica nesta área são principalmente o tratamento de efluentes de indústrias químicas onde rejeitos tóxicos e radioativos estão envolvidos, e onde benefícios econômicos resultam da recuperação de metais, reagentes e água para reuso no processo.

A primeira aplicação em grande escala da troca iônica no tratamento de efluentes, foi na recuperação de água, amônia e cobre de rejeitos líquidos de fábricas de raiom. Métodos de troca iônica são empregados no tratamento de vários efluentes resultantes de processos de acabamento de metais como prateação e anodização, e também na remoção de metais e ânions potencialmente tóxicos em águas naturais de mina.

A água que circula em reatores nucleares é descontaminada de elementos radioativos e estáveis por troca iônica. Espécies com meia vida longa, tais como Cs-137 e Sr-90, podem ser adsorvidos por silicatos de alumínio, naturais ou sintéticos, que concentram esses isótopos em um volume relativamente pequeno.

(c) Refino de carboidratos

A troca iônica é aplicada principalmente na indústria do açúcar envolvendo processos de abrandamento, desmineralização e descoloração de extratos. Essas operações abaixam o conteúdo de impurezas iônicas no licor, melhorando a qualidade do produto. Resinas catiônicas e aniônicas fortes são usadas respectivamente na desmineralização e remoção de ânions orgânicos que causam a coloração indesejada dos açúcares.

(d) Processos de recuperação

Em importância, as aplicações da troca iônica em processos hidrometalúrgicos vem logo depois do tratamento de água. Para concentrações, o uso de resinas traz enorme vantagem, uma vez que permite a recuperação de íons em soluções muito diluídas, onde uma operação de precipitação ou evaporação seria dispendiosa.

Diversos metais como urânio, tório, terras raras, ouro, prata, cromo, cobre e zinco são recuperados e purificados comercialmente por troca iônica. Industrialmente a aplicação mais importante é a produção de concentrados de urânio, dado seu uso em reatores nucleares para a geração de energia elétrica. O urânio é extraído de minérios por lixiviação com ácido sulfúrico ou carbonato de sódio, para depois ser separado pela técnica de extração com solventes ou troca iônica, sendo essa última mais adequada e econômica para licores mais diluídos.

(e) Aplicações analíticas e cromatografia de troca iônica

A remoção de interferentes ou a concentração de íons para análise posterior, são as aplicações mais comuns em química analítica. Alguns exemplos são a concentração de terras raras em resina catiônica forte, remoção de Fe(III) como matriz interferente, na forma de cloro-complexo aniônico e a pré-concentração de elementos traços em prospecção e exploração geoquímica.

Misturas de íons em solução podem ser separados por cromatografia de troca iônica. Na maioria dos procedimentos os íons são adsorvidos em uma banda estreita no topo da coluna, para depois serem separados por diferentes técnicas de eluição. Íons com características químicas similares apresentam pouca diferença na afinidade de troca, sendo difícil a separação por técnicas comuns de eluição. Neste caso são usados agentes complexantes como eluentes para controlar a atividade dos vários íons em relação às fases resina e solução. Onde há grandes diferenças nas constantes de estabilidade dos complexos boas separações são possíveis.

O uso de agentes complexantes para a eluição de íons quimicamente similares, como os lantanídeos e elementos trans-urânicos é extremamente importante. Um dos grandes triunfos da química, em processos de separação, foi a aplicação da troca iônica na descoberta do elemento 101, o mendelévio.

(f) Processos farmacêuticos e biológicos

Comercialmente, nesta área, a aplicação mais importante é a recuperação de antibióticos como a estreptomicina e neomicina. O caldo de fermentação contendo o antibiótico impuro é tratado com uma resina catiônica poliacrílica, na qual o produto é sorvido com a exclusão de outras impurezas orgânicas. Alguns íons inorgânicos, que também são retidos pela resina, são depois eliminados num processo de desmineralização da solução eluída, usando uma resina catiônica de poliestireno que troca íons inorgânicos simples, mas exclui o antibiótico catiônico devido seu tamanho volumoso.

(g) Aplicações médicas

A principal função terapêutica da troca iônica é ajustar ou alterar o balanço de íons nos fluidos do corpo e no sangue. Em máquinas de diálise, no tratamento de doenças do rim, resinas mistas, na forma cálcio e sódio, são usadas para ajustar os altos níveis de potássio no sangue. Em pacientes hipertensos, uma dieta de sal pode ser mantida, se resinas catiônicas, na forma potássio ou hidrogênio, são administradas para absorver o excesso de sódio. Outro exemplo de aplicação da troca iônica nesta área, é o controle da acidez peptídica com o uso de resinas aniônicas fracas no tratamento de úlceras.

3.2. Algumas Propriedades Químicas do Urânio

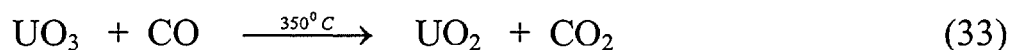
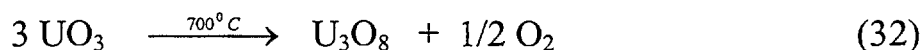
O urânio (massa atômica 238,03) foi descoberto por Klaprot, no mineral pitchblenda, em 1789. Até a descoberta da fissão nuclear por Hahn e Strassman

em 1939, o urânio tinha pouca importância comercial. Seus minérios eram usados restritamente como fonte de rádio e para colorir peças de vidro e porcelana¹⁹.

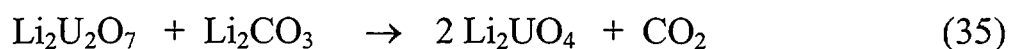
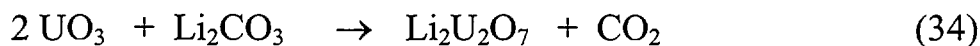
São conhecidos cerca de 155 minerais contendo urânio como um importante constituinte. Minerais primários são encontrados em veios magmáticos hidrotermais e em pegmatitos, formados durante os primeiros estágios de cristalização do magma e ricos em silicatos tais como feldspato e quartzo. Esses minerais incluem uraninita ($\text{UO}_2\text{-UO}_{2,67}$), pitchblenda (que é uma variedade de uraninita) e grande número de óxidos complexos nos quais o urânio aparece associado a lantanídeos, niobatos, tantalatos e titanatos²⁰.

A alta reatividade do urânio propicia sua combinação com muitos elementos para formar uma variedade de compostos, sendo mais importantes do ponto de vista da aplicação nuclear, os óxidos, uranatos e fluoretos.

Nos óxidos, os desvios da estequiometria, causados pela multiplicidade de estados de oxidação, são regras ao invés de exceção. Assim, por exemplo, a fase UO_2 estende-se desde UO_2 até $\text{UO}_{2,25}$. Os principais óxidos são o UO_2 , U_3O_8 e UO_3 . Este último é obtido por decomposição do nitrato de urânio ou do diuranato de amônio à 350°C . Os demais podem ser obtidos pelas reações¹⁹:



A fusão dos óxidos de urânio com carbonatos alcalinos ou alcalino-terrosos pode ser usada para preparar os uranatos, conforme exemplificado pelas reações abaixo:

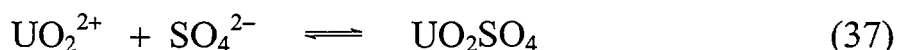




Dos fluoretos de urânio, o mais importante é o sólido volátil UF_6 devido seu uso na separação dos isótopos do urânio, por difusão gasosa, para produzir o combustível nuclear U-235. O UF_6 forma cristais incolores com ponto de fusão de 641°C e pressão de vapor de 115 mm à 25°C . O composto é obtido pela ação do fluor a 400°C sobre os fluoretos mais baixos de urânio¹⁹.

Em soluções aquosas o urânio é mais estável no estado de oxidação 6+ como íon uranilo, UO_2^{2+} , mas U^{4+} e, em menor extensão U^{3+} , podem também ocorrer em soluções aquosas¹⁷. Transitoriamente U^{5+} existe como íon UO_2^+ , mas é extremamente instável devido sua tendência ao desproporcionamento para os estados 4+ e 6+²⁰.

O uranilo combina com ligantes tais como Cl^- , NO_3^- , HPO_2^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} para formar complexos estáveis, sendo os dois últimos os mais importantes do ponto de vista da extração de urânio de sistemas aquosos. Estudos sistemáticos de complexos do UO_2^{2+} com diversos ânions são relatados por Ahrlund²¹, Day & Powers²². As reações de equilíbrio do uranilo com sulfato em meio ácido são mostradas abaixo:



Entre outros fatores, a temperatura, potencial de óxido redução, concentração do ligante e pH da solução afetam o equilíbrio de formação dos complexos e conseqüentemente a predominância de uma determinada espécie em relação às demais.

A Tabela 4 apresenta valores publicados, por Streat & Naden²³ das

Tabela 4 – Constantes de equilíbrio para os complexos sulfato de urânio²³

Referência	Método	Temp. °C	Fôrça Iônica	$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2SO_4$	$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2(SO_4)_2^{2-}$	$UO_2^{2+} + 3SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2(SO_4)_3^{4-}$
Ahrland, 1951	1	20	1	56	450	-
Idem	2	20	1	50	350	2500
Brown et al., 1954	3	25	0	1686	-	-
Day & Powers, 1954	4	10-24	2	76	710	-
Davies & Monk, 1957	1	25	0	910	10	-
Allen, 1958	4	25	1	34	200	0 – 125
Kraus & Nelson, 1959	5	?	0	530	16000	-
Banarjea, 1961	5	32	1	43	6000	-
Wallace, 1967	6	25	0	1390	16000	-
Majchrzak, 1973	5	?	0	8500	25000	2500

Metodos: 1-espectrofotometria; 2-potenciometria; 3-condutometria; 4-extração com solventes; 5-troca iônica
6-membrana de Donnan

constantes de estabilidade dos complexos urânio-sulfato desde a primeira constatação destas espécies feita por Ahrland em 1951. De um modo geral há muita dispersão entre os valores, sendo mais concordantes aqueles encontrados por Ahrland, Allen e Day & Powers.

Presume-se que as espécies urânio sorvidas por trocadores de soluções de carbonato sejam exclusivamente o complexo $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, mas no meio sulfato mais de uma espécie é sorvida. Embora algumas pesquisas já tenham indicado que abaixo de pH 2 o único complexo de sulfato de urânio presente na resina

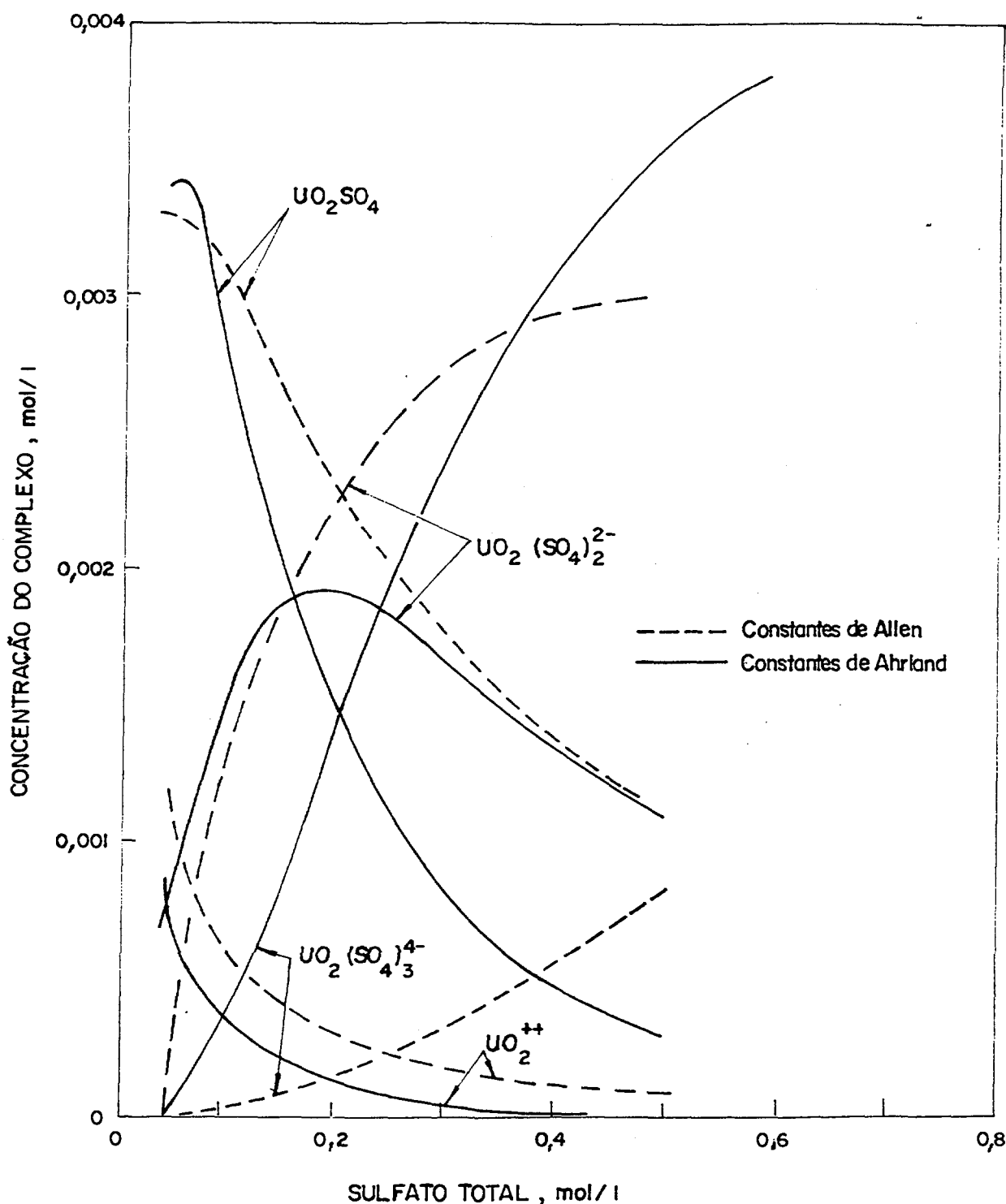


Figura 4 - Composição de soluções aquosas de sulfato de urânio; [U] total 0,005 mol/l ; H_2SO_4 0,02 mol/l

seja $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, alguns estudos de espectro da fase resina demonstraram que essa espécie não é a única no intervalo de pH 0,5-4,5²⁰. A Figura 4 mostra um diagrama de distribuição dos complexos, em função da concentração de sulfato, feito por Watson²⁴ que utilizou os valores das constantes obtidos por Ahrlund e

Allen. Nota-se claramente que para soluções 0,005 mol/l de sulfato de urânio, a distribuição do urânio, entre as espécies presentes, muda rapidamente com a concentração de sulfato. Watson observou que os resultados usando as constantes de Ahrland e Allen são muito próximos nas concentrações baixas de sulfato, mas desviam-se consideravelmente nas concentrações altas do ligante.

3.3. Algumas Propriedades Nucleares do Urânio

O urânio é um elemento radioativo ocorrendo na natureza numa mistura de três isótopos: U-238, U-235 e U-234. A abundância relativa desses isótopos e suas meias vidas são apresentadas na Tabela 5. Cada isótopo é o início de uma sucessão de nuclídeos, cada um dos quais se transformando espontaneamente, por desintegração radioativa, para o próximo nuclídeo da série, até resultar num elemento estável. Na série do U-238 são 16 nuclídeos intermediários e o Pb-206 como produto final. As transformações espontâneas envolvem a emissão de partículas alfa, beta e gama do núcleo. A taxa de desintegração é característica de cada isótopo e está relacionada com sua meia vida ($T_{1/2}$), que é o tempo requerido para que a metade dos núcleos de uma substância radioativa se desintegre para outra forma nuclear. A equação fundamental de desintegração de um nuclídeo é dada pela expressão:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (40)$$

onde N_t e N_0 são, respectivamente, o número de nuclídeos no tempo t e no tempo zero e λ a constante de desintegração. Essa constante representa fisicamente a probabilidade de desintegração de cada núcleo de um dado isótopo na unidade de tempo, sendo característica de cada espécie nuclear²⁶. Para $t = T_{1/2}$ a equação (40) fica reduzida a:

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}} \quad (41)$$

A unidade básica e oficial para a medida da atividade de radiação é o bequerel (Bq), que corresponde a uma desintegração por segundo. O número de desintegrações por segundo, de uma fonte radioativa é também frequentemente expresso em curies (Ci). Um curie corresponde a $3,70 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo, equivalente a taxa de desintegração de um grama de Ra-226. Quando os três isótopos de urânio estão presentes nas porcentagens mostradas na Tabela 5, 1 μg de urânio corresponde aproximadamente a 0,0244 Bq ou a 0,69 pCi de atividade.

Tabela 5 - Isótopos naturais do urânio²⁵

Isótopo	Abundância Natural (%)	Meia-Vida (anos)
U-238	99,2745	$4,468 \times 10^9$
U-235	0,7200	$7,037 \times 10^8$
U-234	0,0055	$2,454 \times 10^5$

CAPÍTULO 4

4. REVISÃO DA LITERATURA

No final dos anos quarenta, a Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos e alguns laboratórios sob contrato com esse órgão, concentraram esforços em pesquisas com o propósito de recuperar urânio de lixívias provenientes de minérios com baixo teor do metal. O problema consistia essencialmente em separar o urânio do licor, resultante da digestão do minério com ácido sulfúrico, contendo grande quantidade de ácido livre, Fe(II), Al(III), V(IV), Mg(II), Ca(II), Ti(IV) e Si(IV). Vários métodos de precipitação foram testados, mas nenhum deles propiciou um concentrado de urânio com pureza satisfatória. Nesta época acreditava-se que o urânio existia em solução como íon uranílo (UO_2^{2+}). Alguns laboratórios tentaram investigar o uso de resinas catiônicas mas não foram bem sucedidos, visto que o urânio era adsorvido junto com outros cátions pela resina²⁷.

No início de 1949, pesquisadores da Companhia Rohm & Haas descobriram que o urânio hexavalente existia como complexo aniônico em lixívias sulfúricas, e que resinas aniônicas, com grupos amônio quartenário, exibiam alta seletividade para essa espécie. Logo após esta descoberta o Instituto de Tecnologia de Massachusetts desenvolveu uma série de pesquisas para implementar e consolidar o processo com o uso exclusivo de resinas aniônicas²⁸.

A primeira instalação industrial para a recuperação de urânio, por troca iônica, começou a operar em 1952 no complexo metalúrgico, West Rand Consolidated Mines, na África do Sul, onde o elemento era aproveitado como sub-produto a partir de rejeitos minerais de ouro. Na montagem inicial, o processo era similar àquele usado no tratamento de águas, com a solução de

urânio passando através de colunas contendo leitos fixos de resina, até atingir um ponto de ruptura (“breakthrough”), isto é, até que uma concentração baixa especificada de urânio fosse alcançada na solução de descarga. O uso dessas unidades em série melhorou a extração do urânio da solução e aumentou a capacidade de trabalho da resina. Esta tecnologia foi logo utilizada em outras plantas de extração de urânio da África do Sul, estendendo-se também a outras instalações no Canadá, Austrália, Congo e Estados Unidos.

As colunas em leito fixo foram projetadas e construídas para tratar licores ácidos clarificados contendo entre 0,6 a 1,0 g/l de urânio. Algumas instalações mais antigas no Canadá ainda empregam esse tipo de coluna. O sistema compreende de três a quatro vasos cilíndricos, construídos em aço emborrachado, montados verticalmente e conectados por distribuidores tubulares com válvulas para a passagem das soluções. Duas ou três colunas são operadas em série para a sorção, enquanto que a terceira ou quarta é usada para a eluição. O diâmetro das colunas varia de 1,8 a 2,7 m com altura de 3,6 a 4,6 m, podendo conter entre 5,6 a 8,5 m³ de resina. As perdas de resina por atrito, em operações de leito fixo, são tipicamente próximas de 5% ao ano¹⁰.

Com o passar dos anos outras melhorias foram incorporadas ao processo, que resultaram no desenvolvimento de resinas especiais e técnicas inovadoras, como resina em polpa (RIP) e os sistemas contínuos de troca iônica (CIX), que permitem o tratamento de lixívias com alto teor de sólidos, diferente da operação em leito fixo que requer uma clarificação completa da solução, antes do seu tratamento, com o conseqüente aumento dos gastos operacionais. Adicionalmente os sistemas contínuos tem a vantagem de apresentar menor inventário de resina, de 2 a 20 vezes, em relação ao leito fixo.

No final da década de sessenta teve início uma série de programas de pesquisa e desenvolvimento de sistemas para operação contínua. As tecnologias que tiveram maior receptividade na indústria do urânio foram desenvolvidas simultaneamente nos Estados Unidos (Bureau of Mines), Canadá (A. Himsley) e

África do Sul (National Institute for Metallurgy - NIM)^{28, 29}.

Os sistemas conhecidos como NIMCIX e USBM-MCIX, baseiam-se no conceito de um contactor no qual o leito de resina é fluidizado por uma vazão ascendente da solução de alimentação. Placas com orifício dividem a coluna numa série de compartimentos; os orifícios constituem entre 1 a 5% da área de seção transversal da coluna. As taxas de percolação, entre 12 a 48 m/h, fluidiza a resina e produz um discreto leito em cada compartimento. O fluxo através dos orifícios evita que partículas de resina desçam para o compartimento inferior. Periodicamente a vazão de alimentação é momentaneamente interrompida, uma válvula de descarga é aberta e um incremento de resina é descarregado. Um arranjo similar de coluna pode também ser usado para a eluição. O efeito desse modelo de coluna é propiciar uma série de estágios de contatação, que por outro lado, somente poderiam ser obtidos por colunas ligadas em série. Os sistemas NIMCIX e USBM-MCIX podem ser operados com soluções contendo até 2% de sólidos. As perdas de resina devido ao atrito são em média de 3% ao ano^{10, 28}.

As colunas de Himsley usadas no Canada, África do Sul e Estados Unidos são também operadas com o leito fluidizado, entretanto possuem uma montagem tubular externa que induz um fluxo do licor de alimentação à polpa de resina, entre as seções, sem interromper o fluxo da solução. A resina carregada, após lavagem, é transferida para a coluna de eluição, deslocando um volume equivalente de resina, já submetida à eluição, que é bombeada para o topo da coluna de sorção. Esta última é multicompartimentada, sendo fluidizada por vazão ascendente, com um distribuidor localizado no centro de cada compartimento. A resina contida no compartimento inferior da coluna de adsorção é transportada, como uma polpa, para uma câmara, que mede um volume pré determinado de resina e retorna com o excesso para o compartimento inferior. Essa câmara ainda é usada para a retrolavagem da resina. A coluna de eluição é de multiestágios, sendo o eluente percolado de modo descendente^{28, 30}.

Outros sistemas de fluxo contínuo que merecem destaque são os contactores Porter e “Chem-Seps”. Este último foi adaptado do contactor CIX inventado por Higgins, o qual foi originalmente desenvolvido para a remoção de traços de elementos radioativos no Laboratório Nacional de Oak Ridge. O sistema consiste de um circuito vertical composto por três seções principais divididas por válvulas. Periodicamente as operações de sorção e eluição são interrompidas e a resina é hidraulicamente pulsada ao redor do circuito. Na seção de sorção a solução carga é percolada de modo descendente e o efluente é liberado na parte inferior do leito. Simultaneamente a solução de eluição percola a resina carregada, na parte inferior do circuito, saindo após a remoção do urânio. O contactor Porter incorpora uma série de tanques de adsorção em cascata. Um distribuidor de fluxo, colocado no fundo do tanque, propicia a fluidização do leito de resina e a transferência do sobrenadante para o próximo estágio. O movimento da resina é contracorrente em relação ao fluxo de alimentação e sua transferência de um tanque para outro é feita por ar comprimido. O sistema Porter de troca iônica pode ser integrado com diferentes tipos de unidades de eluição³¹.

Informações abundantes são encontradas na literatura, que tratam da separação do urânio de lixívia mineral por troca iônica, sendo algumas publicações imprecindíveis como guia de utilização da técnica^{10,23,27,31-35}. Especificamente sobre a remoção de urânio de águas e efluentes a literatura disponível é relativamente escassa, tendo em vista que para esse tipo de aplicação, a troca iônica é, via de regra, inviabilizada por fatores econômicos, se restringindo a estudos de laboratório e a montagens em escala piloto.

Presumivelmente um dos estudos mais importantes que trata da recuperação de urânio de águas de mina foi publicado por Ross & George em 1971³⁶. Os autores relatam ensaios em escala piloto no distrito de Ambrosia Lake, no Novo México, usando um sistema contínuo de troca iônica em contra corrente, desenvolvido pelo Bureau of Mines dos Estados Unidos. No local as

águas são levemente alcalinas e o urânio está presente como complexo carbonato, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Nas operações, aproximadamente 20.000 m^3 de águas de mina, contendo em média $8,5 \text{ mg/l}$ de urânio, foram percoladas em colunas de 36 cm de diâmetro, compostas de cinco ou seis compartimentos, possuindo cada um deles 122 cm de altura. As recuperações de urânio foram superiores a 98% , com valores de carga compreendidos entre $36,8$ a $57,6 \text{ g}$ de U_3O_8 por litro de resina, com vazão de alimentação de 95 litros por minuto. Na eluição foi usada solução de NaCl $1,1 \text{ mol/l}$ - NaHCO_3 $0,05 \text{ mol/l}$, com tempo de retenção de 224 minutos. Segundo os autores, comparado com as práticas de troca iônica existentes na época, o sistema contínuo adotado no distrito de Ambrosia Lake reduziu o inventário de resina em pelo menos 70% e diminuiu substancialmente os custos com equipamentos e operação.

Lucas *et al.*³⁷ investigaram o tratamento de água de mina, por troca iônica, contendo entre outros componentes urânio (10 mg/l), sulfato (435 mg/l), cloreto ($2,25 \text{ g/l}$) e cálcio (875 mg/l) com a água a pH $7,8$. O estudo foi conduzido numa planta piloto subterrânea, empregando uma coluna de $0,76 \text{ m}$ de diâmetro por $4,27 \text{ m}$ de comprimento, para o ciclo de sorção, com fluxo de alimentação de 68 l/min . Para permitir a carga do urânio a solução influente foi previamente tratada com carbonato de sódio para precipitar o cálcio. O urânio foi removido usando a resina aniônica Duolite A101D na forma cloreto. Após o tratamento, a água de mina apresentou concentração de urânio abaixo de 1 mg/l . A eluição foi feita com NaCl 1 mol/l .

Robertson & Rohrs³⁸ propuseram um método por troca iônica para dessalinizar grandes volumes de efluentes industriais, que tenham sido previamente tratados com cal, e apresentaram alto teor em sulfato de cálcio. O processo, em leito fluidizado, consiste de uma operação em multiestágios, com duas sequencias, sendo uma delas para a remoção dos cátions e a outra para os ânions. A novidade no processo, segundo os autores, é o uso de insumos baratos como ácido sulfúrico e cal, para a regeneração das resinas catiônica e aniônica.

Em ambos os casos é produzido um rejeito de sulfato de cálcio. Para avaliar o processo foi construída uma planta piloto, com capacidade para 24 m³/dia, que operou com sucesso durante 3 anos. Entre outros constituintes, a água de alimentação das colunas, composta tipicamente por 3000 mg/l de sólidos totais dissolvidos, 500 mg/l de cálcio, 100 mg/l de magnésio, 1200 mg/l de sulfato, 30 pCi/l de rádio e 1000 µg/l de urânio, foi drasticamente desalinizada, com as concentrações de rádio e urânio sendo reduzidas para valores abaixo de 1 pCi/l e 20 µg/l, respectivamente.

Subba Rao *et al.*³⁹ relatam estudos de laboratório com as resinas aniônicas Tulsion A-23 e A-35 para a recuperação de urânio, livre de contaminação de ferro, em efluentes oriundos de processo por troca iônica que recupera U-233 de varetas de tório irradiado. Esses efluentes apresentam de 0,03 a 0,170 g/l de urânio, 5 a 7 mol/l de HCl e ferro próximo de 0,1 g/l como principais constituintes. Os complexos aniônicos de cloreto férrico são retidos preferencialmente pela resina em relação aos de cloreto de urânio, causando assim baixa carga de urânio. A adição de ácido ascórbico elevou a carga de urânio de 7,2 para 14,9 g/l. Segundo os autores, na presença de 7% (m/v) do redutor, o ácido férrico é convertido a ferroso cuja razão de distribuição, com concentração de HCl abaixo de 7 mol/l, é negligenciável, quando comparada com a de urânio. A quantidade de ferro no efluente sem o ácido ascórbico era menor que 1%, ao passo que na presença desse redutor foi por volta de 97%.

Ayencar e colaboradores⁴⁰ estudaram a remoção de urânio de rejeitos líquidos gerados no condicionamento do fosfato de tributilo (TBP) que é reciclado em unidades de extração com solventes. O teor de urânio nestes rejeitos varia de 30 a 75 mg/l, o que inviabiliza sua disposição direta no ambiente por problemas radiológicos. Os estudos foram conduzidos em laboratório empregando os métodos de precipitação direta e troca iônica, com efluente apresentando 70 mg/l de urânio, 12,2 g/l de carbonato de sódio e 0,47 g/l de nitrato de sódio. A co-precipitação do urânio, a pH 10,5, usando hidróxido

de ferro e fosfato de cálcio, após suposta destruição dos complexos aniônicos com ácido nítrico, não foi eficiente, visto que no sobrenadante foi detectado 33 mg/l de urânio. Os autores argumentaram que a expulsão incompleta do dióxido de carbono, gerado durante a destruição do complexo, motivou a alta concentração de urânio no sobrenadante. Nos experimentos com troca iônica foram avaliadas seis resinas aniônicas, sendo uma delas selecionada para os testes dinâmicos. O ponto de ruptura, estabelecido em 1,5 mg/l, foi alcançado após a passagem de 4,5 litros (600 VsL) do efluente, demonstrando, segundo os autores, que a troca iônica é adequada para a solução do problema. Dos três eluentes estudados, ácido nítrico, nitrato de amônio e carbonato de amônio, este último demonstrou melhores resultados tanto em consumo do reagente como na taxa de remoção do urânio.

Em 1991, o Organismo de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) propôs como nível de contaminação máximo (NCM) para urânio em água de beber a concentração de 20 $\mu\text{g/l}$ (0,5 Bq/l), devido aos efeitos deletérios do elemento na saúde humana, associado com o cancer e doença dos rins. Com base em resultados de monitoração nacional, estimou-se que 1500 fontes de águas em comunidades do país apresentavam teor em urânio acima do NCM⁴¹.

O número elevado de mananciais contaminados e a falta de fontes alternativas em diversas localidades motivaram vários estudos, em escala piloto e de laboratório, visando a redução do teor de urânio a valores abaixo do NCM. Considerando que o urânio é encontrado em águas de superfície e subterrânea, esses estudos tem investigado uma variedade de métodos, incluindo coagulação convencional, tratamento com cal, osmose reversa e troca iônica. Esse último é o que tem recebido maior atenção e diversas unidades pilotos já foram construídas⁴².

Lee & Bondietti⁴³ relatam que os métodos de coagulação convencional e precipitação com cal, usados rotineiramente em estações municipais de tratamento de água, podem ser eficazes na remoção de urânio em condições

otimizadas. O método mais apropriado depende da composição química da água e das práticas de tratamento. Para águas duras com alta concentração de magnésio, o urânio pode ser removido por precipitação com cal a pH entre 10,6 e 11,4. Se a concentração de magnésio é baixa, um sal solúvel deste cátion deve ser adicionado durante o tratamento com cal. Para águas moles e de dureza moderada o urânio pode ser removido em pH otimizado e dosagem adequada de coagulantes. Mais de 85% do urânio de uma amostra de água de represa, contendo 83 $\mu\text{g/l}$ do elemento, foi removido por coagulação com 25 mg/l de sulfato de alumínio e sulfato férrico a pH 10. Com o método por troca iônica, a eficiência de remoção foi acima de 99%. Empregando uma coluna contendo 2,2 kg de resina poderiam ser tratados 1000 m^3 com ruptura menor que 1% no efluente. Em poços particulares, localizados em estratos uraníferos, os autores sugeriram o uso de pequenas colunas de troca iônica.

Hanson *et al.*⁴⁴ descreveram ensaios piloto, conduzidos em unidade móvel, combinando processo de troca iônica e clarificação química para tratamento de água de poço contaminada com urânio. Na montagem foram empregadas quatro colunas, contendo cada uma 224 litros de resina comercial. Três colunas foram operadas de modo convencional, com a vazão da solução carga em sentido ascendente; a quarta coluna operou com fluxo descendente da solução de alimentação. Durante o período de operação foram processados 15.000 m^3 de água, levemente alcalina, com teor médio em urânio de 300 $\mu\text{g/l}$. Até o ponto de ruptura foram percolados pelas colunas entre 12.000 a 20.000 volumes-leito, com concentração de urânio no efluente abaixo de 14 $\mu\text{g/l}$. Como eluente foi empregada solução de NaCl a 10% em peso. A unidade de clarificação consistia basicamente de um misturador e um filtro à vácuo rotatório. A unidade operou de modo contínuo por três meses. Os testes foram efetuados variando-se o pH de 6 a 10 e cloreto férrico de 15 a 40 mg/l . A pH 10, com 30 mg/l de cloreto férrico a remoção de urânio foi acima de 99%. O trabalho inclui ainda uma revisão dos procedimentos mais usados para a

remoção de urânio de água para consumo humano, estudos geohidrológicos sobre a origem do urânio na água, características de fluidização em contra corrente na coluna de troca iônica e os problemas associados com a disposição final do urânio eluído.

Jelinek & Sorg⁴⁵ relatam o projeto e operação de um sistema piloto completo, para a remoção de urânio de água de poços localizados em quatro escolas de Denver, Colorado. O circuito era composto essencialmente de dois pré-filtros, dois vasos ligados em série contendo cada um 85 litros de resina, um tanque para a estocagem do eluente e outro para as soluções resultantes da regeneração da resina. Na alimentação o teor de urânio variou de 40 a 110 $\mu\text{g/l}$. A taxa de remoção atingiu 99,8%. A extensão de cada ciclo de carga foi estimado em 60.000 VsL, com frequência de eluição a cada 180 dias. Devido as implicações ambientais, a questão mais significativa do projeto foi a escolha do local para a disposição final das soluções de regeneração da coluna contendo 16,5 mg/l de urânio. As alternativas incluíam o transporte e descarga numa estação próxima de tratamento de efluentes, transporte e disposição em instalação radioativa de outro estado, construção de uma bacia de rejeitos e transporte e tratamento em uma mina local de urânio. Foi selecionada a primeira alternativa com base em dados de custos e segurança.

Sorg⁴² desenvolveu estudos de laboratório e de campo, empregando resinas aniônicas em colunas para a remoção de urânio em água de beber. Nos ensaios de laboratório foram utilizados 55 ml de duas resinas diferentes, Dowex SPR-P e Dowex 21K, para o tratamento de água coletada do subsolo na Flórida, com a concentração de urânio variando de 175 a 300 μl , pH 7,4 a 7,7 e sulfato de 40 a 131 mg/l. Nos testes conduzidos com a resina Dowex SPR-P, os resultados mostraram remoção de urânio acima de 90%. A extensão das corridas variaram de 1400 a 7500 VsL devido a problemas de entupimento das colunas. Nos demais ensaios de laboratório, conduzidos com a resina Dowex 21K e usando um pré-filtro, foram percolados durante 60 dias, 17432 VsL de água,

com teor de urânio no efluente de $12 \mu\text{g/l}$, equivalente a taxa de remoção de 95%. A pesquisa de campo consistiu na instalação de 11 pequenos sistemas de troca iônica, com 708 ml de resina Ionac-A64, distribuídos por residências e escolas em 10 localidades no Colorado e Novo México. Cinco dos sistemas operaram de modo contínuo e os demais de forma intermitente. A concentração de urânio nas águas submetidas ao tratamento variou de 22 a $104 \mu\text{g/l}$ e sulfato de <5 a 408 mg/l . Somente três (fluxo contínuo) dos dez sistemas detectaram ruptura do urânio ao longo de dois anos de monitoração; os demais produziram água tratada, neste mesmo período, com teor de urânio abaixo de $1 \mu\text{g/l}$.

Utilizando um laboratório móvel, próximo a Houston, Texas, Zhang & Clifford⁴¹ estudaram a remoção de urânio, com resina aniônica, de água de poço abandonado, contendo $120 \mu\text{g/l}$ do elemento. O trocador exibiu enorme capacidade de carga para o complexo tricarbonato de urânio, devido a água estar praticamente isenta de sulfato. Após 16 meses sem regeneração e com a passagem de 302.000 VsL, a taxa de remoção do urânio ainda permanecia alta, próxima de 95%. Até pH 5,6 a eficiência de adsorção do urânio não foi afetada; entretanto com o pH em 4,3 a taxa de remoção foi reduzida em 50% e a corrida encurtada para 5000 VsL. O cloreto de sódio foi considerado um eluente adequado, e, dentro do intervalo de 0,5 a $4,0 \text{ mol/l}$, a solução mais concentrada foi mais eficiente.

No mesmo local Clifford & Zhang⁴⁶, conduziram estudo paralelo para a remoção simultânea de urânio e rádio, usando pequena porcentagem de resina aniônica num leito de resina catiônica. Em relação à ruptura de urânio e rádio, os experimentos com os dois trocadores bem misturados na coluna apresentaram melhores resultados que os leitos estratificados. Para as águas de alimentação contendo 25 pCi/l de rádio e $120 \mu\text{g/l}$ de urânio, num leito misto com 10% de resina aniônica, o efluente apresentou menos que 1 pCi/l de rádio e $20 \mu\text{g/l}$ de urânio, para um ciclo de carga de 500 VsL. Embora 10% de resina aniônica

tenha sido um valor adequado para a composição do leite, 2,5% possibilitou a remoção de 50% do urânio. Como eluente para o rádio, a solução de KCl demonstrou ser melhor que a de NaCl. Os autores argumentaram que a preferência da resina pelo potássio, decorre do fato de que esse cátion possui menor raio iônico hidratado. Por outro lado, o KCl tem a desvantagem de ser de 1,2 a 2 vezes mais caro que o NaCl.

Com o emprego de trocadores inorgânicos naturais, destaca-se o trabalho de Reddy & Cai ⁴⁷ que investigaram a sorção de urânio de soluções aquosas usando as zeolitas chabazita, clinoptilolita, erionita e mordenita. Os parâmetros estudados foram o pH e tempo de retenção. Os resultados mostraram que o U(VI) é fortemente sorvido pelas zeolitas entre pH 6 e 9. A carga de urânio é dependente do pH e do tipo de zeolita. Para $\text{pH} \geq 6$, a 25^o C, a remoção do urânio foi maior que 92%, com tempo de retenção de 10 minutos. No mesmo trabalho, os autores discutiram ainda o mecanismo de sorção do urânio.

CAPÍTULO 5

5. MATERIAIS E MÉTODOS**5.1. Montagem Laboratorial**

A Figura 5 mostra os arranjos esquemáticos dos sistemas de troca iônica empregados nos experimentos laboratoriais de carga de resinas. Nas duas montagens foram usadas colunas de vidro com 50 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro, com placa porosa em sua base para a retenção do leito de resina. A estocagem da solução de alimentação foi feita em tanque de fibra de vidro com capacidade para 800 litros. Operou-se de modo ascendente, mantendo-se o fluxo entre o tanque e as colunas, por uma bomba do tipo dosadora com vazão ajustável.

Na montagem (A) um módulo distribuidor permitiu que a mesma solução carga alimentasse até quatro colunas; essa montagem foi usada para os testes preliminares, estudo do efeito do pH e capacidade de carga dos trocadores. Em (B) representa-se o arranjo utilizado para o estudo da influência do tempo de retenção, com as colunas ligadas em série por válvulas de saída tripla para facilitar a amostragem do efluente. Nos experimentos de sorção utilizou-se um volume leito de 40 ml de resina. A remoção das espécies carregadas, durante essa fase do estudo, foi feita com solução de NaCl 1,5 mol/l – HCl 0,1mol/l. Para os estudos de eluição e lavagem foram utilizadas colunas de vidro com 40 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro, contendo 20 ml de resina. A solução eluente ou água de lavagem foi colocada em funil de vidro, acoplado ao topo da coluna, para manter constante a vazão do líquido.

Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (15-20 °C).

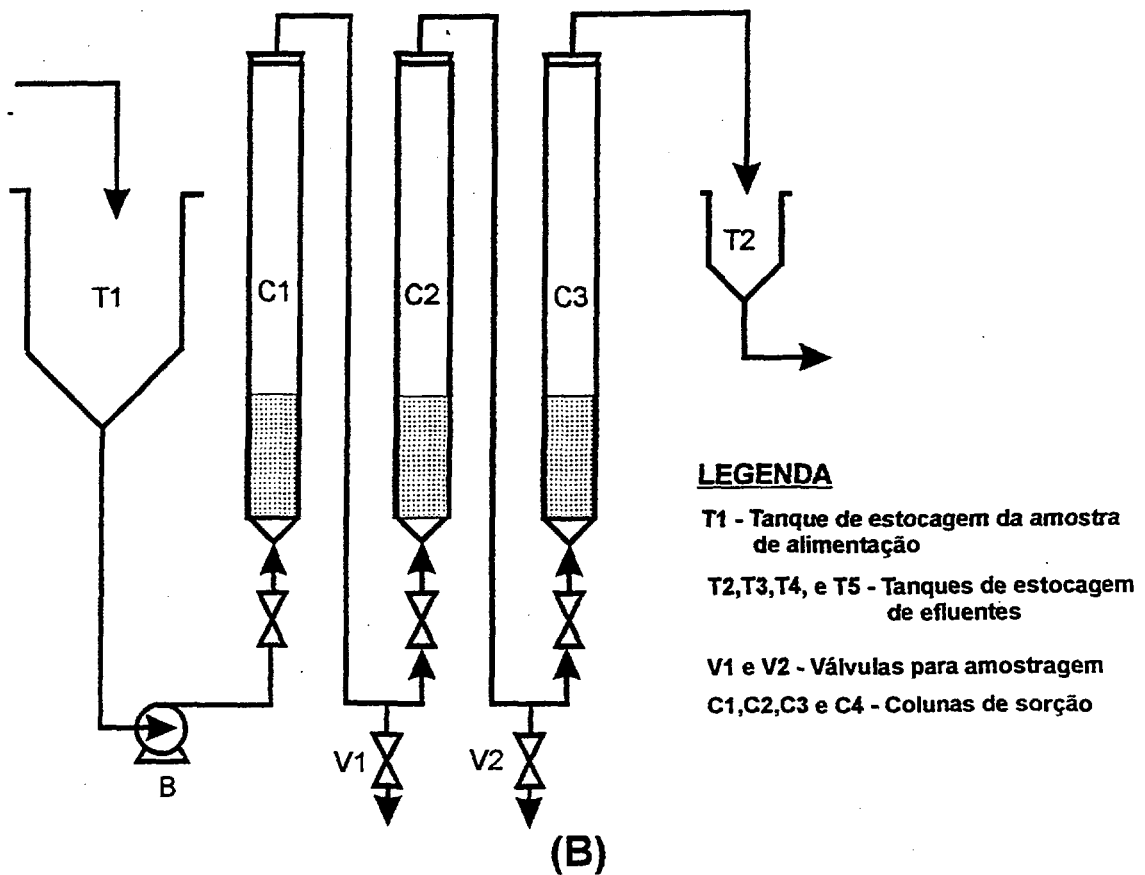
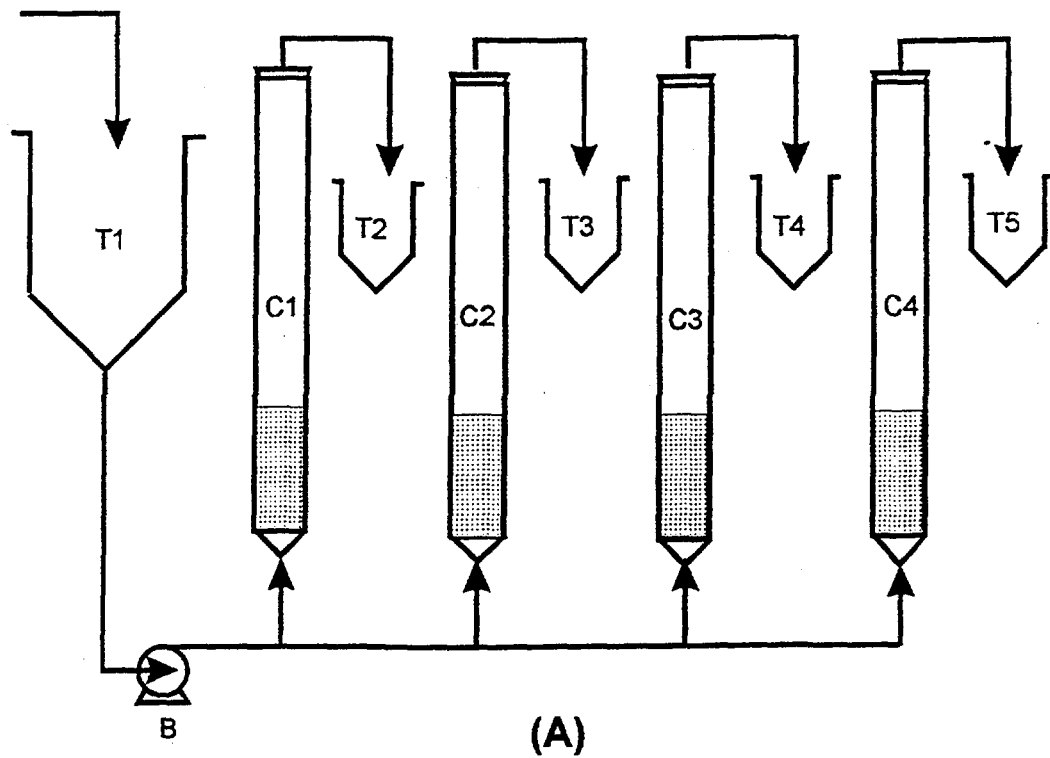


Figura 5 - Diagramas de montagem laboratorial, para experimentos em leito de resina com divisor de fluxo de alimentação (A) e com colunas ligadas em série (B)

5.2. Resinas Utilizadas

O critério de escolha dos trocadores baseou-se na disponibilidade de fornecedores nacionais, diversificação do tipo de estrutura e força básica do grupo funcional. A Tabela 6 mostra as resinas aniônicas utilizadas e suas principais propriedades. Todas as resinas são de estrutura poliestireno-divinilbenzeno; exceto a Lewatit M500, as demais são de aplicação industrial. Os valores de capacidade total são fornecidos pelo fabricante.

Os trocadores foram usados na forma cloreto. O condicionamento em coluna, com tempo de retenção de 5 minutos, envolveu a passagem inicial de 5 VsL de solução de NaOH 1mol/l, seguindo-se a lavagem com água até pH neutro. Depois percolou-se 6 VsL de solução de HCl 1mol/l e finalmente água para eliminar o excesso de acidez.

5.3. Análises de Urânio

As determinações de urânio nas amostras de alimentação e nos efluentes das colunas foram feitas pelos métodos espectrofotométricos com dibenzoilmetano (DBM)⁴⁸ e com arsenazo III⁴⁹, sendo este último empregado para os efluentes com teores abaixo de 1 mg/l de urânio dada sua maior sensibilidade. Um espectrofotômetro Varian, modelo 634 de duplo feixe foi usado para as medidas de absorção. As soluções padrão de urânio foram obtidas a partir do óxido U₃O₈, de pureza espectrográfica da Jonhson Matthey, ref. N^o 765.

No método por DBM faz-se a extração do urânio com acetato de etila, em meio nitrato de alumínio, como agente salino, usando tubos de extração de 50 ml. O extrato orgânico é adicionado ao reagente colorimétrico composto pelo DBM e piridina como solvente. A leitura espectrofotométrica, do complexo amarelo-alaranjado formado, é feita em 410 nm. No procedimento com

Tabela 6 - Resinas aniônicas usadas e principais propriedades

Nome Comercial	Tipo	Grupo Funcional	pH de Trabalho	Forma Iônica	Capacidade Total de Troca (meq/mL)	Distribuição Granulométrica (mm) (US Mesh)
Fabricante						
Amberjet 4200	Gel	Amina Quarternária	0-14	Cloreto	1,3	0,40 - 0,84
Rohm & Haas	100% de grupos fortes					40 - 20
Ira 93	Macrorreticular	Amina terceária e quarternária	0-7	Base livre	1,2	0,30 - 0,84
Rohm & Haas	30% de grupos fortes					50 - 20
Lewatit M500	Gel	Amina Quarternária	0-14	Cloreto	1,6	0,30 - 0,40
Bayer	100% de grupos fortes					50 - 40
Lewatit M600	Gel	Amina Quarternária	0-7	Cloreto	1,4	0,32 - 1,25
Bayer	100% de grupos fortes					45 - 16
Lewatit M504	Gel	Amina Quarternária	0-14	Cloreto	1,2	0,32 - 1,25
Bayer	100% de grupos fortes					45 - 16
Lewatit MP64	Macrorreticular	Amina terceária e quarternária	0-7	Base livre	1,4	0,32 - 1,25
Bayer	30% de grupos fortes					45 - 16
Lewatit MP62	Macrorreticular	Amina Terceária	0-7	Base livre	1,7	0,32 - 1,25
Bayer	100% de grupos fracos					45 - 16
Lewatit S4428	Macrorreticular	Amina terceária e quarternária	0-7	Base livre	1,4	0,40 - 1,25
Bayer	30% de grupos fortes					45 - 16

arsenazo III, o urânio é separado das impurezas por extração com fosfato de tributila (TBP) de uma solução salina composta por nitrato de alumínio, etileno diamino tetracético (EDTA) e ácido tartárico, usando funil de extração de 60 ml. Segue-se uma reextração do urânio com solução de arsenazo III, em tampão a pH 3, contendo fluoreto de sódio. Forma-se um complexo estável de cor vermelho-violeta, cuja absorção é medida em 650 nm.

O urânio nos eluatos foi determinado por espectrometria de emissão atômica por plasma de indução acoplada (EEAPIA). Utilizou-se um espectrômetro Jarrell-Ash, modelo 975 de determinação simultânea. Nesta técnica a amostra é aspirada por um nebulizador e o aerossol formado é transportado para um plasma de argônio de indução, onde os elementos são excitados após atomização. A intensidade de emissão das linhas características, difratada por uma rede, é integralizada em canais fixos e convertida diretamente em concentração através de um computador.

5.4. Outras Análises

O sulfato foi determinado por método espectrofotométrico. Na determinação o ânion é precipitado com cloreto de bário, em meio de um reagente suspensor composto por glicerina, ácido clorídrico, água, álcool isopropílico e cloreto de sódio. A absorvância da suspensão de sulfato de bário é medida espectrofotometricamente em 420 nm e a concentração de sulfato é determinada por comparação com uma curva analítica. Para teores acima de 10 g/l utilizou-se o método gravimétrico.

As determinações de rádio e chumbo foram feitas, respectivamente, por contagem alfa e beta, em um contador proporcional. O rádio é coprecipitado como $Ba(Ra)SO_4$ e o chumbo como $PbCrO_4$.

O tório foi determinado por espectrofotometria com arsenazo III. O procedimento envolve a extração do cátion com tri-n-octilfosfinóxido (TOPO),

reextração com ácido oxálico, reação com o reagente colorimétrico e medida espectrofotométrica em 665 nm.

Ferro e outros elementos nas águas de alimentação foram determinados por EEAPIA. Na caracterização do concentrado de urânio foram empregados os seguintes métodos: volumetria com dicromato (U); volumetria com cloreto de mercúrio (Cl), EEAPIA (Fe, Al, Ca, Mg, Mo, Mn e Zr); espectrofotometria de absorção atômica (Na e K); volumetria pelo método de Kobe (CO_3^{2-}); potenciometria com eletrodo seletivo a fluoreto e espectrofotometria de absorção molecular com molibdato (PO_4^{3-} e SiO_2).

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Local de Amostragem e Caracterização da Água de Alimentação

As amostras foram coletadas na cava da mina, para onde convergem as águas de surgência e de drenagens provenientes das infiltrações e percolação pluvial do interior da mina e do bota-fora 4. Na coleta foram empregadas bombonas de plástico de 60 l, para abastecer o tanque de alimentação. O local de amostragem, mostrado na Figura 6, é bastante representativo, pois estima-se que 80% do volume das águas convergem para a cava da mina, de onde é bombeado para a estação de tratamento. A Tabela 7 apresenta as análises químicas e radiométricas de uma amostra típica de água coletada na cava da mina. É evidente que, no decorrer do trabalho experimental, as concentrações das espécies variaram em função dos períodos de estiagem e de precipitação pluvial. Os teores de urânio ficaram compreendidos entre 6 à 12 mg/l.

Tabela 7 - Caracterização de amostra típica de água de alimentação

Unidades não indicadas, estão expressas em mg/l, exceto pH

U	10	Mn	30
Fe	190	Zn	15
SO ₄	1300	Th	0,82
pH	2,6	Ti	< 0,02
E _H	0,678 V	Si	18
F	48	Zr	0,12
Ca	51	PO ₄	< 0,03
Al	90	Mg	3,6
Mo	< 0,1	Ra-226	3,45 Bq/l
V	< 0,05	Ra-228	< 0,08 Bq/l
Sólidos Susp.	3,6	Pb-210	3,08 Bq/l

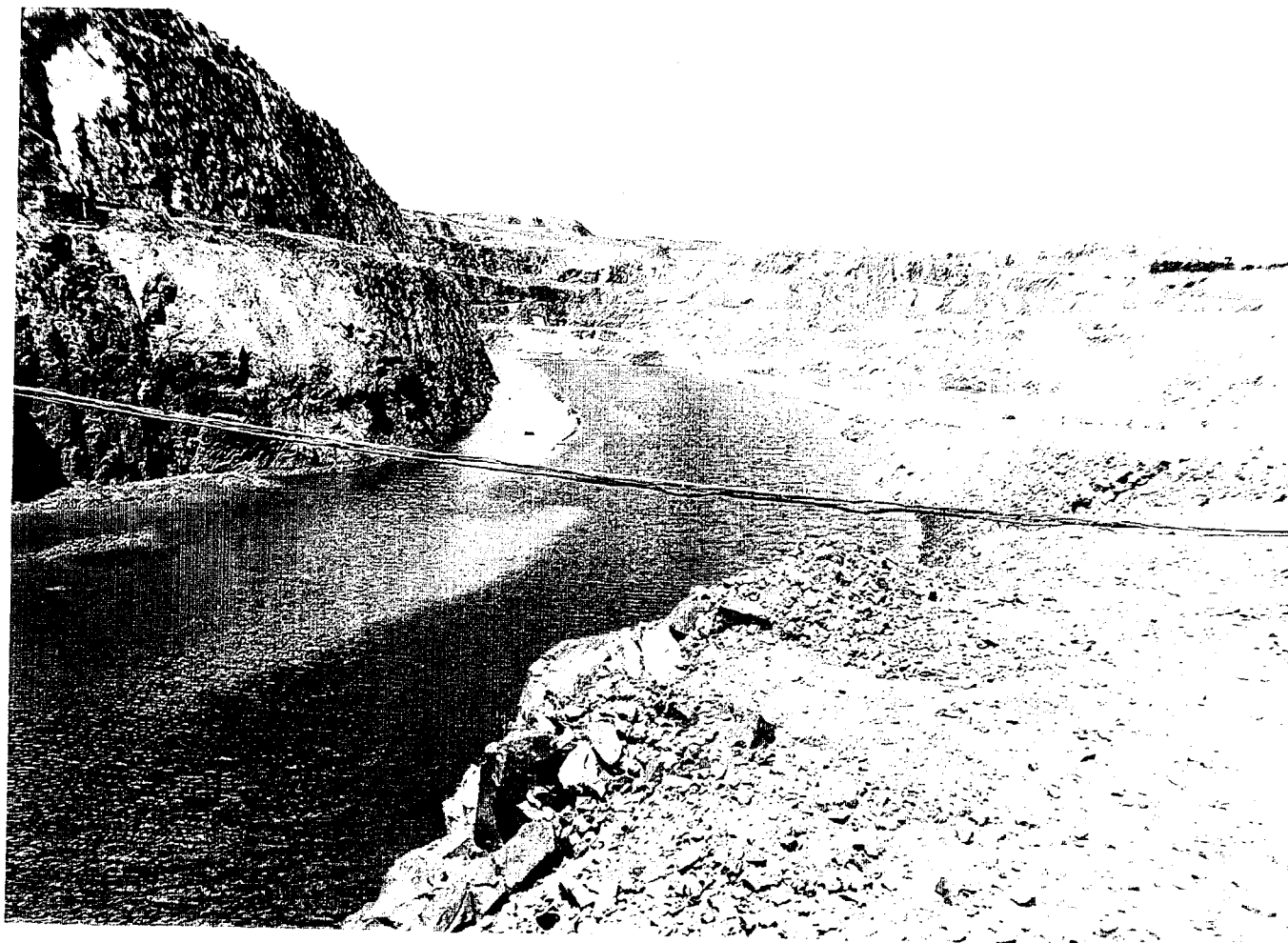


Figura 6 – Local de amostragem de água com vista parcial da cava da mina do CIPC

6.2. Sorção com Água sem Tratamento. A Influência do Ferro e sua Remoção com Cal Hidratada.

Em soluções ácidas os íons que podem competir com o urânio na carga da resina são o SO_4^{2-} , HSO_4^- e o ferro cuja sorção é motivada pela formação de complexos aniônicos do tipo $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_n]^{(3-2n)}$. A extensão de sorção desses ânions na resina vai depender de suas concentrações em solução relativa a outros íons, pH e do grau de afinidade da resina pelo ânion¹⁰. Íons vanádio e molibdênio também podem ser sorvidos como complexos aniônicos, mas no caso das águas do CIPC, suas concentrações estão abaixo de 0,1 ppm. O teor de fluoreto é relevante, se considerado como ânion livre não complexado, podendo assim ser retido pela resina.

Nos processos de recuperação em lixívias sulfúricas, os complexos férricos são deslocados pelos de urânio, e numa operação contínua, alçam um valor de equilíbrio cuja proporção depende da preferência relativa da resina para os vários complexos e das concentrações iônicas de ferro e urânio em solução. Comumente apenas uma pequena porcentagem da capacidade operacional da resina é ocupada pelo ferro quando o tempo é suficiente para se atingir o equilíbrio. Em operações na África do Sul, onde a razão molar entre Fe^{3+} e UO_2^{2+} pode atingir valores tão altos como 50, até 10% da capacidade da resina pode ser ocupada pelo ferro, com 40% ocupada pelo urânio e 50% por sulfato e bissulfato¹⁰.

Neste estudo a retenção do ferro na resina foi demonstrada num experimento preliminar percolando-se diretamente a amostra, com pH 2,6, até o ponto de saturação em urânio, com tempo de retenção relativamente longo (4,2 min), suficiente para atingir o equilíbrio das espécies envolvidas. Foram passados pela coluna 2930 VsL (117 l) da amostra com 210 h de operação. Os resultados apresentados na Tabela 8, mostram que a alta concentração de ferro na solução de alimentação inviabiliza a recuperação do urânio como um produto

comercial, pois acarretaria num concentrado fora das especificações. A razão molar Fe/U é próxima de 80, com apenas 14,5% da capacidade da resina sendo ocupada pelo urânio, 35,2% com ferro, 0,18% com fluoreto e o restante pelo sulfato. A reduzida carga do fluoreto é explicada pelo fato de que o ânion está complexando em solução algumas espécies catiônicas, além de ter menor afinidade pela resina que o sulfato e os complexos de urânio e ferro.

Tabela 8 - Sorção de urânio e principais competidores com água sem tratamento, usando resina Ira 93, a pH 2,6

Componente	Concentração na água de alimentação (mg/l)	Carga operacional (g/l)
U	10,2	14,7
Fe	190	35,8
SO ₄	1300	50,8
F	48	0,18

O potencial redox (E_H) da água, mostrado na Tabela 7, é indicativo da presença de íons ferro como Fe(III), podendo assim ser precipitado a partir de pH 3, de acordo com o diagrama apresentado na Figura 7. Curvas de precipitação obtidas com cal, Ca(OH)₂, confirmam que no intervalo de pH entre 3 e 4 o ferro é precipitado e o urânio permanece em solução, conforme mostram as Figuras 8 e 9. Em um dos ensaios de precipitação a pH 3,5, cada litro da amostra tratada contendo 9,8 mg/l de urânio, resultou em 0,263 g de precipitado, contendo apenas 0,026% do elemento, demonstrando assim que praticamente o urânio permanece em solução. Constatada a eficiência de remoção do ferro, o tratamento da água para os experimentos subsequentes consistiu em adicionar a polpa de cal (200 g/l) no tanque de alimentação, estabelecendo-se o pH de trabalho na faixa de 3,3 a 3,8. O tempo de decantação de 24 h, sem usar flocculante, foi suficiente para obter uma solução bem

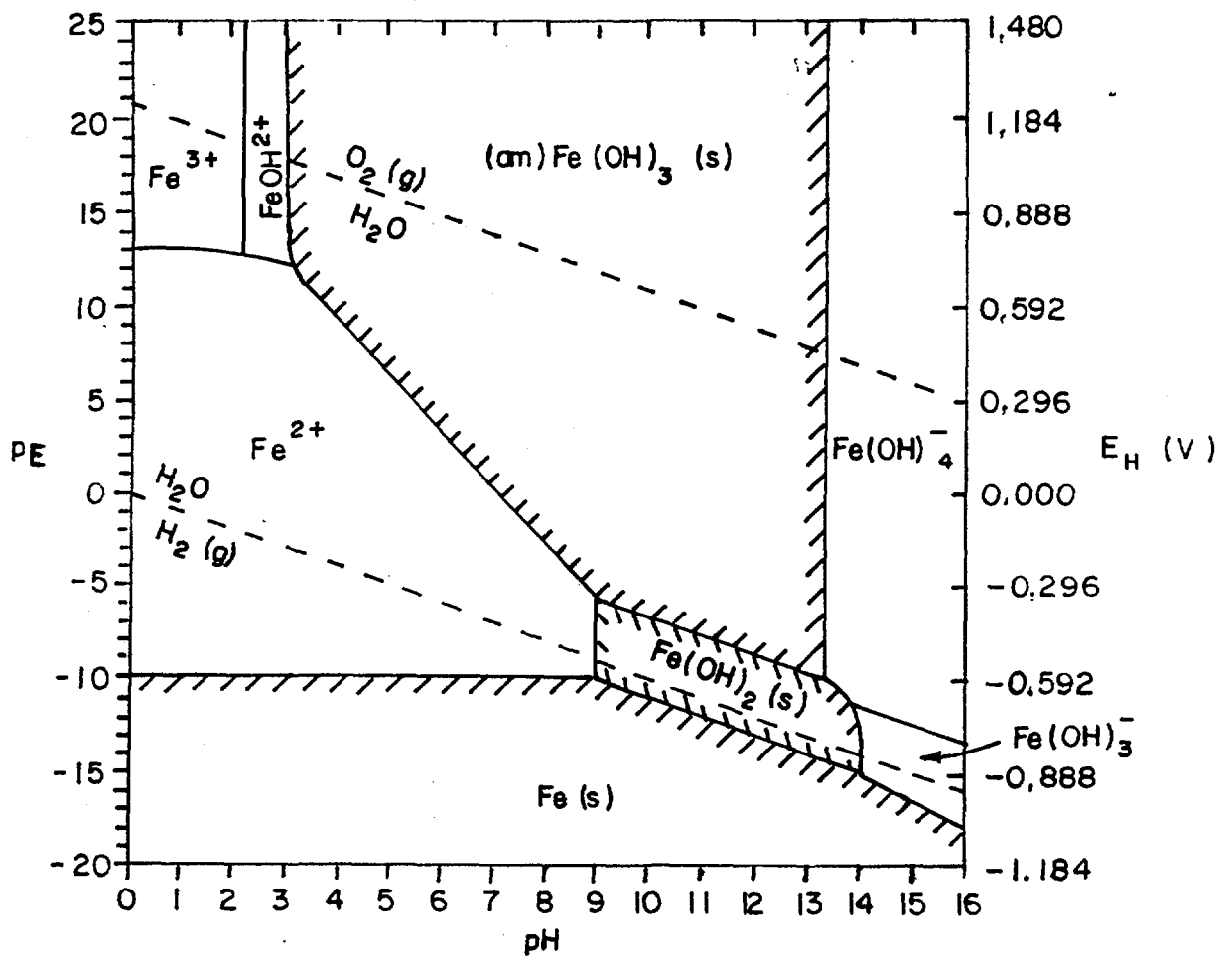


Figura 7 - Diagrama pE-pH do ferro em água; $[Fe]_T = 10^{-5} \text{ mol/l}$ ⁵⁰

clarificada, com teores de ferro entre 0,5 a 2 mg/l (remoção acima de 98%), mantendo-se praticamente inalterada a concentração do urânio.

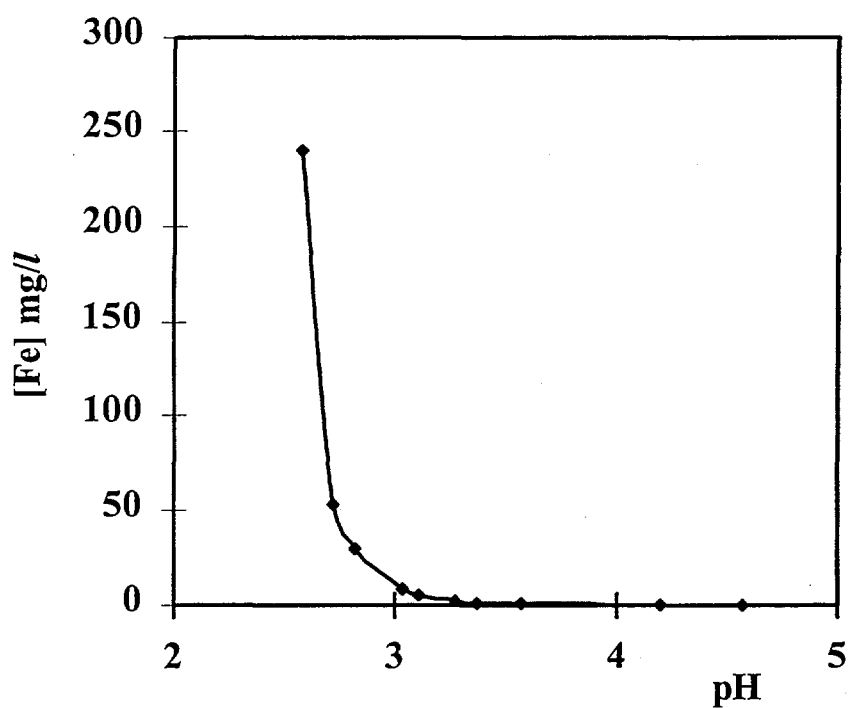


Figura 8 - Curva de precipitação de ferro com cal hidratada

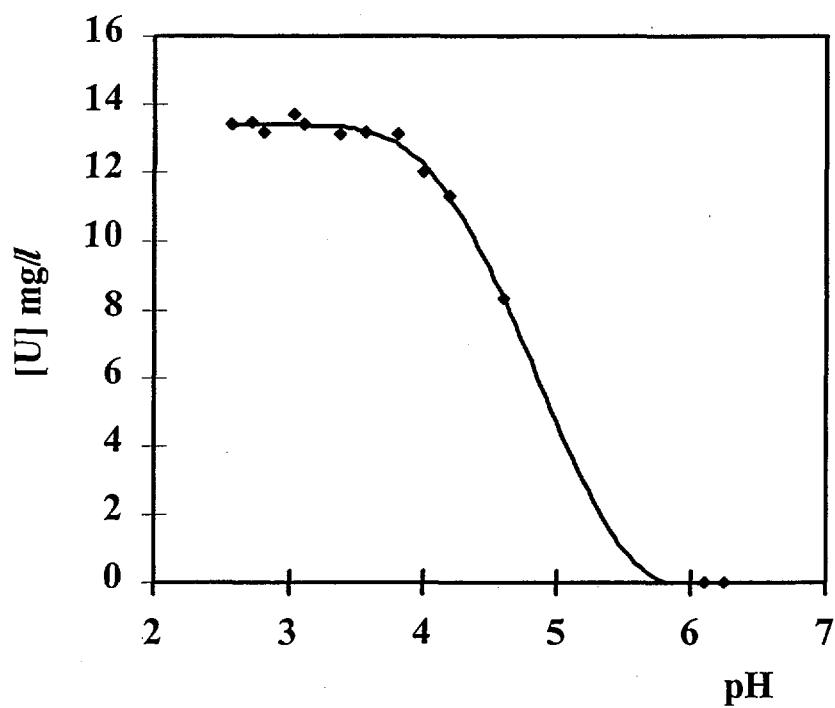


Figura 9 - Curva de precipitação de urânio com cal hidratada

6.3. Capacidade Operacional das Resinas e a Influência do Sulfato

As resinas disponíveis foram avaliadas em relação à capacidade operacional, percolando-se a amostra tratada até o ponto de saturação em urânio. Considerando que o volume de 800 l do tanque de estocagem seria insuficiente para alimentar com a mesma amostra todos os trocadores, foram realizadas três corridas com amostras de água diferentes, usando a resina Ira 93, como referência em cada corrida. A Tabela 9 apresenta dados e resultados mais importantes das corridas, correspondentes a cada solução de alimentação. O tempo de saturação da coluna (TSC), e conseqüentemente os VsL percolados, são dependentes do tipo de resina e da concentração de urânio na alimentação.

Os melhores resultados de carga foram obtidos com as resinas Lewatit M500 e Ira 93, sendo essa última selecionada para os experimentos subsequentes, pelo fato da resina M500 ter sido fornecida, inadvertidamente, com granulometria média abaixo do valor recomendado para uma operação industrial. Além da carga, uma vantagem adicional da Ira 93, é o fato desse trocador ser do tipo macrorreticular, sendo mais resistente mecanicamente, quando comparado com o tipo gel numa operação contínua em leito fluidizado.

Depois da Ira 93, tiveram desempenho equivalentes as resinas Amberjet 4200, Lewatit M600 e MP64. Os resultados mostram que não há uma dependência marcante da carga do trocador em função da força básica do seu grupo funcional e mesmo do tipo de estrutura, seja do tipo gel ou macrorreticular. Assim, para a adsorção do urânio como sulfato complexo, levando-se em conta o tamanho do ânion, a capacidade da resina parece ser mais dependente do tipo de arranjo estrutural entre a matriz de poliestireno-DVB e os grupos funcionais.

Com a diminuição drástica do teor de ferro na solução influente, a carga de urânio aumentou em 91% e a de sulfato 61%, quando comparadas para a resina Ira 93, na amostra de água com maior concentração de urânio. A carga de

Tabela 9 - Capacidade operacional das resinas

Resina	Alimentação (mg/l)				Carga Operacional (g/l)			VsL	TSC ⁽¹⁾
	U	Fe	SO ₄	pH	U	Fe	SO ₄	Percolados	(Dias)
Ira 93					28,1	0,20	82,0	3864	11,0
Lewatit M 500	9,8	0,80	1380	3,5	31,4	0,15	103	3425	9,5
Amberjet 4200					21,9	0,12	90,8	4895	13,6
Ira 93					28,8	0,33	69,4	5080	14,1
Lewatit MP 64	9,5	1,7	1370	3,4	23,6	0,44	73,1	4315	12,0
Lewatit M 600					23,7	0,24	93,0	4140	11,5
Lewatit M 504					15,4	0,16	82,8	2490	6,9
Ira 93					26,6	1,12	73,0	7136	19,8
Lewatit S4428	6,4	2,2	1160	3,3	14,6	0,93	97,5	4779	13,3
Lewatit MP 62					11,9	0,59	60,3	4060	11,3

(1) TSC: Tempo de saturação da coluna

28,1 g/l de urânio e 82,0 g/l de sulfato corresponde à sorção de 0,24 eq/l do complexo $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ e de 1 eq/l de SO_4^{2-} , estando a soma desses valores bem próxima da capacidade total de troca da resina.

Sendo fortemente sorvido pela resina, o sulfato compete com o urânio, diminuindo a carga deste, e conseqüentemente o tempo de corrida. A influência do sulfato é bem exemplificada por Zhang e Clifford⁴¹ que relatam o uso de um programa que prediz a influência do ânion na duração da corrida, com concentrações variáveis de urânio. Nesta simulação o sulfato substitue o cloreto em águas subterrâneas isentas de sulfato. Para uma água contendo 122 µg/l de urânio, se a concentração de sulfato aumenta de zero para 1,32 meq/l (64 mg/l), a extensão da corrida diminui de 340.000 para 135.000 VsL, um decréscimo de 60,3%. Esta redução com mais alta concentração de sulfato é atribuída ao fato de que, comparado com o cloreto, o sulfato tem maior afinidade pela resina aniônica.

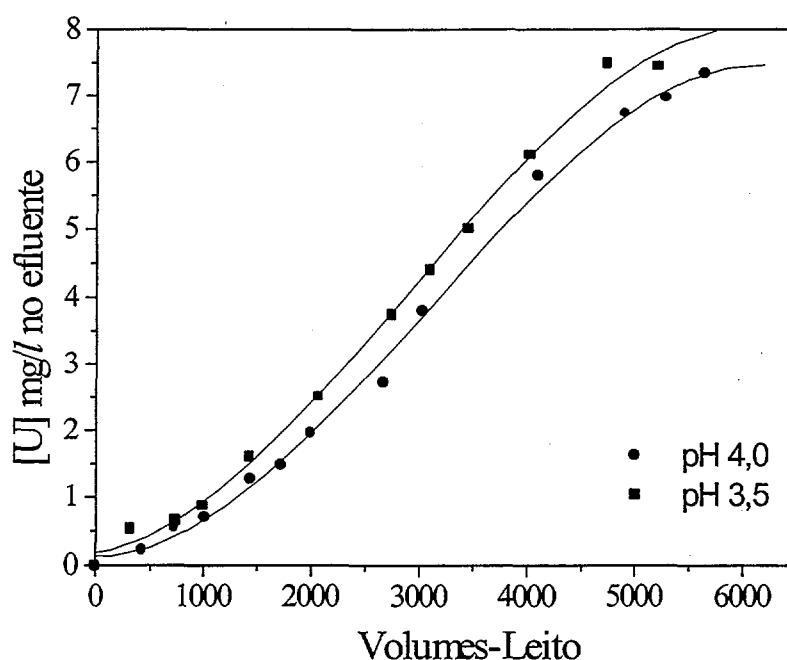
6.4. Efeito do pH na Sorção do Urânio

O pH interfere no equilíbrio das concentrações dos íons sulfato, bissulfato e nos complexos de urânio com sulfato. Vários estudos tem mostrado que a espécie predominante sorvida pela resina é o complexo $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ no intervalo usual de concentração de soluções e na faixa de pH entre 1,5 e 2,0^{51,52}. As reações de equilíbrio favorecem a formação de complexo tetravalente por um fator de 7 a 1 sobre o complexo divalente e cerca de 50 a 1 sobre o complexo neutro. Entre sulfato e bissulfato a resina tem maior afinidade por esse último ânion. Por essa razão é desejável aumentar o pH da solução de alimentação para melhorar a carga do urânio.

Como já mencionado, para que não ocorra contaminação apreciável de ferro e nem perda de urânio, o intervalo de pH estabelecido neste processo para a água de alimentação situa-se entre 3,3 e 3,8. Mesmo considerando estreita a

Tabela 10 - Carga de urânio e sulfato em função do pH

Alimentação			Carga operacional	
pH	U (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	U (g/l)	SO ₄ (g/l)
3,5	8,8	1390	29,2	76,0
4,0	7,9	1360	29,8	76,0

**Figura 10 - Efeito do pH na sorção do urânio**

variação de acidez do intervalo, e supostamente pouco significativa, estudou-se a influência do pH na carga da resina, para os valores de 3,5 e 4,0. Estendeu-se o pH além do intervalo de trabalho para detectar melhor eventuais alterações em função deste parâmetro. Os resultados de carga apresentados na Tabela 10 e as curvas de sorção mostradas na Figura 10, indicam que a variação de acidez, na faixa de pH estabelecida pelo processo, é pouco significativa no comportamento de carga da resina. Entretanto, ressalta-se, que a solução a pH 4,0, com concentração de urânio inferior à de pH 3,5, propiciou carga um pouco maior do elemento.

6.5. Efeito do Tempo de Retenção na Sorção do Urânio

Um dos principais fatores que influenciam na sorção é o tempo de retenção. O tempo de retenção ótimo é o tempo mínimo necessário a uma eluição ou sorção completa do elemento de interesse.

Neste estudo verificou-se a influência do tempo de retenção na sorção do urânio, com 1,0; 1,5; e 2,0 min, operando-se com fluxo ascendente da amostra, em circuito composto de três estágios, com as colunas ligadas em série, conforme montagem representada na Figura 5 (B). O ponto de ruptura escolhido foi próximo de 1 mg/l (24 Bq/l), sendo que esse valor, considerando as características da água e o sistema de três estágios, demonstrou ser satisfatório para o nível de descontaminação em urânio pretendido neste trabalho. O limite recomendado para lançamento não deve ultrapassar 1 Bq/l, entretanto se a ruptura fosse estabelecida nesse valor, o processo seria inviabilizado por uma carga reduzida de urânio, ou então, pela necessidade de um grande número de estágios.

A operação consistiu em utilizar quatro colunas, sendo três delas no circuito e uma fora dele para substituir a que fôsse retirada para eluição. Com as três colunas ligadas em série, quando a terceira atingia a ruptura, a primeira era removida, a alimentação passava para a segunda, e a coluna que estava fora passava a ser a última do circuito. A Tabela 11 sumariza os dados e resultados das três corridas e a Figura 11 apresenta as curvas de sorção nos tempos de retenção estudados.

Para o tempo de 2 min a carga de urânio foi próxima do valor de saturação, comparando o valor da Tabela 11 com resultados anteriores obtidos de vazões menores. Constatou-se que, quando na terceira coluna se detectava a ruptura, a concentração de urânio na solução efluente da primeira coluna era de 70% do valor de alimentação para o tempo de 1,0 min e de 93% para 2,0 e 1,5

Tabela 11 - Ruptura e carga de urânio com variação do tempo de retenção

Tempo de retenção (min)	Fluxo Equivalente $m^3/h/m^3$ resina	Alimentação U (mg/l)	Ruptura 3ª Coluna		Carga (Saturação) 1ª Coluna		
			VsL	T _R (h)	VsL	T _S (h)	U (g/l)
2,0	30	9,5	2431	67,2	8629	204	28,4
1,5	40	9,2	2351	60,0	8473	197	25,8
1,0	60	12,0	1538	20,9	5225	89	21,9

T_R e T_S - Tempo decorrido para atingir a ruptura e saturação da coluna, respectivamente.

min, demonstrando assim, que tempos de retenção compreendidos entre esses dois últimos valores são adequados operacionalmente para o sistema em três estágios. A vazão equivalente ao tempo de 1,0 minuto é elevada considerando ainda a carga mais reduzida de urânio, mesmo para uma concentração maior do elemento na alimentação.

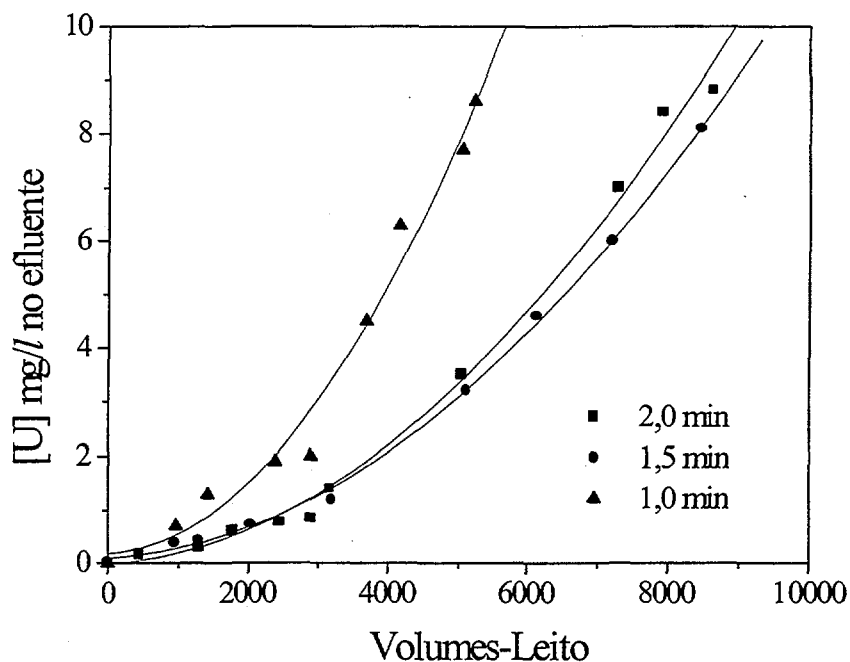


Figura 11 - Efeito do tempo de retenção na sorção de urânio

6.6. Redução do Teor de Urânio nos Efluentes pelo Processo com Resina

Conforme já mencionado, o tratamento atual das águas do CIPC é feito com cal até pH 11, para eliminar a acidez e precipitar o urânio, manganês e outros metais.

A Tabela 12 apresenta as relações de massa e teores de radionuclídeos nos efluentes sólidos, sobre material seco a 110 °C, resultantes da precipitação com cal hidratada, comparando o tratamento atual com o proposto neste estudo. A redução do teor de urânio, para a massa total de efluentes sólidos lançados na bacia de rejeitos, é de 94% com o processo com resina. Esse valor, que é dependente da concentração de urânio na solução carga e ruptura, foi obtido com amostras das corridas referentes ao estudo da influência do tempo de retenção, nas quais o teor médio de urânio na alimentação e no efluente foram de 9,8 e 0,54 mg/l, respectivamente.

Tabela 12 – Comparação entre o tratamento atual de efluentes e o proposto com resina

Efluente	Precipitado: kg/ m ³ de efluente tratado	U%	Th%	Ra-226 Ra-228 Pb-210 (Bq/g)		
Tratamento atual						
Água (pH 2,6) - adição de cal até pH 11	2,38	0,410	0,047	0,52	0,047	0,63
Processo com resina						
Água (pH 2,6)- Adição de cal até pH 3,5	0,263	0,026	0,223	0,65	< 0,03	0,85
Efluente da coluna- adição de cal até pH 11	2,07	0,027	0,020	0,55	0,017	0,58

6.7. Eluição do Urânio

Na eluição, que é a etapa de remoção do urânio da resina carregada, é

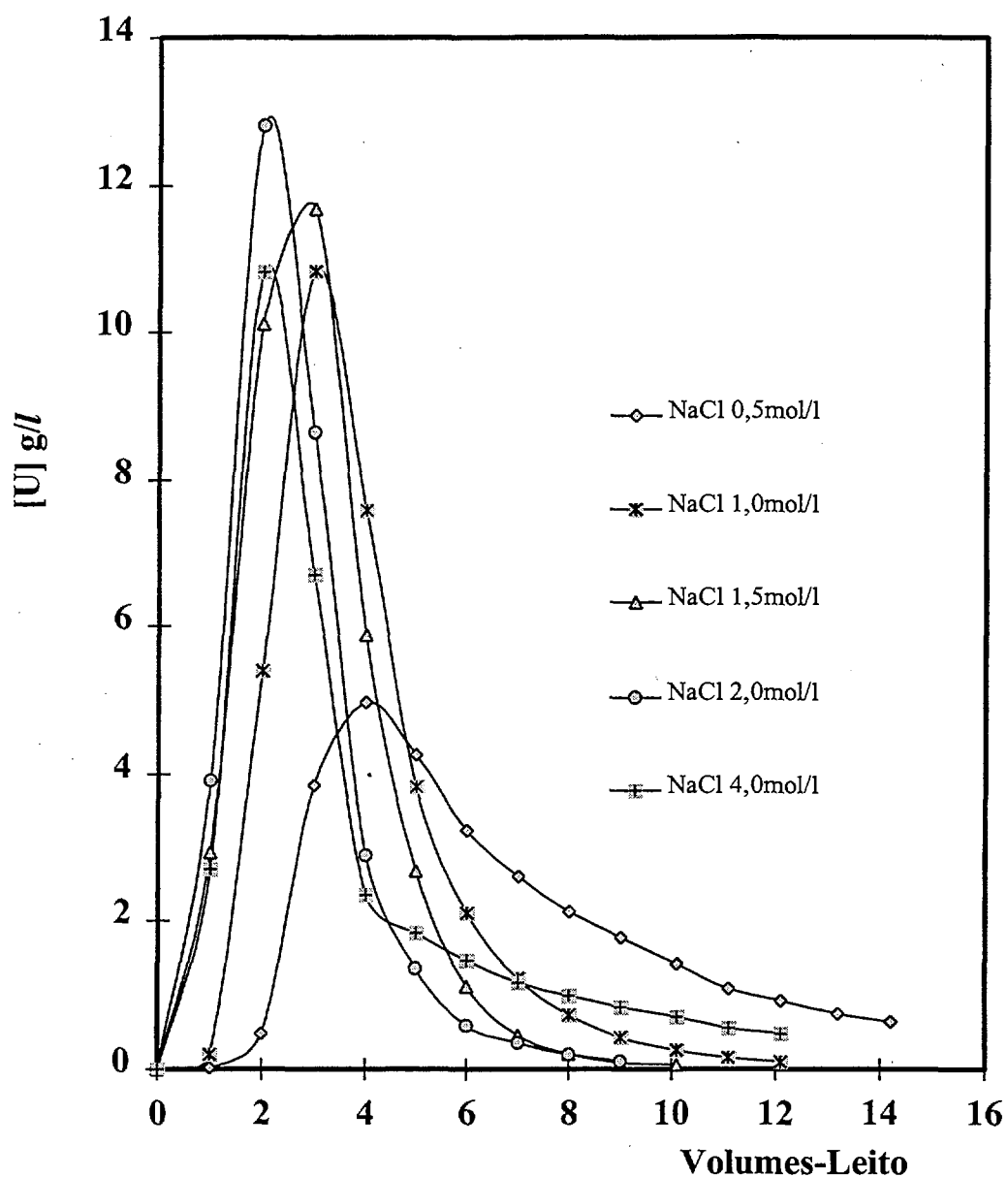


Figura 12 – Efeito da concentração de NaCl na eluição do urânio, com acidez 0,1 mol/l em H_2SO_4 e tempo de retenção de 16 min.

desejável uma reação rápida, com o menor volume possível de eluente. Critérios importantes para a escolha de um eluente, incluem seu baixo custo e que não seja fortemente ligado à resina, caso contrário o deslocamento durante o próximo ciclo será lento.

Para o urânio, os eluentes mais empregados são soluções de nitrato de amônio, cloreto de sódio e ácido sulfúrico. A reação com nitrato é pelo menos

duas vezes mais rápida que a de cloreto, mas tem custo maior. A eluição com sulfato é ligeiramente mais lenta que a de cloreto¹⁰. Neste estudo optou-se pelo uso de cloreto de sódio, considerando seu baixo custo e fácil disponibilidade, pois o insumo já é empregado em outros processos no CIPC. Os parâmetros de eluição estudados, com colunas de resina Ira 93 previamente saturadas, foram a concentração, acidez e tempo de retenção da solução eluente. Estabeleceu-se como volume prático de eluição o número de VsL correspondente a 98% de remoção do urânio.

A Figura 12 mostra curvas de eluição com variação da concentração de NaCl, em meio H₂SO₄ 0,1 mol/l, com tempo de retenção de 18 min. Para 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mol/l foram necessários respectivamente 13; 9; 6; 6 e 11 VsL. O aumento da concentração de NaCl até 1,5 mol/l, resultou em um aumento da recuperação de urânio no nível de recuperação fixado. Como pode ser visto na Figura 12 os picos de eluição são mais estreitos para as concentrações mais elevadas do sal e relativamente mais largos para as concentrações mais baixas. Com 4,0 mol/l ocorreu um decréscimo na eficiência de remoção do urânio. Segundo Merrit¹⁰, acima de 1,5 mol/l a eficiência do cloreto começa a diminuir, e próximo de 5 ou 6 mol/l um complexo aniônico, tal como [UOClO₄]²⁻, pode-se formar, o qual é fortemente sorvido pela resina. Entretanto este comportamento não foi verificado por Zhang & Clifford⁴¹ que relatam a eficiência crescente de eluição do urânio, com o mesmo sal, no intervalo de 0,8 a 4,0 mol/l, apesar do elemento ter sido sorvido como complexo carbonato.

A adição de ácido na solução eluente evita a precipitação do urânio no leito de resina. A concentração ácida deve ser a mais baixa possível para que o consumo de amônia seja menor na etapa de precipitação do urânio. A Figura 13 apresenta curvas de eluição do urânio com solução de NaCl 1,5 mol/l variando a acidez em 0,01; 0,05; 0,1 e 0,2 mol/l de H₂SO₄, com tempo de retenção de 16 min. Na acidez mais baixa foram necessários 7,5 VsL para a remoção do urânio no valor fixado; nas demais 6,5 VsL foram suficientes.

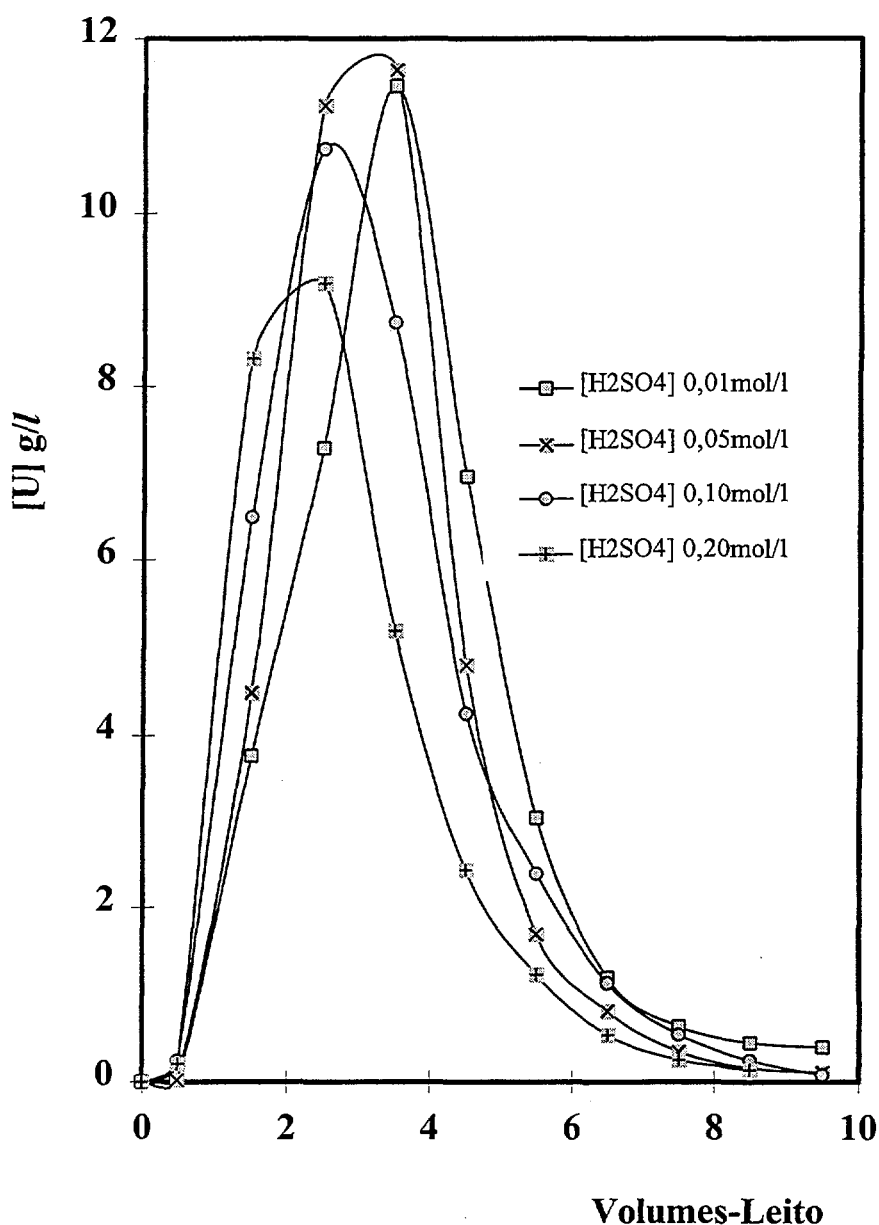


Figura 13 – Efeito da acidez na eluição do urânio com NaCl 1,5 mol/l com tempo de retenção de 16 min

Tempos de retenção maiores permitem eluições mais eficientes, no entanto, este parâmetro deve se adequar as peculiaridades do processo, considerando a reciclagem e operação das colunas. Na Figura 14 são mostradas as curvas de eluição com NaCl 1,5 mol/l, em meio H₂SO₄ 0,05 mol/l, com tempos de retenção de 45; 24; 14 e 7 min para os quais foram necessários 6; 6; 7 e 9 VsL respectivamente, para a remoção do urânio. A forma em degrau da

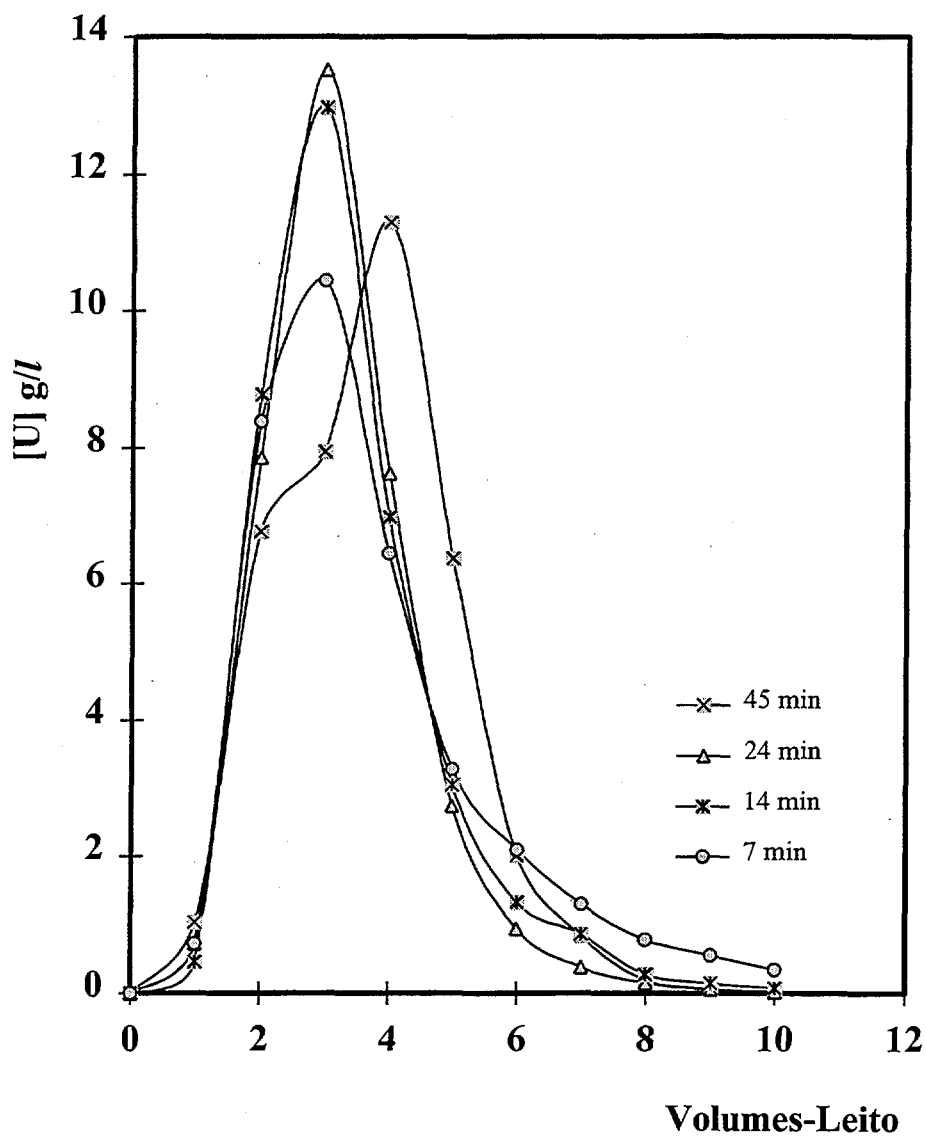


Figura 14 - Efeito do tempo de retenção na eluição do urânio com NaCl 1,5 mol/l - H₂SO₄ 0,05 mol/l

curva correspondente ao tempo de 45 min, presume-se estar relacionada com o longo tempo de retenção do eluente, que permite o fluxo de íons, já eluidos, para o interior do grão de resina.

Um esquema especial de eluição mais vantajoso em relação ao procedimento convencional, relatado por Merrit¹⁰ seria o emprego de solução 5mol/l de NaCl para remover uma porção inicial do urânio e formar o complexo aniônico de cloreto na resina. Este complexo seria então decomposto por

lavagem com água para remover o urânio remanescente. As duas soluções seriam tratadas separadamente para a recuperação de reagentes. Apesar de mais eficiente, o esquema não foi adotado devido aos custos adicionais de restauração da concentração do eluente.

6.8. Lavagem da Resina

Depois da eluição, a lavagem da resina é necessária para a remoção do cloreto intersticial, preparando a coluna para um novo ciclo de carga. A operação que é feita em sentido ascendente (retrolavagem) com água de processo, serve também para descompactar o leito e remover partículas finas de sólidos acumuladas durante a fase de sorção.

A Tabela 13 apresenta resultados de ensaio de lavagem variando o tempo de retenção em 9 e 22 min. Em ambos experimentos verificou-se que 7VsL de água são suficientes para remover 99% do cloreto intersticial, para o total do ânion acumulado até o 10^o VL.

Explica-se a remoção lenta do cloreto residual a partir do 3^o VL pelo fato de que, predominantemente o ânion é originário do interior e não dos intertícios do grão de resina.

Na remoção de urânio de lixívia, em processos de leito fluidizado, comumente é feita uma primeira lavagem da coluna empregando água acidulada, após cada ciclo de carga, visto que a solução não é clarificada podendo conter diversas partículas em suspensão. Neste estudo esta primeira lavagem é omitida, por tratar-se de água de mina e pressupondo-se uma solução bem clarificada após a primeira etapa de precipitação e clarificação.

Tabela 13 - Eficiência de lavagem da coluna com variação do tempo de retenção

Tempo de retenção: 9 min				Tempo de retenção: 22 min			
VL	Cl (g/l)	Cl acumulado (g/l)	Rendimento (%)	VL	Cl (g/l)	Cl acumulado (g/l)	Rendimento (%)
1	42,80	42,80	88,16	1	41,20	41,20	91,07
2	3,55	46,35	95,47	2	2,04	43,24	95,58
3	0,66	47,01	96,83	3	0,60	43,84	96,90
4	0,36	47,37	97,57	4	0,36	44,20	97,70
5	0,27	47,64	98,12	5	0,22	44,42	98,18
6	0,23	47,87	98,60	6	0,21	44,63	98,65
7	0,20	48,07	99,01	7	0,19	44,82	99,07
8	0,17	48,24	99,36	8	0,15	44,97	99,40
9	0,16	48,40	99,67	9	0,14	45,11	99,71
10	0,15	48,55	100,0	10	0,13	45,24	100,0

6.9. Precipitação do Urânio e Caracterização do Concentrado

O conceito de precipitação do urânio de soluções ácidas, por neutralização com uma base, é que o produto consistirá de uma mistura de diuranatos, óxidos hidratados, sulfato básico de urânio e impurezas adsorvidas¹⁰. Reações típicas entre amônia e sulfato de urânio são mostradas abaixo:

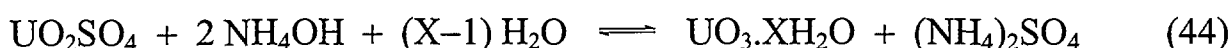
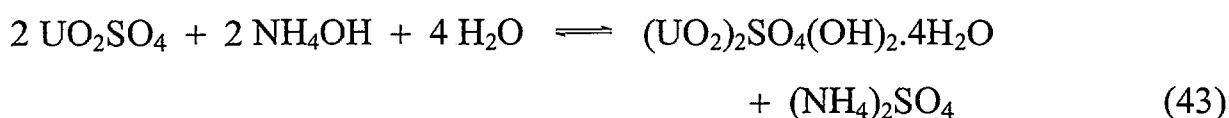
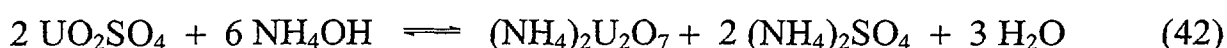


Tabela 14 - Caracterização química do concentrado de urânio obtido pelo processo com resina e especificações comerciais

Componente	Concentrado obtido (%)	Especificações Comerciais ²⁸	
		Concentrado padrão (%)	Limites de tolerância (%)
Urânio (U ₃ O ₈)	86,8 ± 0,2	88,4	76,6 min.
Ferro (Fe)	0,161	0,15	1,00 max.
Enxofre (SO ₄)	1,19	3,00	12,00 max.
Alumínio (Al)	0,148	-	-
Cálcio (Ca)	0,0082	0,05	1,00 max.
Magnésio (Mg)	< 0,001	0,02	0,50 max.
Molibdênio (Mo)	< 0,001	0,10	0,30 max.
Sódio (Na)	0,059	0,50	7,50 max.
Potássio (K)	0,0068	0,20	3,00 max.
Manganês (Mn)	< 0,0050	-	-
Silício (SiO ₂)	0,24	0,50	2,50 max.
Fluoreto (F)	0,0063	0,01	0,10 max.
Cloreto (Cl)	0,032	0,05	0,10 max.
Zircônio (Zr)	< 0,01	0,01	0,10 max.
Fósforo (PO ₄)	< 0,010	0,10	1,00 max.
Vanádio (V ₂ O ₅)	< 0,0010	0,10	0,75 max.
Carbonato (CO ₃)	0,22	0,20	0,50 max.

onde X na reação (44) depende da temperatura. Tanto o óxido precipitado como o sulfato básico convertem a diuranato com excesso de base¹⁰.

Neste estudo, para avaliar a qualidade do concentrado obtido pelo processo com resina, o urânio foi precipitado com amônia à pH 7, a partir de amostras acumuladas de eluatos oriundas dos ensaios contínuos. Na precipitação, adotou-se o mesmo procedimento industrial, utilizando

floculante, lavagens com água e sulfato de amônio 100 g/l e água novamente. O precipitado foi seco em estufa à 150^o C e depois analisado. Os resultados são mostrados na Tabela 14, juntamente com as especificações comerciais para um concentrado padrão e limites máximos de tolerância para conversão a UF₆.

As especificações de concentrados de urânio são estabelecidas com base em considerações de engenharia e pelos requisitos de processo para a produção de hexafluoreto de urânio. Por exemplo, o cádmio é indesejável porque é um forte absorvedor de neutrons e os halogêneos por causar problemas de corrosão nos processos de refino. Comumente há duas séries de especificações sendo uma delas para aceitação direta do produto e outra, menos rigorosa, sujeita a penalidades por preço, dependendo da concentração das impurezas²⁸.

7. CONCLUSÕES

A análise dos resultados observados no presente trabalho, que propõe o uso da troca iônica com resina para a remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina no CIPC, permite as seguintes conclusões:

- Com concentração de ferro da ordem de 20 vezes superior a do urânio na água, a aplicação direta do processo de troca iônica não é recomendada, pois o ferro, sendo também sorvido pela resina como complexo aniônico, acarretaria num concentrado de urânio fora das especificações comerciais. O tratamento prévio da água com cal hidratada, até o intervalo de pH 3,3-3,8, precipita o ferro, sem alterar significativamente o teor de urânio, garantindo a recuperação deste elemento como um produto comercial.
- Entre oito resinas testadas, adquiridas dos dois principais fornecedores nacionais, selecionou-se a denominada comercialmente de Ira 93, uma base medianamente forte, por ter apresentado carga mais elevada de urânio. Considerando uma eventual operação industrial em leito fluidizado, essa resina, sendo do tipo macrorreticular, tem a vantagem adicional de ser mais resistente ao atrito, do que as do tipo gel.
- A carga da resina atinge valores próximos de 28 g/l (0,12 eq/l) em urânio e 82 g/l (1,7 eq/l) em sulfato, para águas de alimentação contendo em torno de 10 mg/l de urânio. A alta concentração de sulfato livre (1 eq/l) reduz a extensão do ciclo de sorção, impedindo maior carga de urânio.
- O comportamento de carga do urânio praticamente não é alterado com variação de pH no intervalo de trabalho estabelecido (3,3-3,8).
- Com ruptura do urânio em 1 mg/l, tempos de retenção compreendidos entre 2,0 e 1,5 min demonstram ser adequados para um sistema contínuo em três estágios, acarretando num efluente contendo entre 0,5 a 0,6 mg/l de urânio. A duração do ciclo de carga, para os tempos de retenção de 2,0 e 1,5 min, é

de 67,2 e 60,0 h na ruptura e de 204 e 197 h na saturação, respectivamente.

- A eluição com 7 VsL de solução de NaCl 1,5 mol/l-H₂SO₄ 0,05 mol/l, com tempo de retenção em 14 minutos, demonstrou ser eficiente para remover acima de 98% do urânio da resina e se enquadra dentro de valores usuais de operação e economicidade.
- Com lavagem lenta ou rápida, 7 VsL de água, após a eluição, são suficientes para remover 99% do cloreto intersticial.
- Nas condições estabelecidas neste estudo, o processo com resina possibilita 94% de descontaminação em urânio nos efluentes, comparado ao tratamento atual.
- O concentrado obtido no processo, por precipitação com amônia, apresentou teor em U₃O₈ (86,8%) e impurezas dentro das especificações comerciais.

8. ALGUMAS SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A instalação de uma unidade piloto de troca iônica no CIPC, para a remoção e recuperação do urânio das águas marginais é uma etapa imprescindível para a consolidação do processo, considerando uma eventual montagem de maior porte, para o tratamento de toda a água gerada na mina, cuja vazão média é da ordem de 250 m³/h.

A Figura 15 apresenta um fluxograma básico proposto, para uma planta piloto com capacidade para tratar 750 l/h de água. A montagem é constituída de um reator para neutralização parcial da acidez com cal, um decantador com capacidade mínima de 3 m³ para permitir um tempo de residência de 4 h, um tanque de estocagem da água após o decantador e três colunas ligadas em série, cada uma com 20 cm de diâmetro por 115 cm de altura e contendo 25 litros de resina. A unidade deve dispor de uma coluna sobressalente, com resina recondicionada, que seria ligada ao circuito de carga, para substituir a coluna que sai carregada para eluição e lavagem. O modo de operação proposto é contra-corrente para as etapas de carga e lavagem, e co-corrente para a eluição. Considerando que a rota empregando calcário/cal propicia redução de custos no tratamento de efluentes⁵, este estudo poderia avaliar também a vantagem econômica de substituição da cal hidratada por calcário para elevar o pH da água de 2,6 ao intervalo de 3,3-3,8. Dessa forma a cal hidratada seria usada apenas no tratamento final do efluente que sai da resina.

Outra proposta de trabalho é o estudo do aproveitamento da solução sobrenadante, oriunda da precipitação do urânio com amônia. Por meio de um tratamento adequado, que envolveria a remoção do sulfato, esta solução poderia ser reutilizada na etapa de eluição.

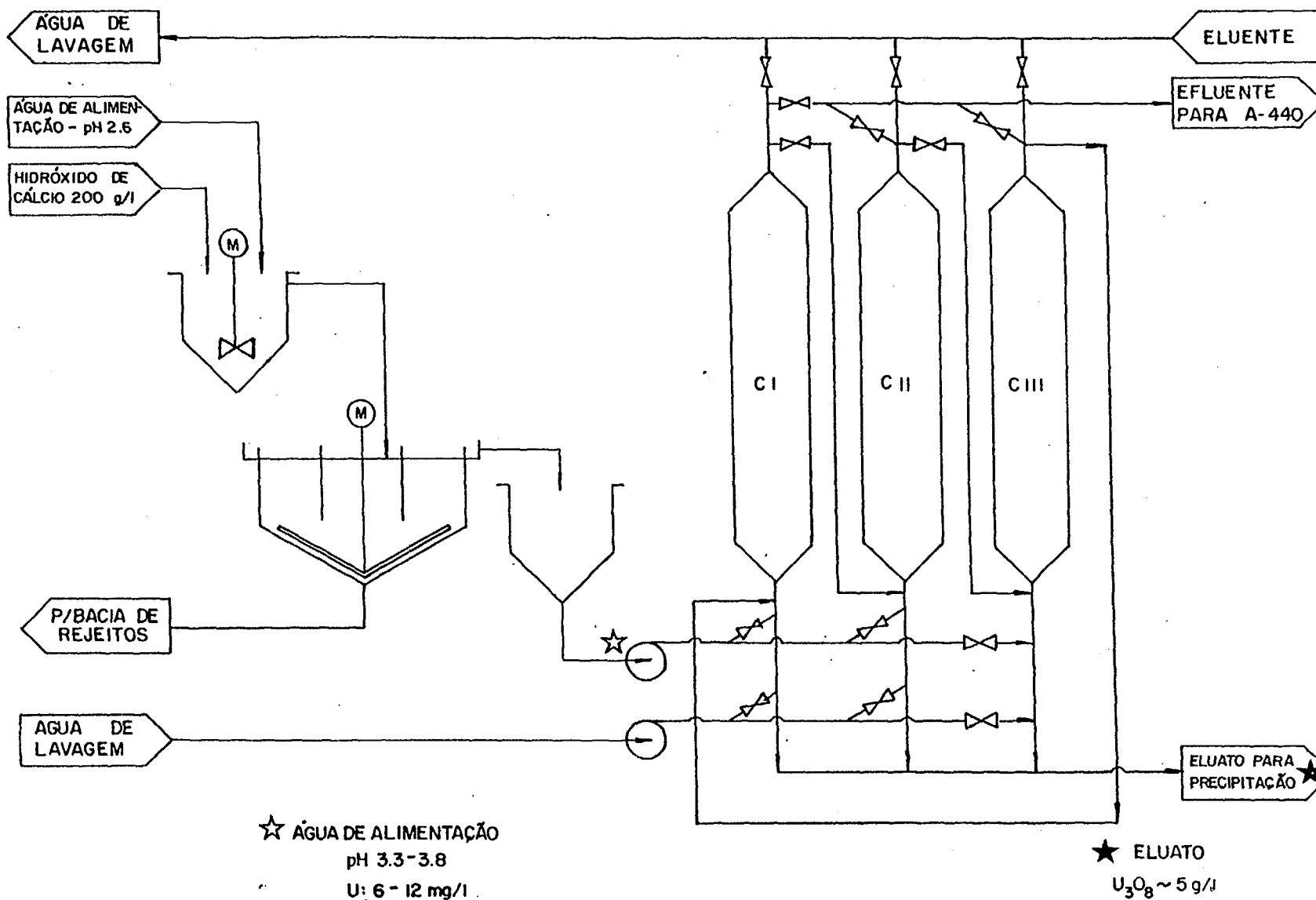


Figura 15 – Fluxograma básico de processo de unidade piloto para remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina por troca iônica

9. DADOS ECONÔMICOS

Em processos de recuperação de urânio, é comumente aceito que quando se compara custos de implantação entre a troca iônica e a extração com solventes, esta última só é vantajosa para soluções mais concentradas do elemento³⁰. A troca iônica é portanto, a técnica mais adequada para a remoção do urânio das águas do CIPC, visto que além de atenuar sensivelmente o problema ambiental desse elemento na bacia de rejeitos, propicia a vantagem adicional de sua recuperação, cujo valor econômico poderia abater os gastos com o sistema de tratamento.

Nas plantas de remoção de urânio por troca iônica, os custos variam de acordo com o tipo de instalação e basicamente dependem da concentração da solução carga, vazão de alimentação, tipo de eluente e outros insumos, tipo de resina, grau de automação empregado, número de colunas, método de operação, equipamentos e custos de projeto e montagem. No caso do CIPC, as condições para instalação de uma unidade de troca iônica são favoráveis pois já existe uma infra-estrutura montada, com disponibilidade de mão de obra, alguns equipamentos e materiais, que poderiam ser empregados na planta. É importante observar, que essa unidade, se instalada, deverá operar como um sistema de tratamento anexo e complementar ao atual, que passaria a receber os efluentes das colunas para neutralização da acidez e precipitação dos metais não retidos pela resina.

O Anexo 3 mostra os custos de capital e de operação do sistema atual de tratamento das águas, e as Tabelas 15, 16 e 17 apresentam os custos estimados envolvidos com a unidade industrial de troca iônica. Para esta última os valores foram calculados com base nas seguintes considerações:

- Capacidade da planta: 250 m³/h
- Teor médio de urânio na água: 10 mg U₃O₈/l

- Vida média da resina: 5 anos
- Vazão de alimentação: 30 m³/h/m³ resina
- Carga de urânio na resina: 32 g U₃O₈/l
- Rendimento do processo: 94%
- Volume total de resina: 36,6 m³, compreendendo 4 vasos de 8,3 m³ mais 10% de perdas por ano
- Urânio produzido: 20,7 ton U₃O₈ por ano.

Tabela 16 – Custos estimados de capital para a unidade industrial de troca iônica no CIPC

Descrição	US\$
Espressor de 1700 m ³	300,000
Projeto de engenharia.....	100,000
Instalações elétrica e hidráulicas, incluindo tubulações de fibra.....	175,000
Obras civis da casa de reatores de tratamento de cal, unidade de troca iônica e periféricos.....	245,000
5 reatores, emborrachados, 50 m ³ /unid., providos com motor, redutor e agitador, para neutralização parcial (pH 3,5) da água com cal.....	185,000
3 bombas centrífugas de náilon, 75 HP/unid., para alimentação do reator de cal e água influente para coluna.....	69,000
2 bombas dosadoras, 1/2 HP/unid., com controlador de vazão (425 l/h), para o leite de cal.....	5,000
2 bombas dosadoras, 1/2 HP/unid., com controlador de vazão (0,4 k/h), para o floculante.....	5,200
2 bombas centrífugas de náilon, 1 HP/unid., para remoção do espessado.....	7,000
2 bombas centrífugas de náilon, 10 HP/unid., com controlador de vazão (30 m ³ /h), para o eluente.....	24,000
2 bombas centrifugas, 10 HP/unid., para água de lavagem da coluna com água de processo, 30m ³ /h.....	10,000
25 válvulas pneumáticas.....	22,500
2 medidores de pH com sonda.....	5,200
3 tanques pulmões, 1 m ³ /unid., para água de alimentação da coluna, eluato e água de lavagem.....	5,400
4 colunas de troca iônica, em aço emborrachado, com diâmetro de 2,42m e altura de 3,63m, para operação em leito fluidizado.....	60,000
Equipamentos e serviços eventuais.....	1,200
Total	1,219,500

Tabela 17 – Custos estimados de insumos para a unidade industrial de troca iônica no CIPC

Produto	US\$/ton	US\$/kg de U ₃ O ₈ Produzido
Cloreto de sódio	79.00	1.52
Soda cáustica	250.00	0.30
Ácido sulfúrico	60.00	0.06
Amônia líquida	850.00	0.25
Resina (macrorreticular)	8,000/m ³	2.82

Tabela 18 – Custos estimados de operação para unidade industrial de troca iônica no CIPC

Descrição	US\$/ano
Manutenção e peças sobressalentes de equipamentos	40,000
Insumos	104,000
Mão de obra (1 supervisor e 5 operadores), 12700 homens x hora/ano	120,000
Energia elétrica	60,000
Material de laboratório, administrativo e de proteção individual	36,000
Custo total de operação	360,000

Para a unidade de troca iônica não foi considerado o custo do tratamento com cal hidratada, visto que este produto deve ser empregado independente do tipo de processo. O custo deste insumo, calculado para uma vazão de 250 m³/h, seria de US\$ 376,000/ano, envolvendo a neutralização inicial da água (pH 3,5) e

a final com os efluentes da coluna (pH 11). Em relação a mão de obra, considerou-se apenas a operação das colunas, pois o CIPC tem disponibilidades para as outras áreas como unidade de tratamento com cal, manutenção elétrica e mecânica, análise química e radioproteção ambiental e ocupacional.

Na eventualidade de comercialização do urânio produzido pela unidade de troca iônica, haveria um abatimento estimado no projeto da ordem de US\$ 500,000/ano, com base no preço, (“Uranium Spot Price”)⁵³, de US\$23,84/kg U_3O_8 .

Anexo 1

Distribuição dos Bota-Foras no CIPC⁸

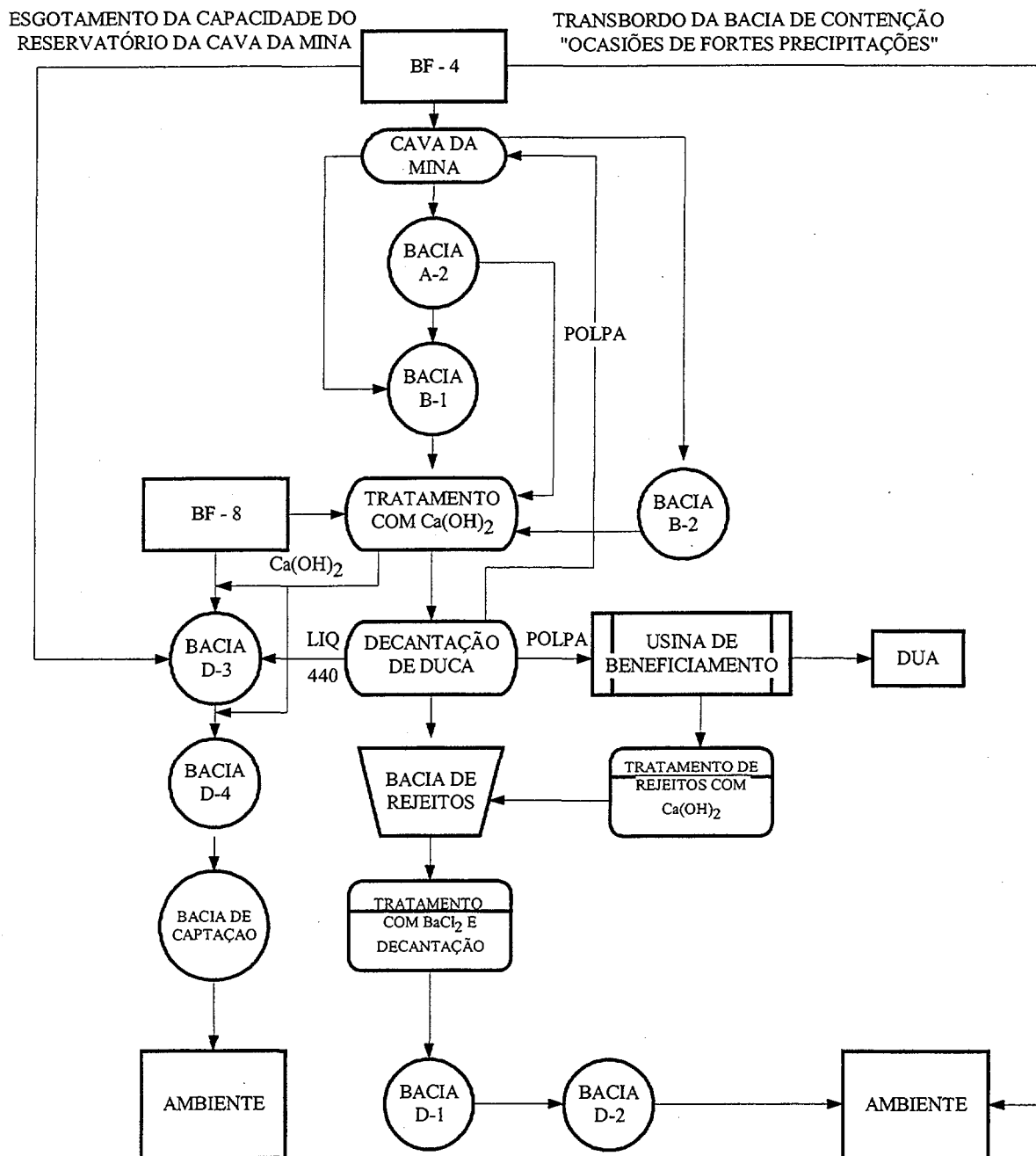
Bota-fora	Volume m ³ x 10 ⁶	Superfície m ² x 10 ⁴	Origem Predominante
BF-1	4,4	25,5	material de decapagem
BF-3	9,8	20,5	material de decapagem
BF-4	12,4	56,9	triagem do corpo B
BF-7	2,4	5,3	material de decapagem
BF-8	14,8	64,4	triagem dos corpos A e E

Álise Química do Estéril de Triagem⁸

Componente	Teor (%)	Componente	Teor (%)
U ₃ O ₈ (1)	0,03	SiO ₂	54,0
U ₃ O ₈ (2)	<0,02	BaO	<0,1
ThO ₂	<0,01	ZnO	0,01
Fe ₂ O ₃	3,0	CuO	0,01
Al ₂ O ₃	22,0	TiO ₂	0,53
K ₂ O	12,0	Nb ₂ O ₅	0,17
SO ₄	2,0	Ga ₂ O ₃	<0,017
ZrO ₂	0,25	As ₂ O ₃	0,02
P ₂ O ₅	0,1	Y ₂ O ₃	0,01
CaO	0,1	Rb ₂ O	0,09

(1) Teor geológico; (2) Teor solúvel

Anexo 2

Gerenciamento das Águas Marginais no CIPC⁸

Anexo 3

Custos de Capital e de Operação do Sistema Atual de Tratamento de Águas de Mina do CIPC⁸

DESCRIÇÃO	US\$
1. Capital	
1.1. Construção dos desvios dos córregos, regularização e impermeabilização das superfícies e construção da rede de drenagem superficial.	645,045
1.2. Implantação do sistema de captação e bombeamento das águas, para a unidade de tratamento.	540,000
Custo Total de Capital	1,185,045
2. Operação/ano	
2.1. Operação e manutenção de equipamentos do sistema de bombeamento e tratamento, e monitoração das águas (44.400 homens x hora)	384,000
2.2. Insumo: cal hidratada	182,000
2.3. Material de laboratório	22,000
2.4. Energia elétrica	22,000
Custo Total de Operação/ano	610,000

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATKINSON, K., "The Role of Mineral Processing in Reducing the Environmental Impact of Mining Activity in Cornwall, UK", *Minerals Engineering*, 7: 963, 1994.
2. PERRY, A. & KLEINMANN R., "The Use of Constructed Wetlands in the Treatment of Acid Mine Drainage", US Dep. of Interior, Bureau of Mines, Natural Resources Forum; pp. 178-179, 1991.
3. STUM, W. & MORGAM, J., "Aquatic Chemistry", Willey Interscience, New York, , 1970, pp. 540-541.
4. PICHTEL, J. R. & DICK, W.A., "Sulfur, Iron and Solid Phase Transformations During the Biological Oxidation of Pyritic Mine Spoil", *Soil Biol. Biochem.*, 23:101, 1991.
5. RITCEY, G. M., "Tailings Management: Problems and Solutions in the Mine Industry", Energy, Mines and Resources, CANMET, Ottawa, Ontario, Canada, Elsevier, 1989, p. 260.
6. SANCHES, L. E., "Gerenciamento Ambiental na Indústria de Mineração", In: Anais do III Simpósio Nacional de Gerenciamento Ambiental na Indústria. São Paulo, SP, 1992, pp. 127-134.
7. SOUZA, V. P., "Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações Ambientais". Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas, 1995, 141 pp.
8. WIKMANN, L.O.; FIGUEIREDO, N.; TADDEI, J. F. A.C.; VALENTE, S. M. C.; CHILELLI Jr., V. & SOUZA, V. P., "Gerenciamento de Rejeitos da Lavra de Minério de Urânio do CIPC". In: REGEO'95 - Simpósio sobre Barragem de Rejeito e Deposição de Resíduos, 3, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. 30 ago.- 01

- set., 1995.
9. MRL Report, "The Mechanism of Action of Uranium and the Transport of Uranium to the Bones", Metallurgical Laboratory Report Publication N^o CH 3696, Chicago, 1949, Apud AYENCAR et al, 1991.
 10. MERRIT, R. C., "The Extractive Metallurgy of Uranium", Colorado School of Mines, Research Institute, vol. 1, 1971, pp. 138-182.
 11. GERÊNCIA DE LICENCIAMENTO DE PROJETO, Plano de Proteção e Controle Ambiental, Relatório Interno, Indústrias Nucleares do Brasil, S.A., 1993.
 12. GRIMSHAW, R. W. & HARLAND, C. E., "Ion Exchange: Introduction to Theory and Practice", Monographs for Teachers N^o 29, The Chemical Society, London, , 1975, pp 3-61.
 13. KUNIN R., "Ion Exchange Resins", John Wiley & Sons, New York, 1958, pp. 15-33.
 14. WALTON, H. F. & ROCKLIN, R.D., "Ion Exchange in Analytical Chemistry", CRC Press , Boston, 1990, pp.1-49.
 15. MARCUS, Y. & KERTZ, A.S., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley Interscience, New York, 1969, p.241.
 16. ABRÃO, A., "Operações de Troca Iônica", Instituto de Energia Atômica, São Paulo-SP, 1972. pp. 35-47.
 17. ESPINOLA, A., "Separações Analíticas e Pré-Concentração", Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 1988, pp. 179-223.
 18. SAHNI, S. K. & REEDIJK, J., "Coordination Chemistry of Chelating Resins and Ion Exchangers", *Coord. Chem. Rev.*, **59**:1,1984, Apud Walton & Rocklin ,1990.
 19. COTTON, F. A. & WILKINSON, G., "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1977, pp. 1099-1104.
 20. WEIGEL, F., "Uranium", In: KATZ, J. J.; SEABORG, G. T. & MORSS, C.

- R., "The Chemistry of the Actinides Elements", vol. 1, Chapman & Hall Publ., New York, 1986, pp.169-204.
21. AHRLAND, S., "On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion", *Acta Chem. Scand.*, **5**:1151, 1951.
22. DAY, R. A. Jr & POWERS, R. M., "Uranyl ions in Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **76**:3895, 1954.
23. STREAT, M. & NADEN, D., "Ion Exchange in Uranium Extraction", John Wiley & Sons, London, vol. 19, 1987, pp.1-55.
24. WATSON, J. S., "A Study of the Kinetics of Uranyl Sulfate Exchange with a Strong Base Anion Resin", Report of Master of Science, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Atomic Energy Commission, 1962, 81 pp.
25. BROWNE, E. & FIRESTONE, R., "Table of Radioactive Isotopes", John Wiley & Sons, New York, 1986, p. 77.
26. HARVEY, B. G., "Química Nuclear", EDUSP, 1969, pp. 9-10.
27. KUNIN, R. & PREUSS, A., "Ion Exchange in the Atomic Energy Program", *Ind. Eng. Chem.*, **48**:30A, 1956.
28. TECHNICAL REPORTS SERIES, N^o 359, "Uranium Extraction Tecnology", International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, pp. 159-183, 1993.
29. BOTELLA, T.; BECERRA, J. O. & GASOS P., "Planta Piloto de Cambio de Ion Continuo en Lecho Fluidizado", *Energia Nuclear*, **29**:47, 1985.
30. BROWN, A. J. & HAYDON, B. C., "Comparison of Liquid and Resin Ion-Exchange Processes for Purification and Concentration of Uraniferous Solutions", *CIM Bull.* 72, pp. 141-149, 1979.
31. BOYDELL, D. W., "The Recovery of Uranium from Solution by Continuons Ion-Exchange", *Proc. Nat. Meet. S. Afr. Inst. Chem.*, pp. 3E/1-3E/17, 1980.

32. MINDLER, A. B. & TERMINI, J. P., "The Vital Role of Ion Exchange In Uranium Production", *Engineering and Mining Journal*, **157**:100, 1956.
33. McINTOSH, A. M.; VILJOEN, E. B.; CRAIG, W. M.. & TAYLOR, J. L., "The Design, Commissioning, and performance of the NIMCIX Section of the Chemwes Uranium Plant", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 177-185, July, 1982.
34. MILLER, W. S. & MINDLER, A. B., "Ion Exchange Separation of Metal Ions from Water and Wastewater", *Recent Developments in Separation Science*, vol. 3, Part A, pp. 151-169, 1977.
35. CHIA, D. E. & COOPER, C. W., "An Alternative Process for the Recovery of Uranium by Ion Exchange: A Study of the Himix Process", *Hidrometalurgy*, **16**:1, 1986.
36. ROSS, J. R. & GEORGE, D. R., "Recovery of Uranium from Natural Mine Waters by Countercurrent Ion Exchange", U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, RI 747, pp. 1-17, 1971.
37. LUCAS, B. H.; PRUDHOMME, P. & SLATER M. J., "Uranium Extraction Using a Deep Fluidized Bed of Ion Exchange Resin", *Hydrometallurgy*, **8**:123, 1982.
38. ROBERTSON, A. M. & ROHRS, R. G., "Sulfate Removal of Acid Mine Drainage Water after Lime Treatment, Proceedings of Sudbury '95 Mine Environment Conf., May 28-31, Sudbury, Ontario, pp. 575-685, 1995.
39. SUBBA RAO, R. V.; CHINNUSAMY, A.; VENKATESAN, M. & RAMAN, V. R., "Studies on Recovery of Uranium from Effluent Wastes of J-Rod Campaign Using Tulsion A-23 and A-35 Resins", In: NUCAR'95, Proceedings of Nuclear and Radiochemistry Symposium, Kalpakkan, India, 21-24 Feb., 1995, pp. 188-189,

- 1995.
40. AYENCAR, B.; SAI P.M.; BABU, C. A.; LAL, K. B. & AMALRAJ R. V., "Treatment of Uranium Bearing Waste Arising from Solvent Recovery Unit of Uranium Processing Plant", *Indian J. Environmental Protection*, **11**:833, 1991.
 41. ZHANG, Z., CLIFFORD, D. A., "Exhausting and Regenerating Resin for Uranium Removal", *Journal of the American Water Works Association*, pp. 228-241, April, 1994.
 42. SORG, T. J., "Removal of Uranium from Drinking Water by Conventional Treatment Methods", In: Radon, Radium and Uranium in Drinking Water, Lewis Publ., Chelsea, Michigan, 1990, pp. 173-191.
 43. LEE, S. Y. & BONDIETTI, E. A., "Removing Uranium from Drinking Water by Metal Hydroxides and Anion Exchange Resin", *Journal of American Water Works Association*, **17**:563, 1983.
 44. HANSON, S. W.; WILSON, D. B. & GUNAJI, N. N., "Removal of Uranium from Drinking Water by Ion Exchange and Chemical Clarification", U. S. Environmental Protection Agency, EPA/600/2-87/076, Cincinnati, Ohio, September, 1987, pp.61.
 45. JELINEKI, R.T. & SORG, T. J., "Operating a Small Full-Scale Ion Exchange System for Uranium Removal", *Journal of American Water Works Association*, **80**:79, 1989.
 46. CLIFFORD, D. A. & ZHANG, Z., "Modifying Ion Exchange for Combined Removal of Uranium and Radium", *Journal of American Water Works Association*, **86**:214, 1994.
 47. REDDY, R. G. & CAI, Z., "Removal of Radionuclides Using Zeolites", In: HALE, W., "Minerals, Metals and Materials Society", Warrendale, PA, 1996, pp. 1173-1180.
 48. SANDELL, E. B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publishers, 3^a ed., New York, pp. 918-919, 1958.

49. SAVVIN, S. B., "Analytical Use of Arsenazo III, *Talanta*, **8**:673, 1961.
50. PANKOW, J. F., "Aquatic Chemistry Concepts", Chelsea, Mich., Lewis Publishers, 1991, p. 535.
51. O'CONNOR, T. L., "Ion Exchange Studies: Part I-Equilibrium Constants, Part II-Nature of Uranium Adsorption on Ira-400", USAEC Report ACCO-61, American Cyanamid Co., 26 pp., 1954, Apud Merrit, 1971.
52. ARDEN, T. V. & WOOD, G. A., "Adsorption of Complex Anions from Uranyl sulphate Solution by Anion Exchange Resins", *Journal of Chemical Society*, pp. 1596-1603, 1956, Apud Merrit, 1971.
53. NUKEM, Market Report, Stamford, Connecticut, p.40, February, 1998.