

**ESTUDOS PARA O APROVEITAMENTO DE MOLIBDÊNIO E DE URÂNIO  
EM LIXÍVIAS SULFÚRICAS MINERAIS**

**PARTE I: Separação do Par Mo(VI) — U(VI) por Sorpção do Molibdênio  
em Resina Aniônica Fraca e Fixação de Urânio em Resina  
Aniônica Forte**

**PARTE II: Separação do Par Mo(VI) — U(VI) por Adsorção do Molibdênio  
em Carvão e Sorpção do Urânio em Resina Aniônica Forte**

*HARKO T. MATSUDA e ALCÍDIO ABRÃO*

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 291**

Abril — 1973

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SÃO PAULO — BRASIL

# **ESTUDOS PARA O APROVEITAMENTO DE MOLIBDÊNIO E DE URÂNIO EM LIXÍVIAS SULFÚRICAS MINERAIS**

**PARTE I: Separação do Par Mo(VI) – U(VI) por Sorção do Molibdênio em Resina Aniônica Fraca e Fixação de Urânio em Resina Aniônica Forte**

**PARTE II: Separação do Par Mo(VI) – U(VI) por Adsorção do Molibdênio em Carvão e Sorção do Urânio em Resina Aniônica Forte**

**Harko T. Matsuda e Alcídio Abrão**

**Departamento de Engenharia Química  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo – Brasil**

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 291  
Abril – 1973**

**Instituto de Energia Atômica**

**Conselho Superior**

Eng<sup>o</sup> Roberto N. Jafet – Presidente  
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente  
Prof.Dr.José Augusto Martins  
Dr.Affonso Celso Pastore  
Prof.Dr.Milton Campos  
Eng<sup>o</sup> Helcio Modesto da Costa

**Superintendente**

Rômulo Ribeiro Pieroni

# ESTUDOS PARA O APROVEITAMENTO DE MOLIBDÊNIO E DE URÂNIO EM LIXÍVIAS SULFÚRICAS MINERAIS

Harko T. Matsuda e Alcídio Abrão

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos os resultados dos estudos de separação de molibdênio-urânio explorando-se a afinidade dos sulfatos complexos de U-VI e Mo-VI em resinas aniônicas e a adsorção de molibdênio em carvão ativo granulado.

O problema mais sério desta separação é a grande afinidade do molibdênio pela resina aniônica forte, consideravelmente mais pronunciada que a dos sulfatos complexos de urânio. Esta diferença de afinidade dos complexos de Mo-VI e U-VI traz como conseqüência uma eluição extremamente difícil do molibdênio, cuja tendência é permanecer na resina como envenenador.

Para contornar esta dificuldade foi considerada a alternativa da fixação do molibdênio em resina aniônica fraca. As experiências mostraram que a sorção de molibdênio neste tipo de resina, apesar de inferior quando comparada com o tipo forte, é ainda elevada, podendo ser usada para a finalidade proposta. O molibdênio é mais facilmente eluído da resina aniônica fraca usando-se uma solução de hidróxido de sódio como eluente.

Por outro lado, a sorção dos sulfatos complexos de urânio na resina aniônica fraca é consideravelmente inferior à fixação em resina aniônica forte. Esta diferença de comportamento entre molibdênio e urânio permite uma separação dos dois elementos usando-se uma associação de duas colunas, a primeira com resina aniônica fraca para reter o molibdênio e a outra com resina aniônica forte para reter o urânio. O molibdênio é eluído com solução de NaOH e o urânio com nitrato de amônio 1 M—ácido nítrico 0,1 M.

Porém, neste esquema de separação consegue-se apenas um bom enriquecimento de molibdênio na resina fraca e de urânio na resina forte. A fixação do molibdênio na resina aniônica fraca não é seletiva, bem como sua eluição não é total, ficando sempre molibdênio residual, embora sua eluição seja muito mais fácil do que quando em resina aniônica forte.

Este enriquecimento de Mo e de U, embora interessante, não solucionou satisfatoriamente a separação do par em estudo.

Diante desta dificuldade um novo esquema foi proposto, substituindo-se a primeira coluna de resina aniônica fraca por uma de carvão ativo granulado. Este adsorve seletivamente o molibdênio deixando o urânio no efluente que será em seguida retido seletivamente em resina aniônica forte. Neste sistema de separação utilizou-se os mesmos eluentes para o urânio e para o molibdênio. Obtiveram-se resultados satisfatórios e o mesmo esquema foi proposto para o aproveitamento de U-Mo em lixívias sulfúricas do mineral uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais. Para isso o esquema proposto foi experimentado em escala semi-piloto. Os resultados obtidos são apresentados no texto.

## INTRODUÇÃO

### 1 — Comportamento do par urânio-molibdênio e elementos associados frente às resinas aniônicas e carvão ativo

O urânio é normalmente lixiviado de seus minerais por meio de ácidos, sendo usado na maioria dos casos, o ácido sulfúrico. Neste meio o urânio forma complexos do tipo  $UO_2(SO_4)_2^{-2}$  e  $UO_2(SO_4)_3^{-4}$  os quais são fortemente retidos em resina aniônica forte. Nestas

condições, o molibdênio forma também complexos aniônicos do tipo  $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ , o mesmo ocorrendo com o vanádio na sua forma oxidada. Os vanadatos e os molibdatos são também retidos em resina aniônica forte.

O ferro praticamente não interfere na retenção de urânio pela resina, desde que a sua concentração não seja alta (superior a 5 g/l) e em pH baixo. Acima de pH 1,8, o ferro-III forma complexos do tipo  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  e  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2^{--2}$ , também absorvidos pela resina.

Elementos como zircônio e nióbio poderão também ser parcial ou totalmente retidos com o urânio, dependendo das condições de saturação da resina. Porém, o maior problema na separação urânio-molibdênio nas lixívias minerais, por fixação em resina aniônica forte, é a grande afinidade do íon molibdato pela resina. Uma vez fixado, ele apresenta certa dificuldade de ser eluído, contribuindo, assim, para um envenenamento da resina.

Apesar desta condição desfavorável, existem na literatura numerosos trabalhos sobre a separação de molibdênio através de sua retenção em resina aniônica forte. Assim, o comportamento de um grande número de elementos em resinas aniônicas fortes foi estudado sistematicamente por vários autores (1 - 8), em diferentes meios.

Huffman, Oswalt e Willians<sup>(9)</sup> estudaram a separação de molibdênio do tecnécio utilizando resina aniônica forte e eluindo seletivamente o Mo com ácido clorídrico 0,1 M. Fisher e Meloche<sup>(10)</sup> separaram o molibdênio de rênio, utilizando Amberlite IR-400.

Hall e Johns<sup>(11)</sup> estudaram a separação de tecnécio do molibdênio usando resina aniônica forte, eluindo seletivamente o molibdênio com a mistura oxalato de potássio 0,5 M mais NaOH 0,5 M numa modificação do método de Preuss<sup>(12)</sup>.

Bunney, Balton, Pascual e Foti<sup>(13)</sup> determinaram o coeficiente de distribuição para vários elementos, entre os quais o molibdênio, o nióbio, o tório, o urânio e o zircônio, em resinas Dowex 2-HCl, Dowex 2-HNO<sub>3</sub> e Dowex 2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Verificaram que em sistema sulfúrico a absorção de molibdênio, de nióbio, de zircônio e de urânio diminui também com o aumento de concentração do ácido sulfúrico. Isto significa que aumenta a concentração do ânion hidrogenossulfato, o qual compete com o molibdênio e o urânio, diminuindo a capacidade de retenção desses elementos.

Numerosos trabalhos tratam ainda da separação de molibdênio em produtos de fissão, utilizando resina aniônica forte. Assim, Barnes e Lang<sup>(14)</sup> fizeram a separação de molibdênio em mistura de produtos de fissão baseada preliminarmente no comportamento do Mo-VI em resina aniônica forte. O Mo-VI é retido das soluções 5 a 9 M em HCl e eluído com soluções de acetato de amônio 6 M.

Buchanan, Faris, Orlandini e Hughes<sup>(15)</sup> separaram o Mo presente na liga binária com o plutônio, eluindo-o da coluna com HNO<sub>3</sub> 8 M.

Porém, pouca atenção tem sido dada ao uso analítico de resinas aniônicas fracas, provavelmente devido à cinética mais lenta das reações de troca e por operar numa faixa de pH mais estreita do que para a aniônica forte. Kuroda, Ishida e Kiriyaama<sup>(16)</sup> determinaram coeficientes de distribuição de quarenta elementos em HCl 1 a 9 M utilizando resina aniônica

fraca. Este estudo proporcionou também uma separação como terras raras-tório, Tl(III)-Bi(III), e Sn(IV)-Sb(III), os quais são difíceis de separar usando resina aniônica forte.

Baseadas nestas informações, procurou-se, inicialmente, neste trabalho, aplicar a técnica de troca iônica para a separação de urânio e molibdênio utilizando resina aniônica fraca. As experiências feitas anteriormente usando resina aniônica forte (Amberlite IR-400) mostraram que o molibdênio é fortemente retido na coluna, confirmando os resultados da literatura, porém o urânio é apenas parcialmente retido, não se conseguindo a sua fixação total na presença de molibdênio. Na eluição, o urânio é removido muito bem com uma mistura de nitrato de amônio 1 M-ácido nítrico 0,1 M, o que não ocorre com o molibdênio. Experimentaram-se muitos eluentes citados na literatura, com bons rendimentos para o molibdênio, a saber, hidróxido de sódio, oxalato de potássio, ácido clorídrico, ácido nítrico e acetato de amônio, porém, em caso algum se obteve resultado satisfatório. O molibdênio fica fortemente retido na resina, envenenando-a. Um trabalho de Vita, Walker, Trivisonno e Sparks<sup>(17)</sup> que trata da retenção de urânio a partir da solução contendo nitrato de alumínio-ácido nítrico e ácido clorídrico em resina Dowex-1 (forte), bem como a separação de U do Mo usando a mesma resina, chegou à mesma conclusão: o urânio é retido fortemente na resina e sua eluição é fácil; o molibdênio é também retido facilmente, porém, a sua eluição é difícil. Eles recomendam mesmo o uso de nova partida de resina para cada operação.

Em vista destas dificuldades, estudou-se, inicialmente, o comportamento da resina aniônica fraca para a separação do par U-Mo. Entretanto, as experiências mostraram que apesar de a resina aniônica fraca reter relativamente bem o molibdênio, não se conseguia uma separação perfeita dos dois elementos. Verificou-se que havia apenas um bom enriquecimento de molibdênio na resina aniônica fraca e de urânio na aniônica forte.

Para contornar esta dificuldade procurou-se em seguida substituir a resina aniônica fraca por uma de carvão ativo granulado no qual a adsorção de molibdênio é bastante seletiva. Vários trabalhos tratam do problema de adsorção de molibdênio em carvão ativo a partir de soluções aquosas. Arnold<sup>(18)</sup> estudou a separação de Mo por adsorção em carvão ativo nas soluções resultantes da extração de urânio com amina (processo Amex). Hollis e Dixon<sup>(19)</sup> investigaram o uso do carvão ativo para separar o Mo do U nas lixívias antes da recuperação do urânio por troca iônica ou por extração por solventes, pois o molibdênio é um grande interferente nestes processos de separação. Estudando o processo em batelada e em coluna verificaram que uma solução de hidróxido de sódio de concentração não superior a 4% era suficiente para eluir o Mo da coluna de carvão. Shiff e Viklund<sup>(20)</sup> sugeriram também esta purificação prévia de molibdênio em coluna de carvão, antes da passagem da solução por resina aniônica. El-Garhy e col.<sup>(21)</sup> estudaram a separação de <sup>99m</sup>Tc do molibdênio irradiado através da retenção deste em carvão ativo, bem como Tarkovkaya<sup>(22)</sup> e col. verificaram o mecanismo de retenção de microquantidades deste elemento em coluna de carvão. Bril e col.<sup>(23)</sup> purificaram também várias soluções de urânio, por adsorção seletiva de molibdênio em carvão.

Na segunda parte deste trabalho discute-se a separação urânio-molibdênio em soluções sulfúricas utilizando-se duas colunas: a primeira de carvão ativo granulado para a separação prévia de molibdênio e a segunda de resina aniônica forte para retenção de urânio. O molibdênio retido na coluna de carvão foi eluído com uma solução NaOH 0,5 M ou NH<sub>4</sub>OH 0,5 M e o urânio eluído da resina com uma solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1 M-HNO<sub>3</sub> 0,1 M.

Este estudo de separação foi desenvolvido principalmente com a finalidade de purificar e separar estes dois elementos contidos em lixívias sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais. Para tanto, propôs-se um esquema de separação de U e Mo das lixívias deste mineral baseada na utilização de duas colunas ligadas em série: uma de carvão ativo granulado e outra de resina aniônica forte. O princípio de separação é muito simples. Percolando-se inicialmente a lixívia sulfúrica pela coluna de carvão, retém-se seletivamente o molibdênio. O efluente passa em seguida pela coluna de resina onde o urânio é retido. Obtém-se, assim, a separação dos dois elementos os quais são eluídos separadamente das colunas usando-se eluentes apropriados.

## 2 – Importância do Problema

As características incomuns tanto de natureza mineralógica quanto do comportamento químico dos minerais uraníferos brasileiros torna o aproveitamento de urânio um problema de difícil solução quando comparado com a exploração de outras jazidas difundidas em todo mundo.

Embora o teor de urânio no mineral uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, seja à primeira vista bastante satisfatória, o mineral só poderá ser economicamente explorado pela integração do molibdênio na economia do processo, em virtude da dificuldade de lixiviação total do urânio.

A composição média provável do mineral é: 0,2%  $U_3O_8$ , 0,5%  $MoO_3$ , 1,5%  $ZrO_2$ , 0,04%  $V_2O_5$ , 5%  $Fe_2O_3$ , 1%  $TiO_2$ , 54%  $SiO_2$ , 8%  $Al_2O_3$ , 5%  $CaO$ , 7%  $K_2O$ . o restante distribuído em  $SrO$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_2$ ,  $BaO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$ ,  $PbO$  e  $Y_2O_3$ .

Estudos realizados sobre o tratamento desse mineral indicam que a lixiviação deve ser processada com ácido sulfúrico em meio oxidante com reciclagem. Nestas condições, a composição média provável dos principais constituintes da lixívia é a seguinte: 0,5 a 1,5 g U/l, 0,2 a 0,6 g Mo/l e 4 a 8 g Fe/l.

Neste trabalho indica-se um esquema de aproveitamento de urânio e de molibdênio dessas lixívias até as suas formas finais comerciáveis de diuranato de sódio ou diuranato de amônio e molibdato de amônio, respectivamente. O esquema basicamente consta de duas colunas ligadas em série, sendo a primeira constituída de carvão ativo granulado onde é feita a adsorção seletiva de molibdênio e a segunda de resina aniônica forte onde é retido seletivamente o urânio. O molibdênio é eluído da coluna de carvão com uma solução de  $NH_4OH$  0,5 M e recuperado na forma de molibdato de amônio por uma simples evaporação da solução. O urânio é eluído da coluna de resina aniônica forte com uma solução de  $NH_4NO_3$  1 M– $HNO_3$  0,1 M. Em seguida faz-se a precipitação de diuranato de sódio ou de amônio.

Apesar de não se ter procedido um estudo econômico do processo, existe a possibilidade de uma instalação de beneficiamento na boca da mina segundo o método aqui apresentado.

## PARTE I

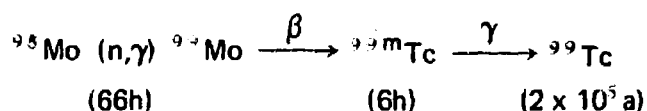
## SEPARAÇÃO DO PAR Mo(VI) – U(VI) POR SORÇÃO DO MOLIBDÊNIO EM RESINA ANIÔNICA FRACA E FIXAÇÃO DE URÂNIO EM RESINA ANIÔNICA FORTE

## 1 – Trabalho Experimental

Apresentamos um estudo de separação de urânio e molibdênio utilizando resinas trocadoras de íons. O comportamento de urânio e de molibdênio foi estudado separadamente usando-se colunas de resinas aniônicas forte e fraca. O mesmo estudo foi realizado com elementos como o ferro e o zircônio, presentes em lixívia sulfúrica de minerais juntamente com o urânio e o molibdênio.

## 1.1 – Materiais e Reagentes:

- Colunas de resina construídas em vidro, com as seguintes dimensões: 8 mm de diâmetro interno x 200 mm de comprimento, 11 mm x 320 mm e 5 cm x 1,0 m.
- Resina aniônica fraca Dowex-3, X-8, 30 malhas
- Resina aniônica forte IRA-400, X-8, 30 malhas
- Traçador de molibdênio obtido pela irradiação de  $\text{MoO}_3$  no reator IEAR-1 do Instituto de Energia Atômica, segundo a reação:



A solução foi preparada dissolvendo-se o óxido irradiado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e acertando o pH da solução a 1,7 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 1.2 – Equipamentos

- Detector Geiger Müller e escalímetro da Nuclear Chicago, para detecção de partículas beta
- Analisador de raios gama monocanal, com detector de NaI (TI) de 2", modelo 8753 da Nuclear Chicago
- Espectrofotômetro modelo 139 UV-VIS, Hitachi Perkin-Elmer
- Polarógrafo E-261, Metrohn AG Herisau
- Potencímetro modelo E-396, Metrohn AG Herisau.

## 1.3 – Métodos Analíticos

**Molibdênio:** O método utilizado baseia-se na determinação da absorvância do complexo tiocianico de Mo-V em acetato de butila. As soluções aquosas são reduzidas com cloreto estânico em presença de sulfato ferroso como catalisador, sendo em seguida adicionado tiocianato de amônio. O complexo de cor laranja-avermelhada é extraído com acetato de butila, procedendo-se à determinação num comprimento de onda de  $470 \text{ m}\mu$ , em cubas de quartzo de 0,5 a 2 cm. Limite de detecção:  $10 \mu\text{g}$ , erro relativo de  $\pm 2\%$  <sup>(24)</sup>.



**Controle Radiométrico:** O  $^{99}\text{Mo}$  usado nas experiências tem meia vida de 66 horas e decai por desintegração beta (1,18 MeV) a  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Este tem meia vida de 6 horas e decai por emissão gama a  $^{99}\text{Tc}$ , o qual tem meia vida longa, de  $2 \times 10^5$  anos. A atividade do molibdênio pode ser medida por via beta ou por via gama. Para a contagem gama é preciso que o equilíbrio radioativo entre  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  seja atingido antes de se fazer a medida. Esse tempo de equilíbrio é de 22,9 horas. Porém, através da contagem beta, usando um absorvedor de alumínio de aproximadamente  $13 \text{ mg/cm}^2$  para remover elétron de conversão decorrente do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , pode se fazer a medida imediatamente, sem esperar que o equilíbrio radioativo seja alcançado. Nas experiências realizadas com traçador de molibdênio, o controle foi feito por contagem gama, por comodidade de trabalho.

**Urânio:** O método colorimétrico usado baseia-se na medida da absorbância do complexo formado entre o U-VI e água oxigenada, em meio alcalino <sup>(25)</sup>. Esta reação conduz à formação de cor amarela de peruranato de sódio. As leituras foram feitas em comprimento de onda  $329 \text{ m}\mu$ , usando-se cubas de quartzo de 0,5 a 2 cm. Limite de detecção: 0,2 mg. Erro relativo:  $\pm 5\%$ . Em algumas experiências o urânio foi analisado polarograficamente <sup>(24)</sup>. A determinação volumétrica de urânio é baseada nos trabalhos de Main <sup>(29)</sup> e Brill e col. <sup>(30)</sup>. O princípio do método é a redução de urânio a U-IV com cloreto estânico, oxidação de U-IV com cloreto férrico e titulação de Fe-II com solução de dicromato de potássio, usando difenilamina como indicador.

**Ferro:** O ferro é determinado como complexo orto-fenatrolina ferroso, após a redução de Fe-III a Fe-II, em meio clorídrico. A coloração vermelha deste complexo é desenvolvida a pH 2,5–3,0 e medida espectrofotometricamente em  $512 \text{ m}\mu$  <sup>(26)</sup>.

**Sulfatos:** A determinação foi feita por método gravimétrico por precipitação de sulfato de bário, após a purificação da solução usando resina catiônica <sup>(27)</sup>.

**Zircônio:** Para determinação da macroquantidade de zircônio, utilizou-se um método gravimétrico precipitando o zircônio com ácido mandélico <sup>(27)</sup>.

**Micro-determinações de zircônio <sup>(28)</sup>** — O método baseia-se na determinação da intensidade de coloração devida ao complexo Zr-ácido clorânflico em ácido perclórico 2 M em comprimento de onda  $340 \text{ m}\mu$ . A separação de zircônio é feita por extração com alamina-336-benzeno em meio clorídrico 10 M.

#### 1.4 — Procedimento

A solução de carga, uma solução sulfúrica contendo urânio e molibdênio, foi percolada em coluna trocadora de íons com uma velocidade de  $1 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ . A eluição dos elementos da coluna foi feita com a mesma velocidade. O comportamento do urânio e do molibdênio, assim como dos elementos interferentes, foi estudado separadamente em coluna de resina aniônica fraca e coluna de resina aniônica forte. Em todas elas observou-se a seguinte seqüência de operações: a) carga; b) lavagem; c) eluição.

Os estudos foram realizados inicialmente utilizando-se como solução de carga uma mistura sintética contendo os dois elementos, urânio e molibdênio, na proporção de 2 : 1, proporção essa encontrada normalmente em lixírias sulfúricas do minério do Morro do Agostinho. A composição aproximada das soluções sulfúricas era: 1 g U/l, 0,5 g Mo/l, 50 g  $\text{SO}_4^{=}$ /l e em pH 1,7. Essas são as características aproximadas de algumas lixírias do Morro do Agostinho.

Para a separação do par U-Mo a solução sulfúrica contendo os dois elementos foi percolada inicialmente em coluna de resina aniônica fraca para a retenção do molibdênio. O efluente desta coluna foi percolado em seguida em coluna aniônica forte para a sorção de urânio. O molibdênio foi eluído da aniônica fraca com uma solução 50 g NaOH/l e o urânio da aniônica forte com uma solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M-  $\text{HNO}_3$  0,1 M.

## 2 – Dados Experimentais

### 2.1 – Comportamento em Resinas Aniônicas Forte e Fraca

#### 2.1.1 – Experiências com molibdênio:

Estudou-se, inicialmente, a capacidade de retenção de molibdênio na resina aniônica forte e aniônica fraca, utilizando-se traçador de  $^{99}\text{Mo}$ . Prepararam-se duas colunas, uma com 3 ml de resina aniônica fraca e outra com 3 ml de aniônica forte. Percolaram-se 190 ml de uma solução sulfúrica de molibdênio com uma atividade de  $10854 \pm 104$  cpm/3 ml (contagem gama total) em cada uma das colunas. Fez-se o controle radiométrico em cada uma das frações do efluente. Registrou-se a medida imediatamente após a coleta do efluente e repetiu-se depois de 23 horas, tempo necessário para atingir o equilíbrio radioativo entre  $^{99}\text{Mo}$  e  $^{99m}\text{Tc}$ . Os resultados acham-se na figura 1 onde se pode observar que as atividades dos efluentes da coluna aniônica fraca após atingir o equilíbrio são superiores às atividades dos efluentes da coluna aniônica forte, também após o equilíbrio. Isto significa que a coluna aniônica forte retém melhor o molibdênio que a aniônica fraca, confirmando os dados da literatura que indicam a grande afinidade do íon molibdato pela aniônica forte. Porém, a sua retenção em aniônica fraca é ainda considerada satisfatória, como ficou demonstrado neste trabalho.

Com as colunas carregadas estudou-se a eluição do molibdênio. Fez-se antes uma lavagem com água desionizada e em seguida o molibdênio foi eluído com uma solução NaOH 50 g/l. O controle foi também feito por medida da atividade gama em 3 ml de cada fração, segundo as condições anteriores. Pode-se observar pelas figuras 2 e 3 que as atividades dos eluídos da coluna aniônica fraca são superiores às dos eluídos da aniônica forte após atingir o tempo de equilíbrio, indicando que o molibdênio é mais facilmente eluído da aniônica fraca. A figura 4 mostra as atividades de 3 ml totais de resina aniônica fraca e de aniônica forte que sofreram o mesmo processo de carga e eluição. Verifica-se claramente que a atividade residual de molibdênio da resina aniônica fraca é inferior à da aniônica forte, após atingir o equilíbrio radioativo. Tudo indica que o molibdênio é mais facilmente eluído da coluna aniônica fraca.

Em vista dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- a) há ótima retenção de molibdênio em resina aniônica forte;

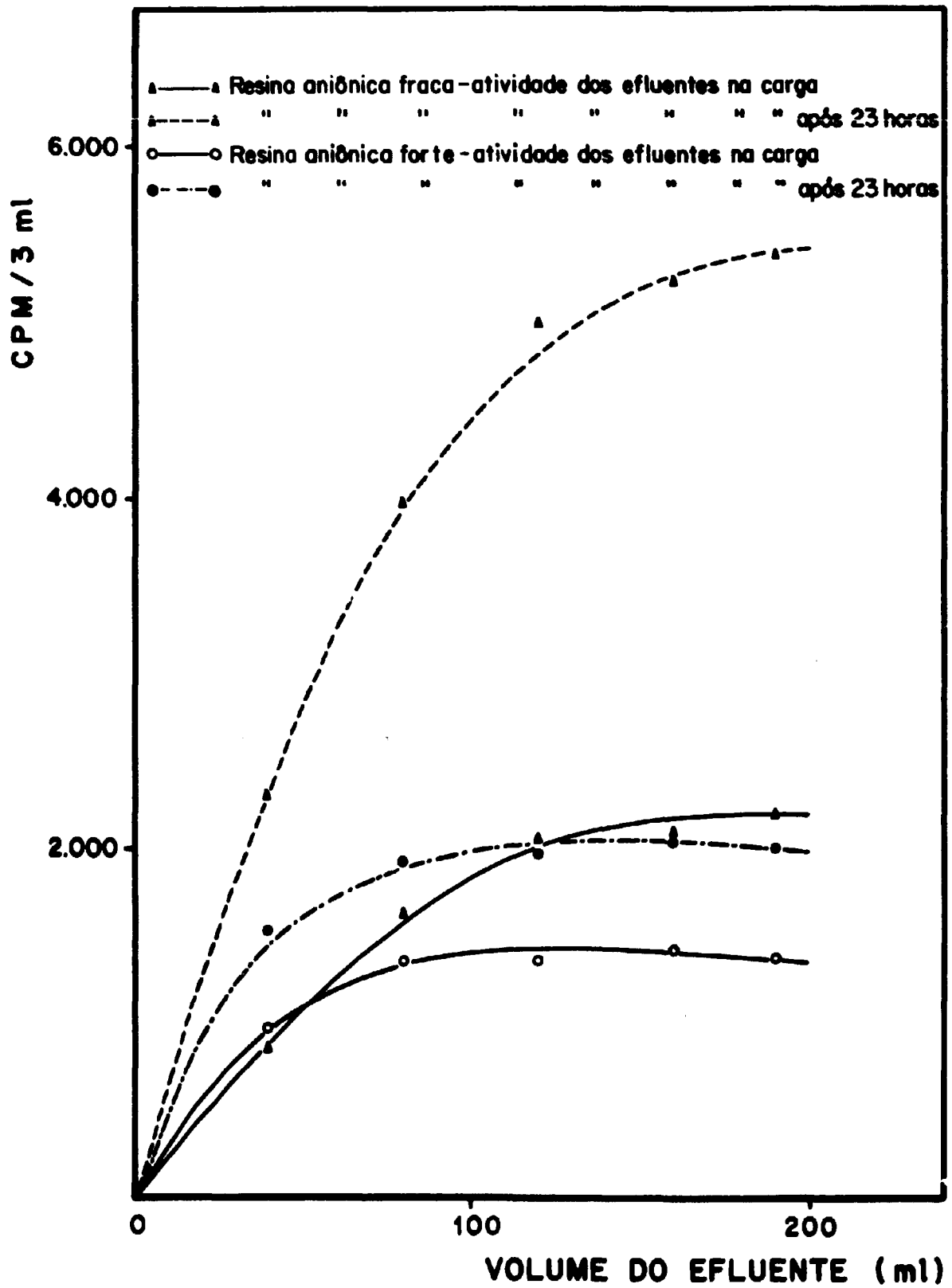


Figura 1 - Acompanhamento das atividades dos efluentes da coluna.

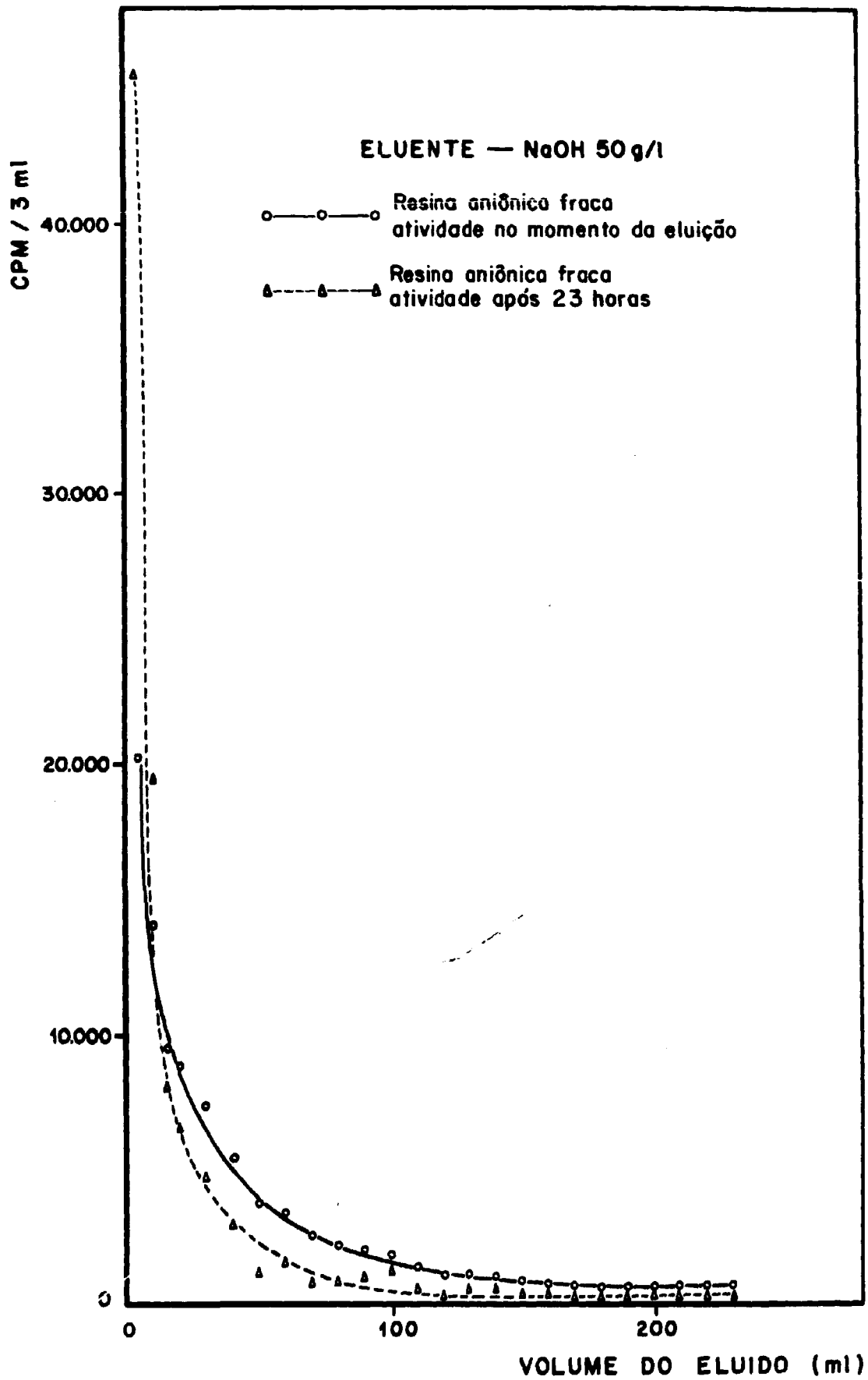


Figura 2 — Curva de eluição de molibdênio da resina aniônica fraca.

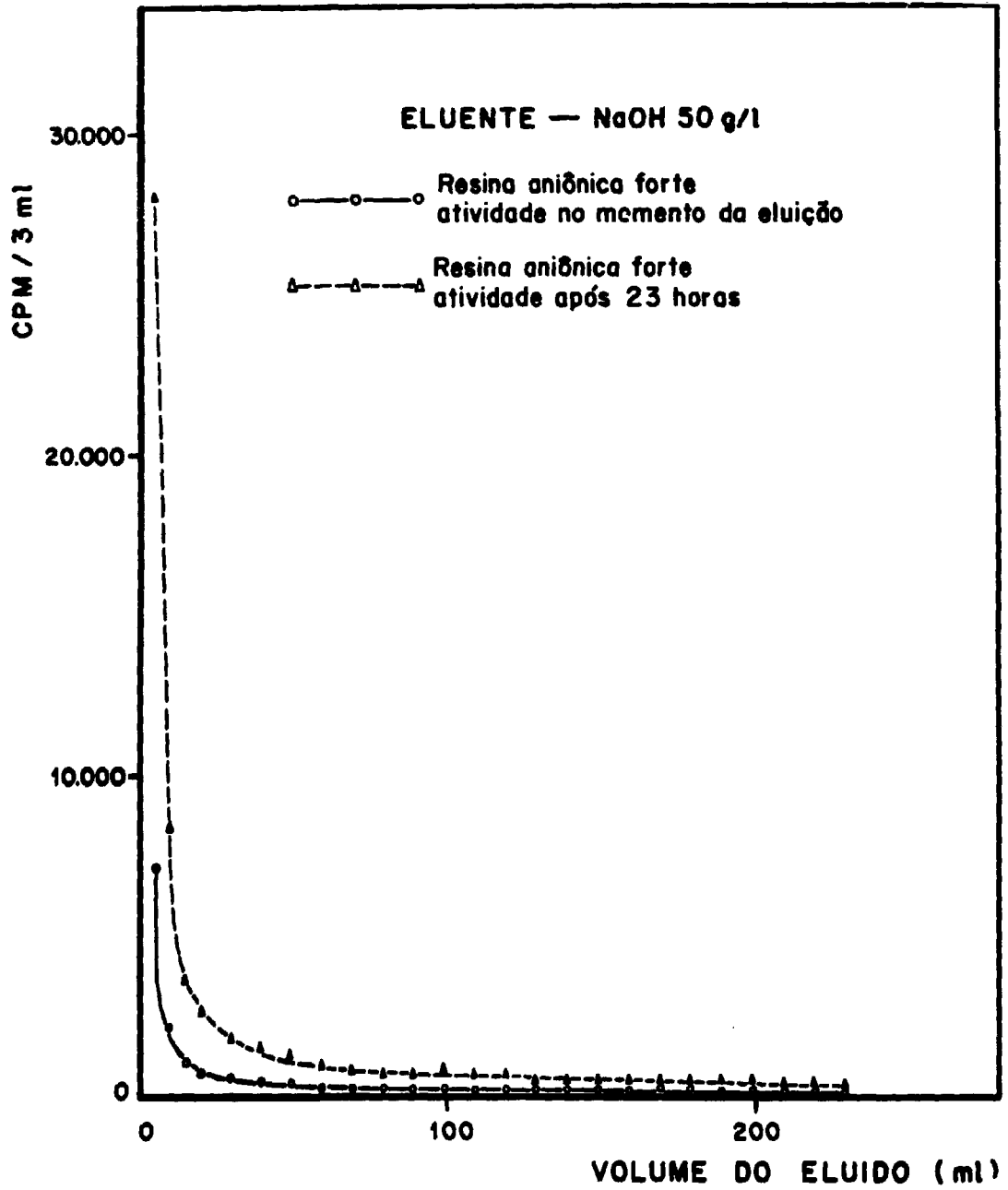


Figura 3 — Curva de eluição do molibdênio da resina aniônica forte.

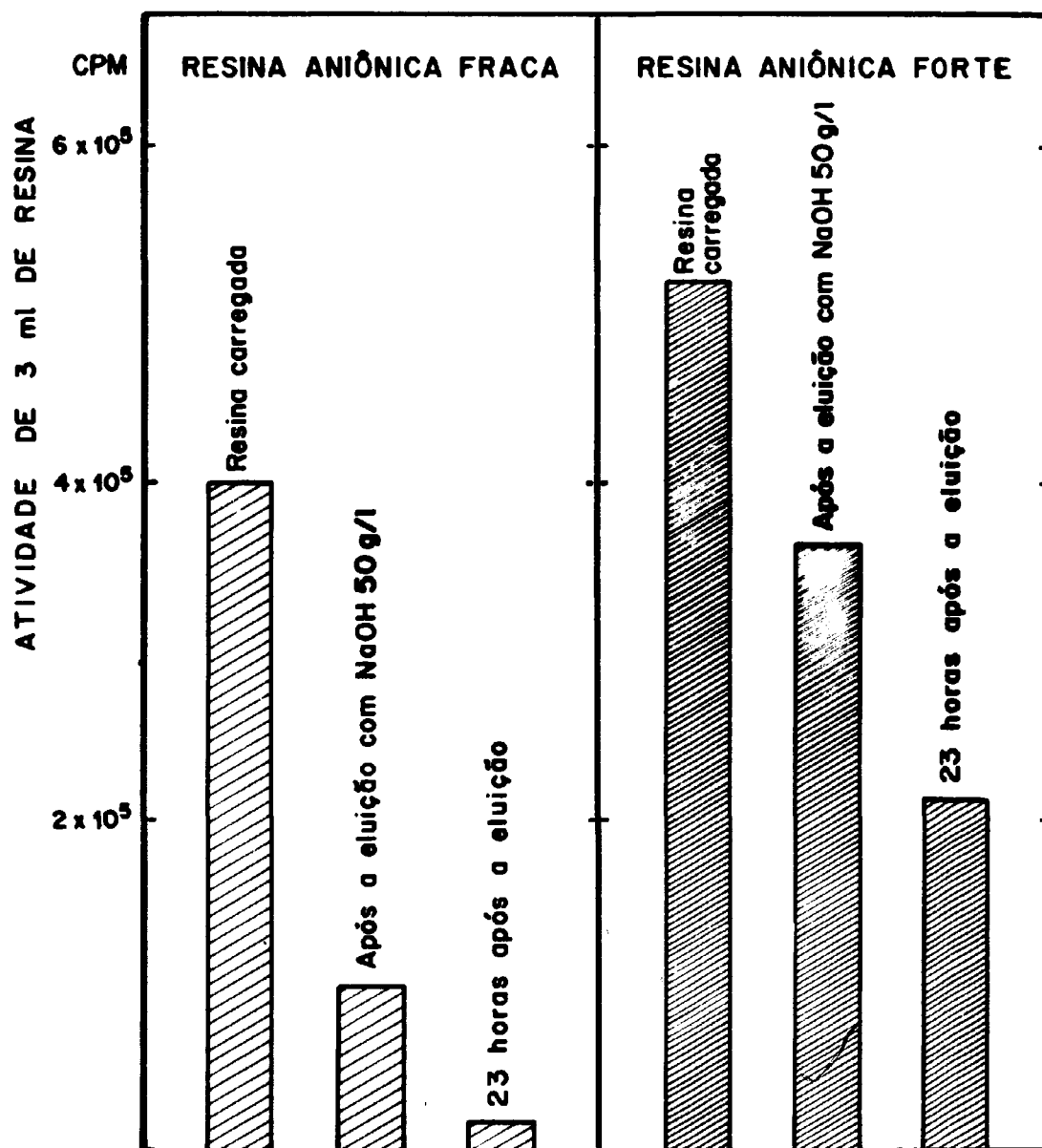


Figura 4 - Atividade do molibdênio na resina.

- b) a retenção do molibdênio em resina aniônica fraca é boa apesar de inferior à da aniônica forte;
  - c) quanto à eluição, o molibdênio é mais facilmente removido da resina aniônica fraca, apesar de não ser total.
- A eluição da coluna aniônica forte é muito mais difícil.

Estudou-se também outros eluentes, entre eles, a mistura de nitrato de amônio 1 M—ácido nítrico 0,1 M, que é o reagente indicado para eluição de urânio da resina aniônica. Experiências realizadas em condições idênticas revelaram que a eficiência de eluição desse reagente para o molibdênio é muito baixa quando comparada com solução de NaOH. A figura 5 mostra que essa mistura elui muito pouco, o molibdênio, porém, elui mais seletivamente o seu descendente, o tecnécio-99m. A figura 6 mostra as atividades de 3 ml de resina carregada, da resina logo após a eluição e da mesma resina 23 horas depois. Nota-se que as atividades da resina logo após a eluição e após atingir o equilíbrio, diferem pouco, diferença essa decorrente do decaimento de  $^{99}\text{Mo}$ .

### 2.1.2 — Experiências com urânio

Realizaram-se as experiências semelhantes com urânio em resinas aniônicas fraca e forte. Como influente foi utilizada uma solução de sulfato de urânio 3,5 g U/l, pH 1,7, pH ótimo de retenção de urânio em aniônica forte. Foram preparadas duas colunas, uma contendo 3 ml de resina aniônica forte e outra 3 ml de aniônica fraca, em cada uma foram percolados 100 ml do influente. Usou-se como eluente a solução de nitrato de amônio 1 M - ácido nítrico 0,1 M. As análises realizadas revelaram que a retenção de urânio em resina aniônica forte (cerca de 90%) é superior à retenção em aniônica fraca (cerca de 20%), nas mesmas condições.

### 2.1.3 — Experiências com a mistura urânio-molibdênio

Preparou-se uma solução pH 1,7 (pH aproximado das lixívia sulfúricas do mineral uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas) contendo 1,0 g U/l e 0,5 g Mo/l. Esta relação é a encontrada, usualmente, nas lixívia sulfúricas do mineral citado. Foram percolados 500 ml dessa solução em uma coluna contendo 15 ml de resina aniônica fraca. Os resultados podem ser vistos na figura 7, que dá a curva de quebra ("break through") para o molibdênio e para o urânio. Verifica-se que a retenção do urânio é baixa, os primeiros 200 ml efluentes atingindo já a concentração do influente, enquanto que para o molibdênio após 500 ml percolados, o efluente não atinge a metade da concentração inicial. Isto mostra que a resina aniônica fraca retém satisfatoriamente o molibdênio na presença de urânio, apesar de a retenção não ser seletiva, pois, o urânio também é retido, embora menos que o molibdênio.

A mesma experiência foi realizada com resina aniônica forte para confirmar o comportamento do urânio e do molibdênio. O influente utilizado foi uma solução sulfúrica contendo, aproximadamente, 0,9 g U/l e 100 mg Mo/l. A figura 8 mostra as curvas de B.T. para cada um dos elementos. Pode-se observar que o molibdênio é retido totalmente indicando uma competição com o urânio, o que torna deficiente a retenção deste em resina aniônica forte.

Foi feito, também, a determinação da curva de B.T. para o urânio em resina aniônica forte, na ausência do molibdênio, conforme pode ser visto na figura 9. Por uma comparação entre as duas figuras (8 e 9) observa-se que a retenção do urânio é melhor quando da ausência

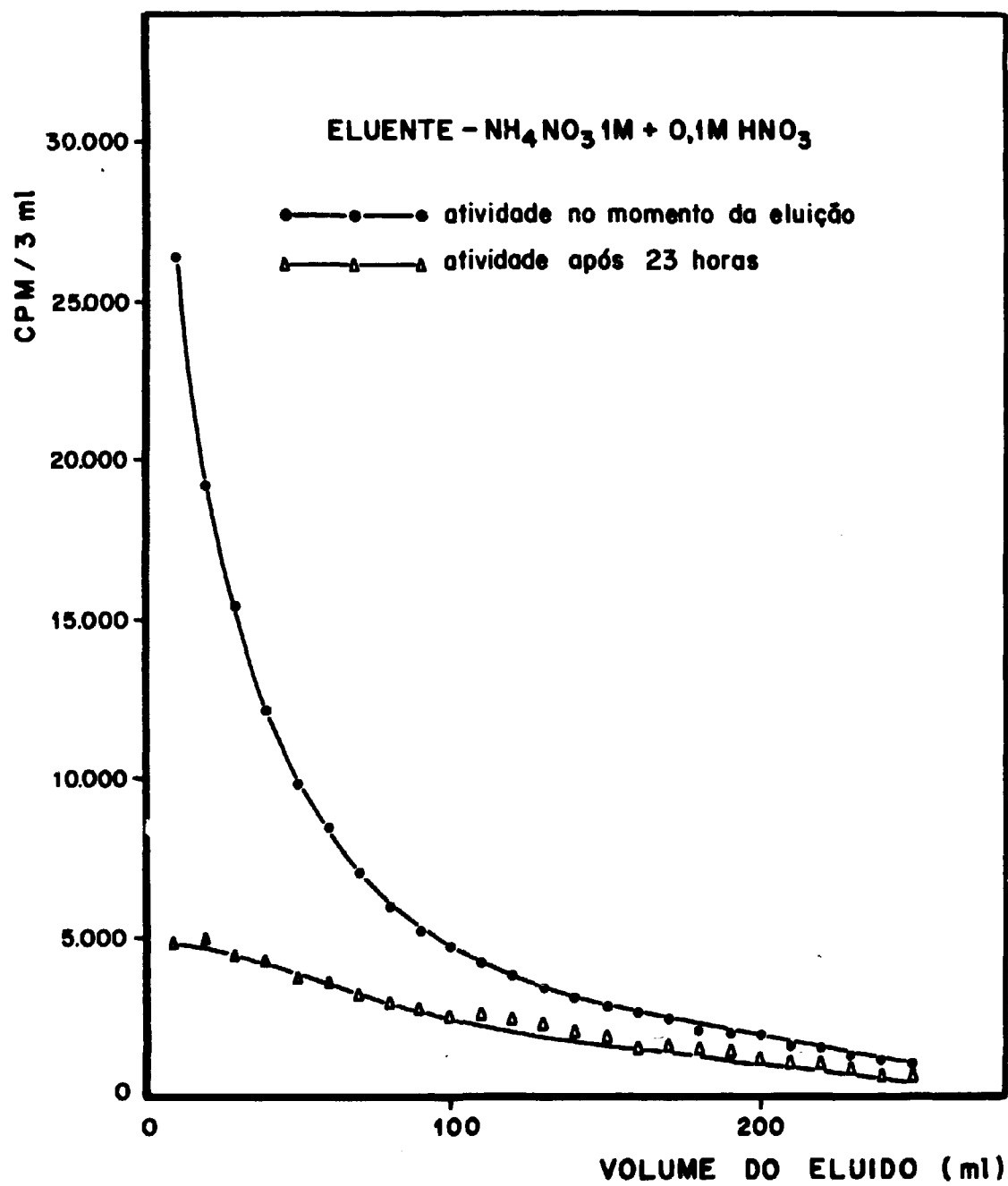


Figura 5 — Curva de eluição do molibdênio da resina aniônica fraca.



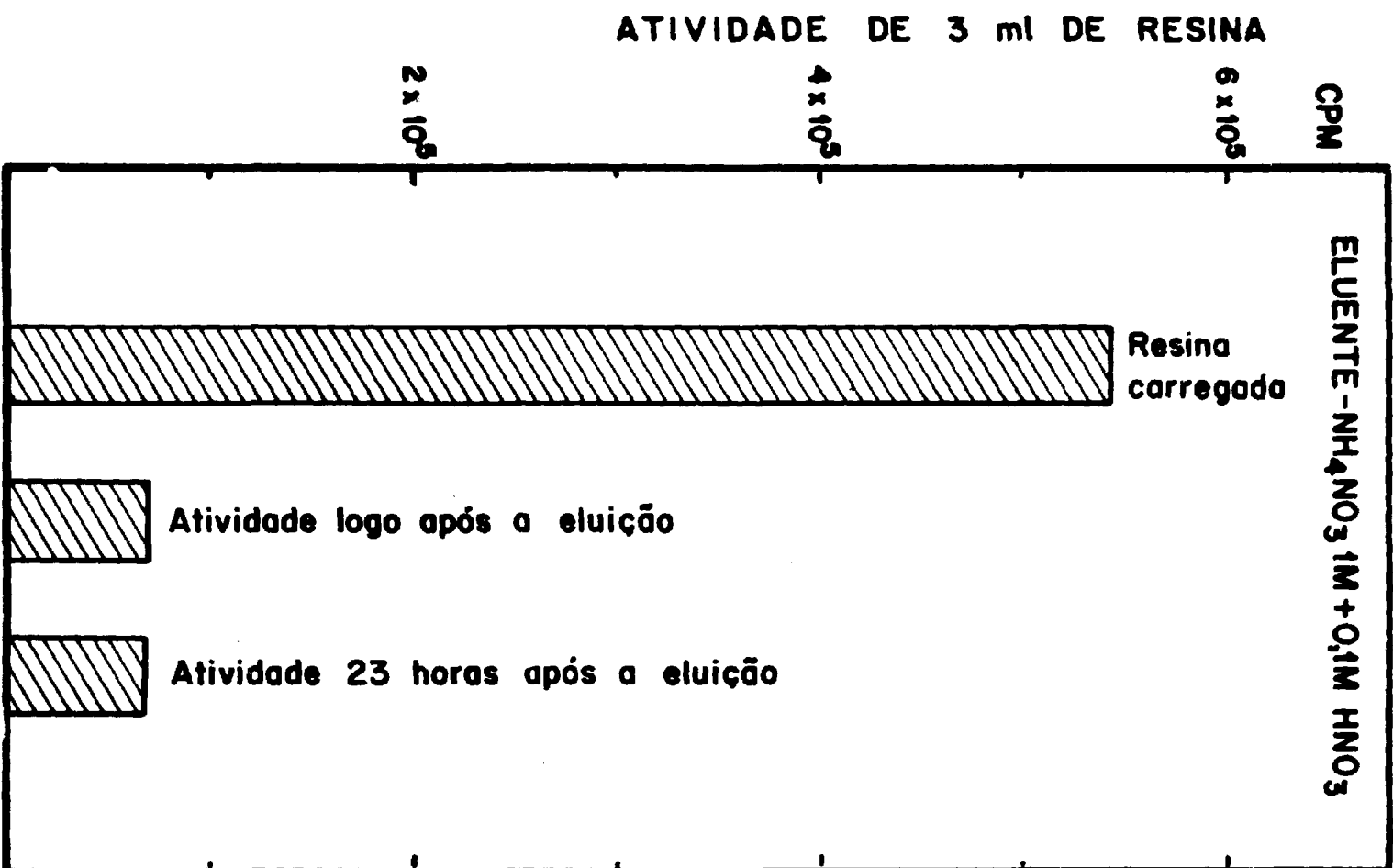


Figura 6 — Atividade do molibdênio na resina aniônica fraca.

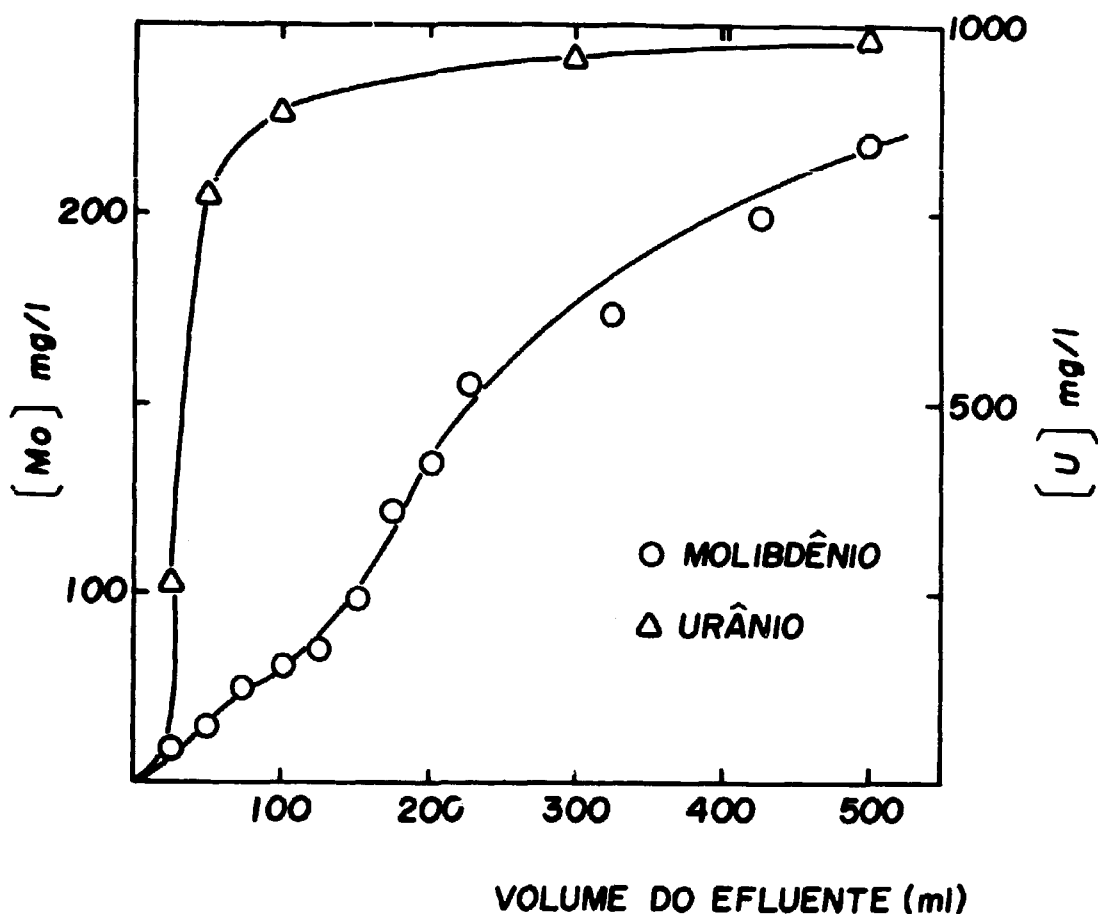


Figura 7 – Curvas de "break through" de urânio e molibdênio em resina aniônica fraca.

do molibdênio. O urânio retido na coluna foi eluído com a solução de nitrato de amônio 1 M-ácido nítrico 0,1 M e a curva de eluição é mostrada na figura 10.

Soluções contendo concentrações variadas de íon  $\text{SO}_4^{2-}$  foram percoladas em resina aniônica fraca com a finalidade de verificar o comportamento do urânio em presença de sulfato. A composição da solução de carga foi: 50, 80 e 120 g  $\text{SO}_4^{2-}$ /l, 1,13 g U/l e 459 mg Mo/l, com o pH ajustado em todas as soluções em 1,7. Os resultados obtidos mostraram que apesar de haver um deslocamento do urânio por parte do íon sulfato, ainda assim verifica-se uma retenção de cerca de 20% de urânio presente na solução.

Foi feito, também, um estudo do comportamento de ferro e zircônio (normalmente encontrados em lixívia sulfúrica do mineral do Morro do Agostinho), em colunas de resina aniônica forte. A composição da solução de carga era: 0,38 g Mo/l, 1,0 g U/l, 5,0 g Fe/l e 50 g  $\text{SO}_4^{2-}$ /l, pH = 1,7. A figura 11 mostra a curva de B.T. de ferro em resina aniônica forte, onde pode ser observado que a sorção de ferro é pequena, não chegando a prejudicar a retenção de urânio. A retenção máxima encontrada para o ferro foi de 1 mg Fe/ml de resina.

Experiência semelhante foi realizada para o zircônio utilizando como influente uma

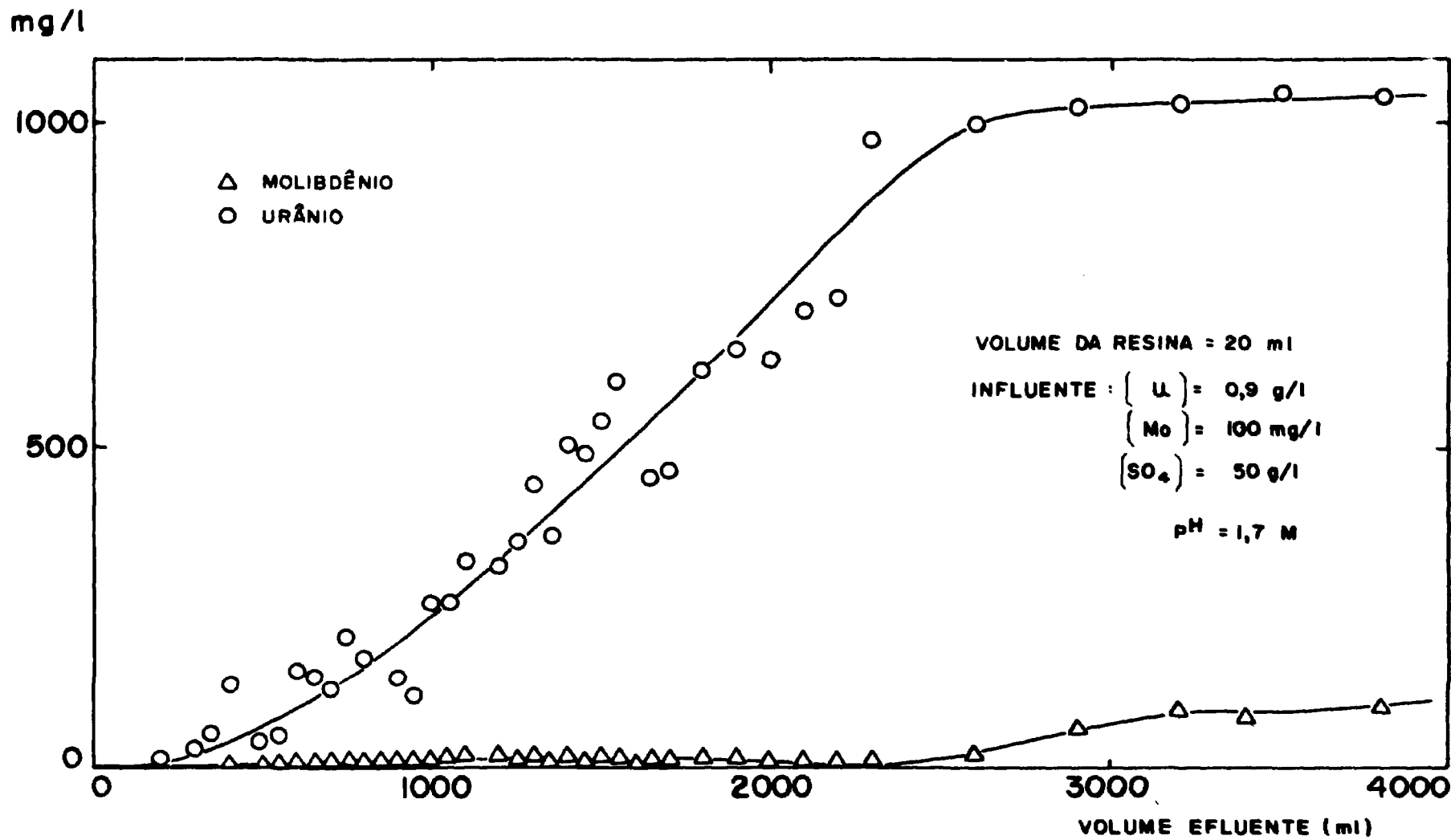


Figura 8 — Curvas de "quebra" (break through) de Mo e de U em resina aniônica forte.

[U] mg/l

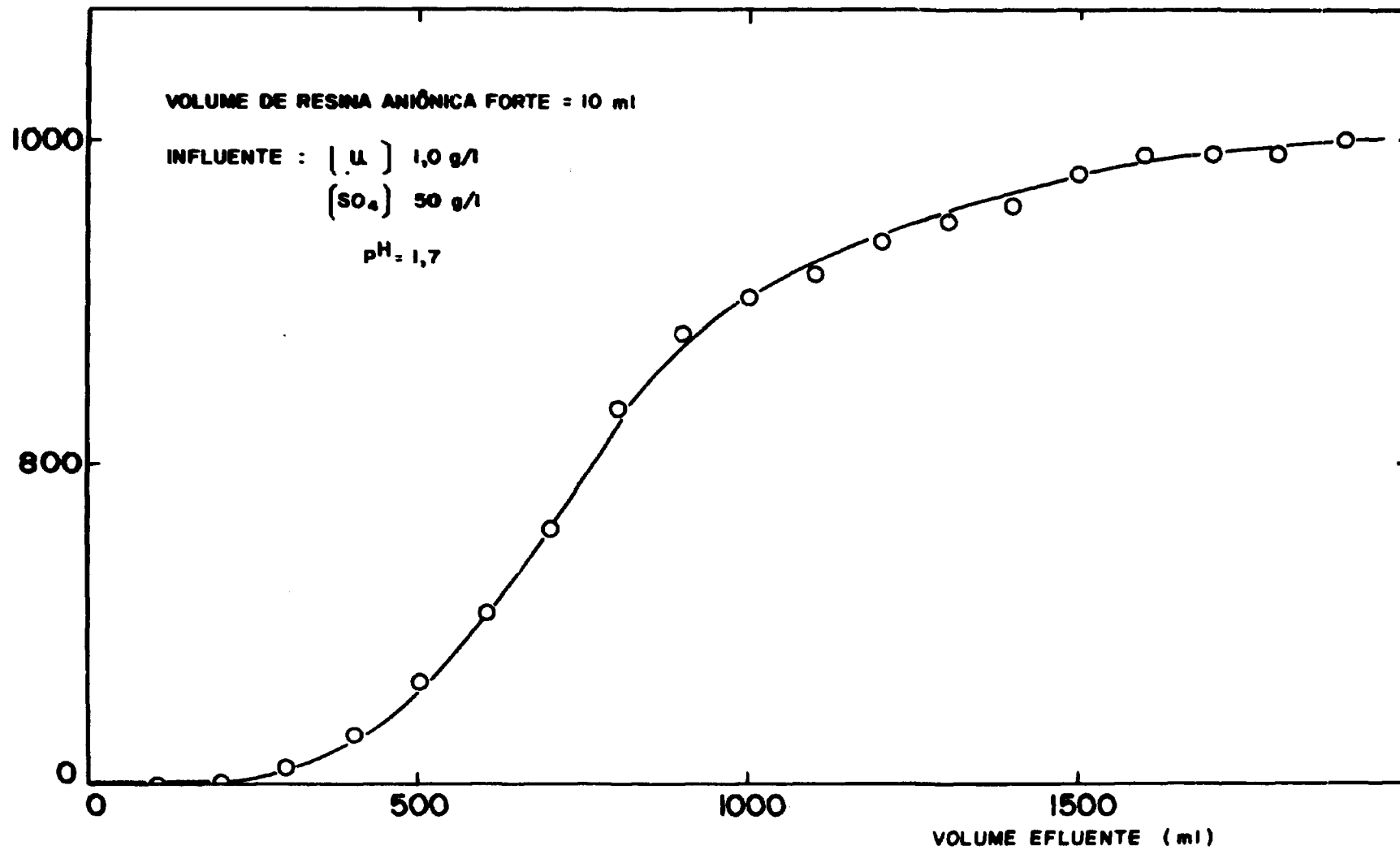


Figura 9 — Curva de quebra "break through" de Urânio em resina aniônica forte, na ausência de molibdênio.

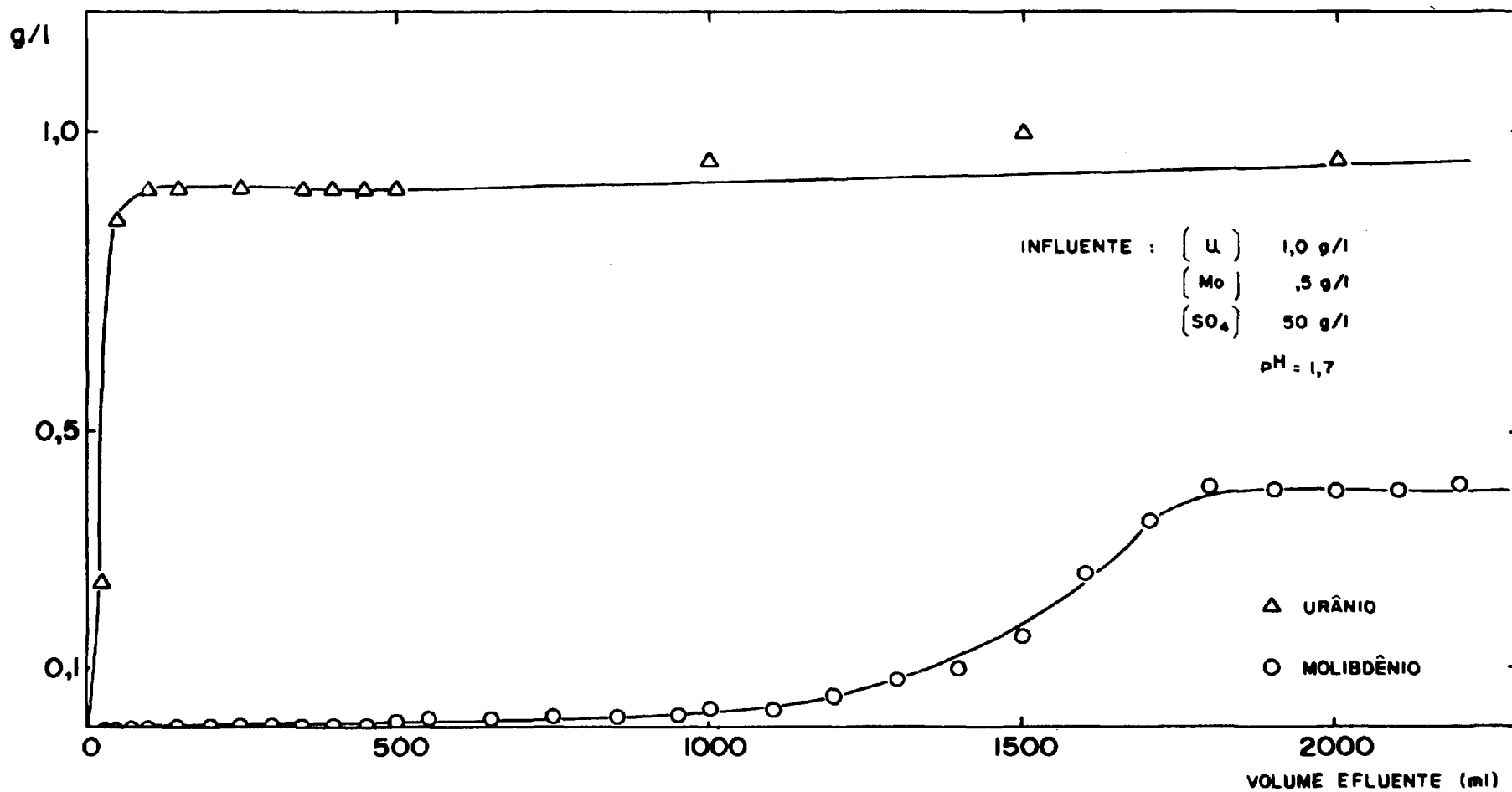


Figura 13 - Curvas de quebra ("break through") de urânio e de molibdênio em coluna de carvão.

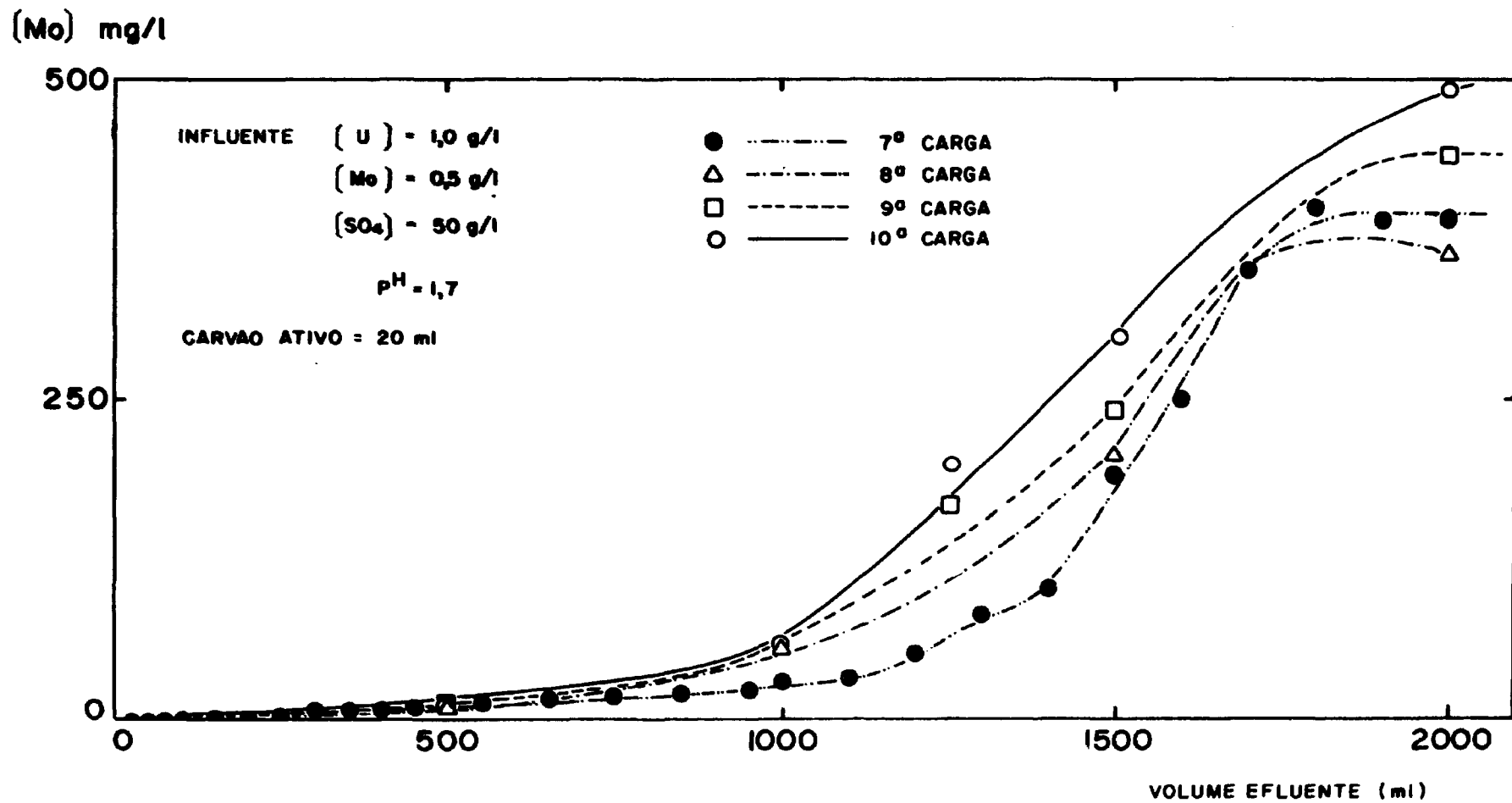


Figura 14 — Curvas de quebra ("break through") de molibdênio em coluna de carvão. Teste de reprodutibilidade de adsorção

Diversas concentrações de NaOH foram experimentadas para eluir o molibdênio retido na coluna de carvão. A figura 15 mostra as curvas de eluição usando soluções de NaOH 1,25 M, 0,5 M, 0,25 M e 0,15 M. Verifica-se que a melhor eluição se obtém com NaOH 1,25 M e 0,5 M. Com as concentrações inferiores a 0,5 M nota-se que o volume necessário para eluir a mesma quantidade de molibdênio cresce. Escolheu-se então, como eluente para o molibdênio, a solução de NaOH 0,5 M que será utilizada nas demais experiências. Visando uma instalação piloto deve ser estabelecido um compromisso entre a concentração e os volumes de NaOH usado para eluir o molibdênio, uma vez que mesmo solução NaOH 0,15 M elui ainda bem o molibdênio.

Levando-se em consideração que o molibdênio é mais facilmente recuperado das soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , pois, por uma simples evaporação cristaliza-se o molibdato de amônio, foram estudadas também soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 M e 1 M como eluentes. A figura 16 mostra as curvas de eluição correspondentes, onde se observa que a eluição com  $\text{NH}_4\text{OH}$  é bastante eficiente.

### 2.3 – Principais interferentes na retenção de Mo pelo carvão

Foram estudados alguns elementos normalmente presentes em lixívias sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho e que poderiam interferir na retenção de Mo nas colunas de carvão. Assim, foi estudada a interferência de ferro na adsorção de Mo. A experiência foi realizada utilizando-se 10 ml de carvão e como carga uma solução sulfúrica contendo 1,0 g U/l, 0,38 g Mo/l, 5,0 g Fe/l, 50 g  $\text{SO}_4^{2-}$ /l e pH 1,7. A figura 11 (parte I) mostra a curva de B.T. do ferro, onde se pode observar que a sua retenção pelo carvão é pequena, não chegando a prejudicar a retenção de Mo. A retenção máxima encontrada foi de 1 mg Fe/ml de carvão, por ciclo. A mesma experiência foi efetuada para verificar a interferência de zircônio na retenção de molibdênio, partindo-se de uma solução sulfúrica contendo: 0,4 g U/l, 150 mg Mo/l, 6,8 g  $\text{ZrO}_2$ /l, 150 g  $\text{SO}_4^{2-}$ /l, pH 0,6 (composição aproximada da lixívia quando contém Zr). A figura 12 mostra a curva de B.T. de zircônio no carvão. Nota-se que a retenção de zircônio é praticamente desprezível.

### 2.4 – Influência de velocidade de percolação na retenção de Mo em coluna de carvão

As experiências para conhecer a influência da velocidade de carga na retenção de Mo foram executadas em escala maior utilizando-se coluna contendo 1,2 litros de carvão. A figura 17 mostra o esquema da montagem utilizada e a figura 18 (foto) mostra a instalação utilizada. Como influente foi usada a mesma solução sulfúrica das experiências anteriores (0,5 g Mo/l e 1,0 g U/l). Além da velocidade de  $1,5 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (velocidade usada em todas as experiências) foram estudadas mais duas velocidades de percolação:  $3,0 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  e  $5,0 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , percolando-se em cada ciclo um volume de 350 litros. O molibdênio retido foi eluído com a mesma velocidade usada para carga, com uma solução  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 M e recuperado finalmente na forma de molibdato de amônio. Os resultados podem ser vistos na tabela II. Observa-se que a capacidade do carvão para retenção de molibdênio não varia com a velocidade, pelo menos até  $5 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . A figura 19 mostra a curva de B.T. de Mo quando a carga foi feita com a velocidade de  $3 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . Variando a velocidade a curva de B.T. apresenta o mesmo aspecto.

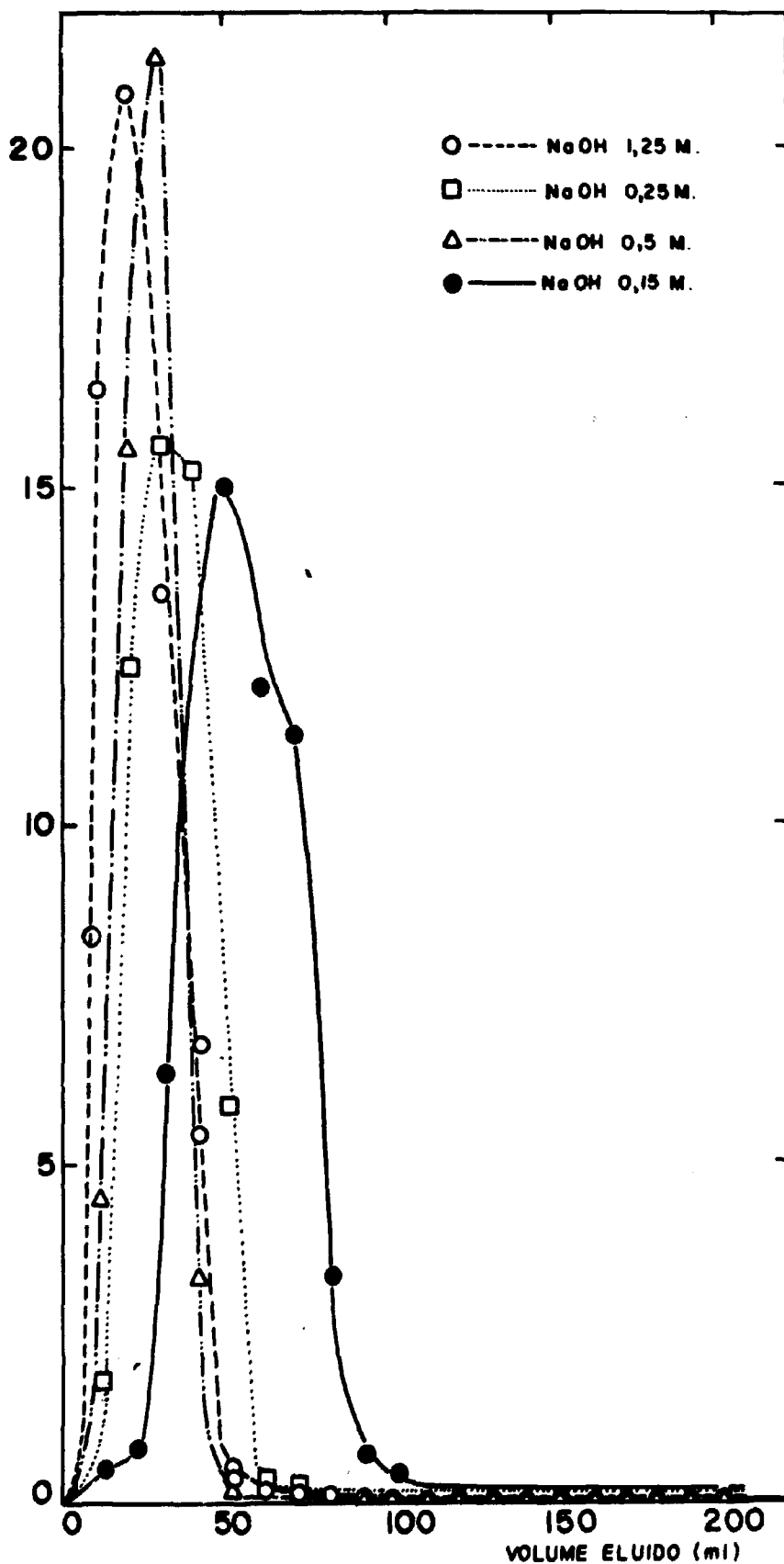


Figura 15 - Curvas de eluição de molibdênio da coluna de carvão, usando NaOH como eluente.



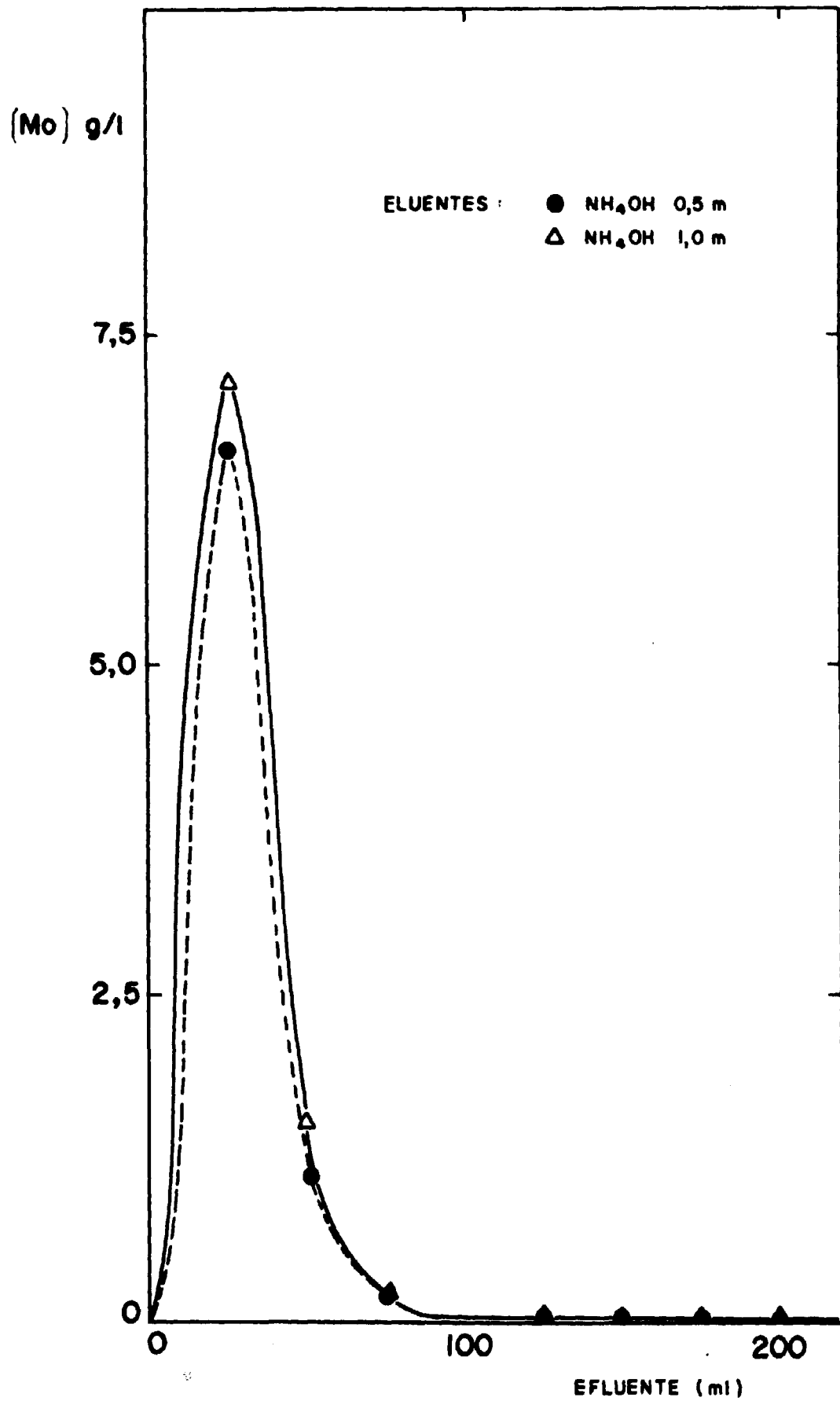


Figura 16 — Curvas de eluição de molibdênio da coluna de carvão:  $\text{NH}_4\text{OH}$  como eluente.

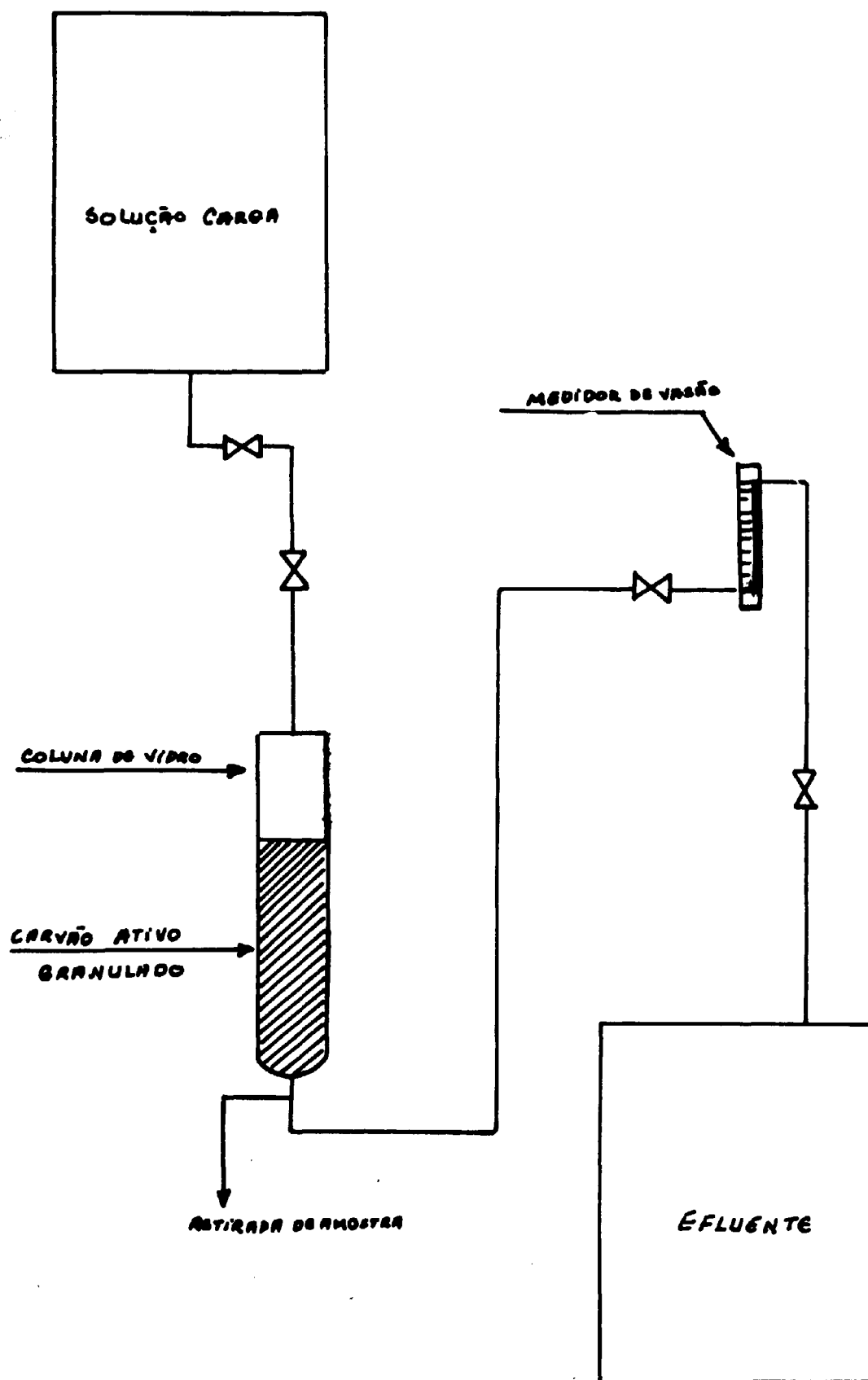


Figura 17 - Esquema da montagem utilizada.

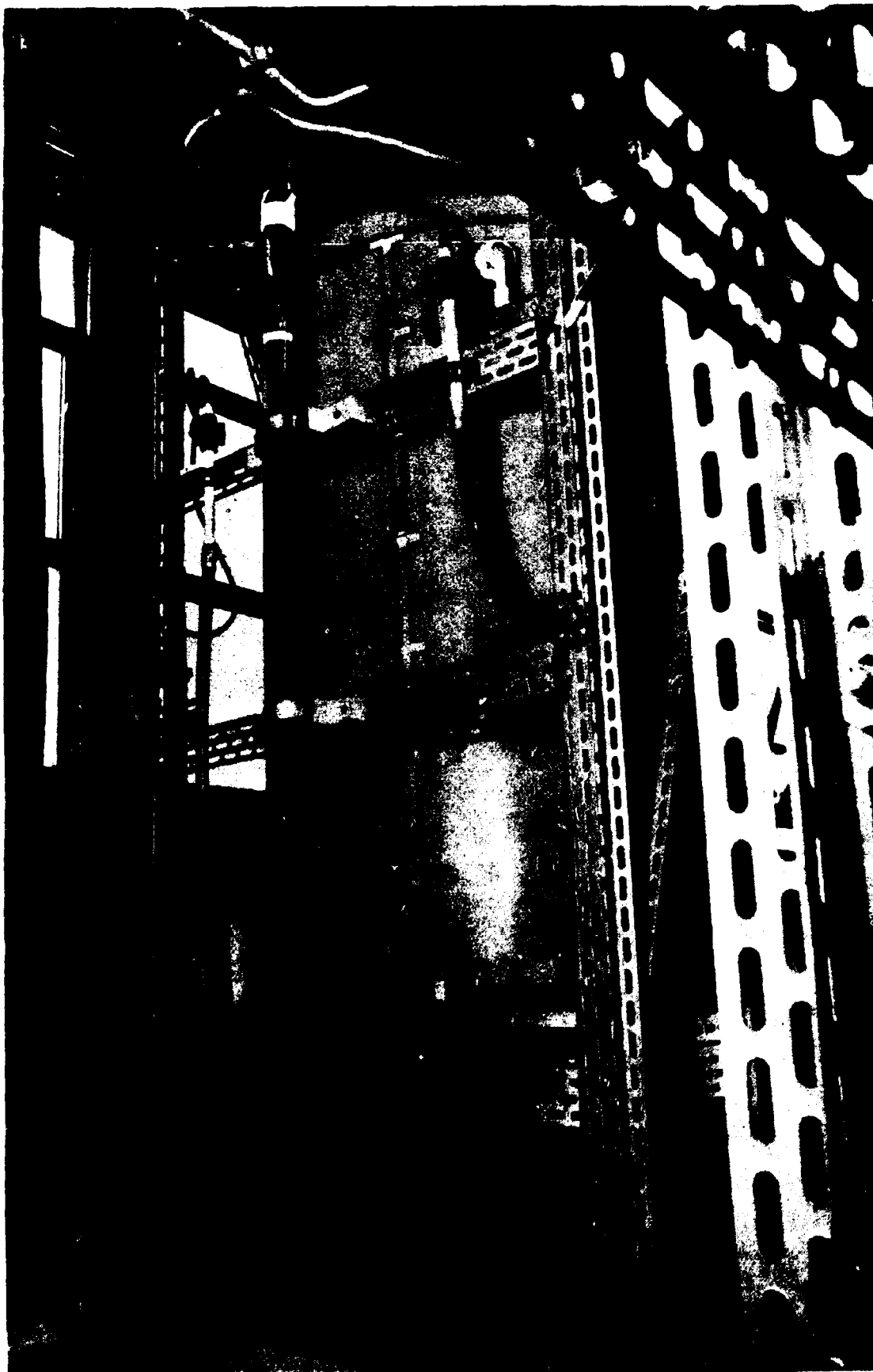


Figura 18 — Montagem utilizada em escala semi-piloto.

[Mo] mg/l

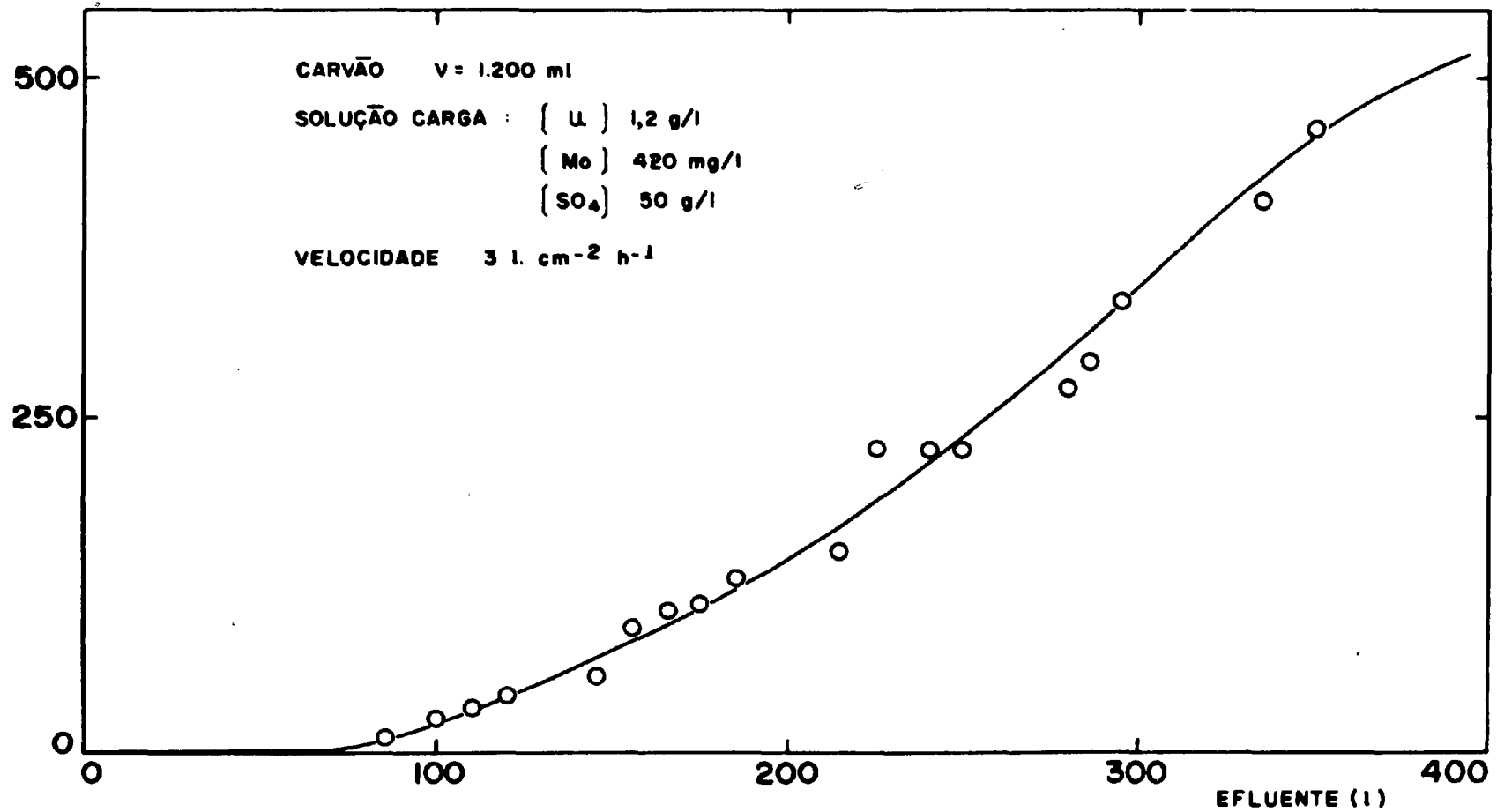


Figura 19 — Curva de quebra ("break through") de molibdênio em coluna de carvão.

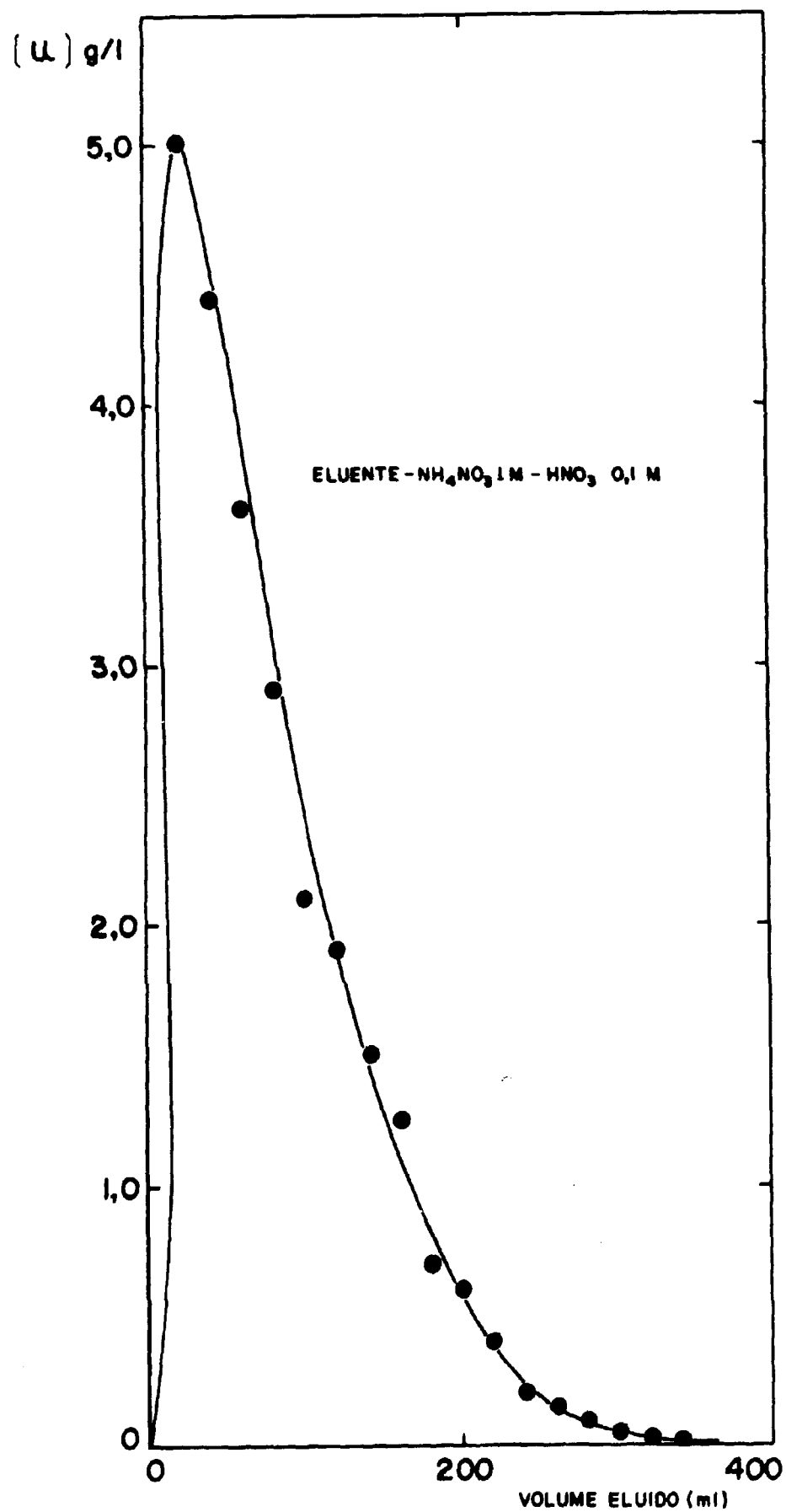


Figura 10 - Curva de eluição de urânio da resina aniônica forte.

[ Fe ] g/l

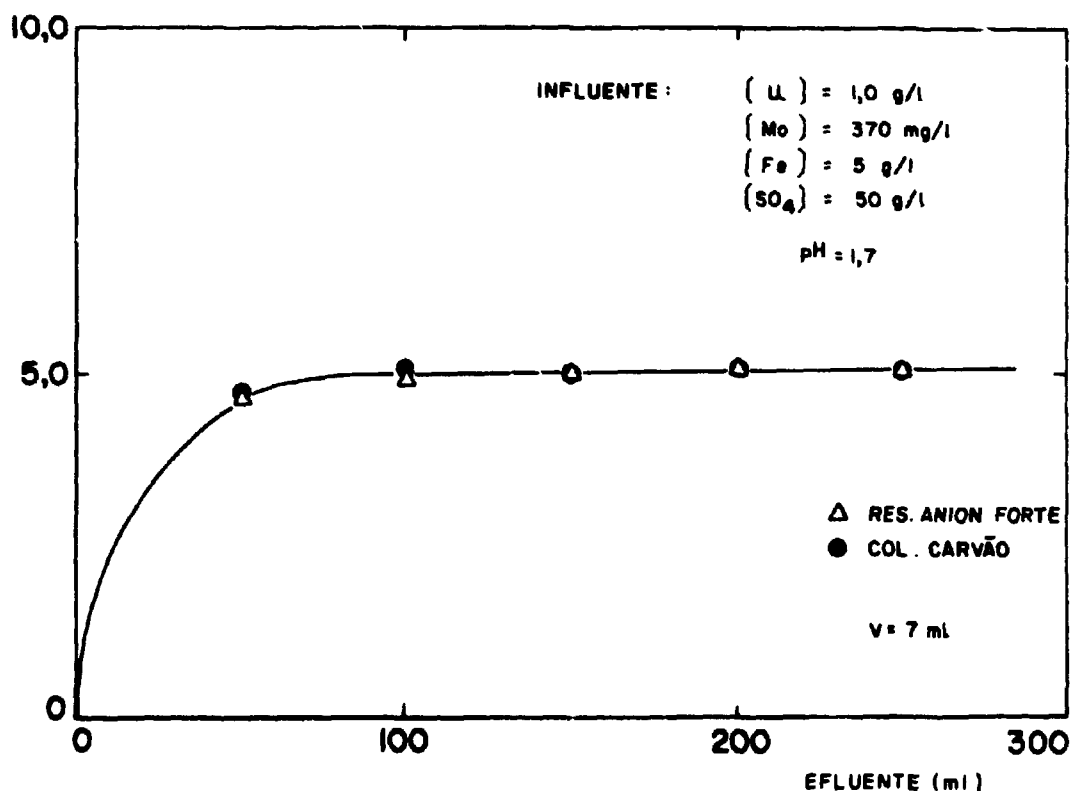


Figura 11 – Curvas de quebra (“break through”) de ferro em colunas de resina aniônica forte e de carvão ativo granulado.

solução sulfúrica com a seguinte composição: 0,4 g U/l, 150 mg Mo/l, 6,8 g ZrO<sub>2</sub>/l e 150 g SO<sub>4</sub><sup>=</sup>/l, pH 0,6 (em soluções de pH mais elevado o zircônio é precipitado por hidrólise). A figura 12 mostra a curva de B.T. de zircônio em resina aniônica forte, onde se observa que a retenção de zircônio é praticamente desprezível.

#### 2.1.4 – Aplicação em lixívias sulfúricas do mineral uranífero do Morro do Agostinho. Esquema: Colunas de resina aniônica fraca e de resina aniônica forte em série

Com os resultados obtidos procurou-se separar e aproveitar o par U-Mo das lixívias sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho, utilizando-se para tanto duas colunas, cada uma contendo 15 ml de resina: uma de aniônica fraca e outra de aniônica forte, operando em série. O molibdênio é retido na primeira coluna juntamente com uma pequena quantidade de urânio e este é retido na segunda coluna, juntamente com o molibdênio não fixado na primeira coluna. Foram percolados 100 ml de lixívia contendo 1,52 g U/l e 0,9 g Mo/l e pH 1,7. A primeira coluna foi eluída com uma solução 50 g NaOH/l, o molibdênio aparecendo com leve contaminação de urânio. A segunda coluna foi eluída com NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1 M-HNO<sub>3</sub> 0,1 M, o eluído representando um concentrado de urânio levemente contaminado com molibdênio. Os resultados desta experiência estão na tabela I.

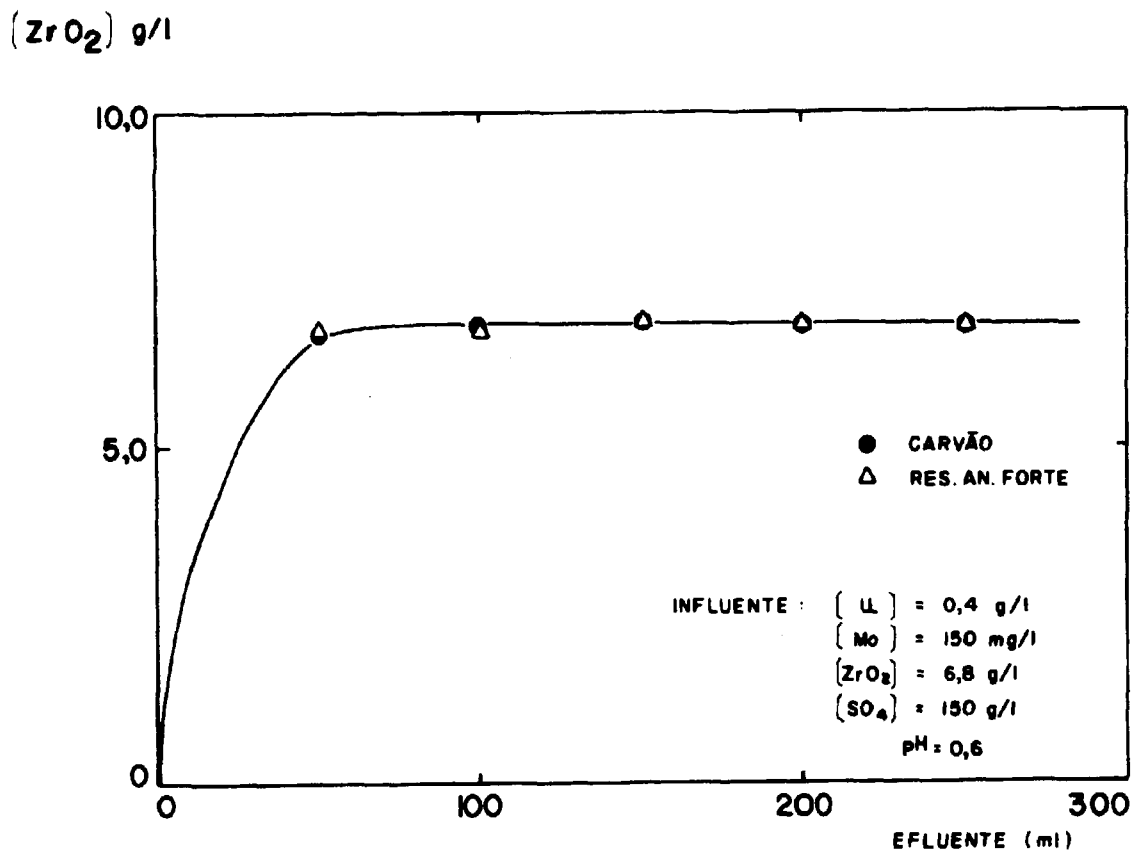


Figura 12 – Curvas de quebra (“break through”) de zircônio em colunas de resina aniônica forte e de carvão.

TABELA I

Enriquecimento de U e de Mo das lixívia sulfúricas em resinas aniônicas fraca e forte em série. Eluente A: NaOH 50 g/l (150 ml); Eluente B:  $NH_4NO_3$  1 M– $HNO_3$  0,1 M (200 ml).

	ELUÍDO				Relação U/Mo	% Recuperação	
	A		B			Mo	U
	Mo mg/l	U mg/l	Mo mg/l	U mg/l			
Coluna aniônica fraca	271,0	20,0	3,1	134,0	0,07	45,1	–
Coluna aniônica forte	–	–	22,0	548,0	24,9	–	72,3
Solução original	0,9 g Mo/l e 1,52 g U/l						

## PARTE II

### SEPARAÇÃO DO PAR Mo(VI) – U(VI) POR ADSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO EM CARVÃO E SORPÇÃO DO URÂNIO EM RESINA ANIÔNICA FORTE:

#### 1 – Trabalho Experimental

##### 1.1 – Materiais e Reagentes

- Carvão Ativo Granulado 20-32 malhas, da Carvorite Ltda.
- Outros já citados na parte I.

##### 1.2 – Equipamentos e Métodos Analíticos

Já descritos na parte I.

##### 1.3 – Procedimento

Segue-se o mesmo procedimento da parte I, substituindo-se a coluna aniônica fraca por coluna de carvão ativo granulado. Percolando-se a solução sulfúrica contendo o par U-Mo em coluna de carvão, o molibdênio é retido seletivamente e eluído depois com uma solução de NaOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ . O efluente, sem molibdênio e contendo urânio passa por coluna de resina aniônica forte onde se verifica a retenção seletiva do U. Este é eluído com uma solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M –  $\text{HNO}_3$  0,1 M.

#### 2 – Dados Experimentais

##### 2.1 – Retenção do molibdênio em carvão ativo granulado na presença de urânio

Foram construídas, inicialmente, as curvas de quebra ("break through") para o urânio e para o molibdênio em carvão ativo granulado. Utilizou-se como influente uma solução sulfúrica com a seguinte composição: 1,0 g U/l, 0,5 g Mo/l, 50 g  $\text{SO}_4^{2-}$ /l e pH 1,7. Esta solução foi percolada na coluna de carvão ativo granulado com uma velocidade de  $1 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ , até a saturação. Foram coletadas frações de 100 ml do efluente nas quais foram analisados urânio e molibdênio. A figura 13 mostra as curvas de saturação para os dois elementos. Pode-se observar que para o urânio há apenas uma pequena adsorção inicial, praticamente desprezível, para logo atingir o patamar. Contrariamente, o molibdênio é adsorvido fortemente no carvão, sendo que cerca de 1000 ml da solução sulfúrica podem ser percolados na coluna, saindo o efluente isento de molibdênio. A coluna de carvão retém, pois, seletivamente o molibdênio.

Para determinar a reprodutibilidade de adsorção do molibdênio em carvão ativo granulado foram repetidas 10 vezes o ciclo de carga e eluição na mesma coluna, usando-se uma solução de carga com a composição indicada anteriormente, percolando-se em cada ciclo um volume de 2000 ml. A figura 14 mostra as curvas de B.T. para o molibdênio nas quatro cargas finais. Observa-se que com 10 cargas consecutivas, o carvão apresenta ainda muito boa retenção, tudo indicando que poderá ser usado em um número grande de ciclos.

##### 2.2 – Eluente para molibdênio no carvão



TABELA II.

Recuperação de molibdênio de soluções sulfúricas, em coluna de carvão.

Exp. n.º	velocidade (l.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Influente		Eluído NH <sub>4</sub> OH		capac. de retenção Mo em carvão (mg Mo/ml carvão)	Rendimento de Mo* (%)
		Vol. (l)	Mo (g/l)	Vol. (l)	Mo (g/l)		
P-2	3,0	350	0,420	25	4,20	87,5	92,4
P-3	5,0	350	0,504	25	4,28	87,5	94,0

\* Rendimento de molibdênio por cristalização do molibdato de amônio no eluído.

## 2.5 – Aplicação do esquema proposto: separação e aproveitamento de U-Mo nas lixívia sulfúricas do mineral uranífero do Morro do Agostinho

### 2.5.1 – Estudos em escala de laboratório

O esquema proposto para a separação de U-Mo em meio sulfúrico utilizando-se uma coluna de carvão ativo granulado e uma de resina aniônica forte para retenção seletiva de molibdênio e de urânio, respectivamente, como já descrito, foi experimentado nas lixívia sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho. As primeiras lixívia utilizadas apresentavam a seguinte composição: 298 mg U/l, 179 mg Mo/l, 4,5 g Fe/l, 55,5 g SO<sub>4</sub><sup>=</sup>/l e pH 1,6. Foram percolados 500 ml dessa lixívia em coluna de carvão (20 ml) e em seguida em coluna de resina aniônica forte (20 ml) com uma velocidade de 1 ml . cm<sup>-2</sup> . min<sup>-1</sup>. O molibdênio retido no carvão foi eluído com uma solução de NH<sub>4</sub>OH 0,5 M e o urânio foi eluído da coluna aniônica forte com uma solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1 M—HNO<sub>3</sub> 0,1 M. Os resultados estão na tabela III, confirmando o êxito do esquema exposto. Obtém-se uma recuperação de cerca de 98% de Mo na coluna de carvão e de 95% de U na coluna aniônica forte.

A contaminação de molibdênio no concentrado de urânio é baixa assim como a de urânio em concentrado de molibdênio é também baixa.

### 2.5.2 – Aplicação em escala semi-piloto

Com o êxito obtido com a aplicação do esquema aqui proposto em escala laboratório, foram realizadas algumas experiências de separação U-Mo em escala semi-piloto. Empregaram-se uma coluna contendo 1,2 litros de carvão ativo granulado e outra contendo 1,2 litros de resina aniônica forte.

TABELA III

Separação U-Mo das lixívias sulfúricas do Morro do Agostinho, usando colunas de carvão e de resina aniônica forte ligadas em série.

	volume	U (mg/l)	Mo (mg/l)	Fe (mg/l)
solução de carga	500	293	179	4500
efluente final	500	16	3	4300
coluna de carvão				
água de lavagem	50	3,8	1,3	850
eluído NaOH 0,5 M	250	9	320	1
lavagem H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5%	100	13	7	95
coluna aniônica forte				
água de lavagem	50	13	2	632
eluído NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1 M—HNO <sub>3</sub> 0,1 M	250	533	11,5	150
eluído NaOH 0,5 M	250	25	22	0,5

A primeira experiência foi feita com o propósito de recuperar o urânio e o molibdênio de uma solução sintética de composição aproximada à das lixívias sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho. Esta solução apresentava a seguinte composição: 385 mg Mo/l, 544 mg U/l, 50 g SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l e aproximadamente 2 g Fe/l, 0,5 g Na/l, 0,5 g Al/l, 0,5 g SiO<sub>2</sub>/l, 1,0 g ZrO<sub>2</sub>/l, 40 mg TiO<sub>2</sub>/l, traços de Cu e Ni e em pH 1,7. 100 litros dessa solução foram percolados com uma velocidade de 3 l . cm<sup>-2</sup> . h<sup>-1</sup> na coluna de carvão. O efluente desta coluna foi em seguida percolado em coluna aniônica forte, ambas ligadas em série, cujo esquema pode ser visto na figura 20. A eluição dos dois elementos foi feita em condições idênticas às das experiências anteriores, após a lavagem das colunas com água e os resultados estão na tabela IV.

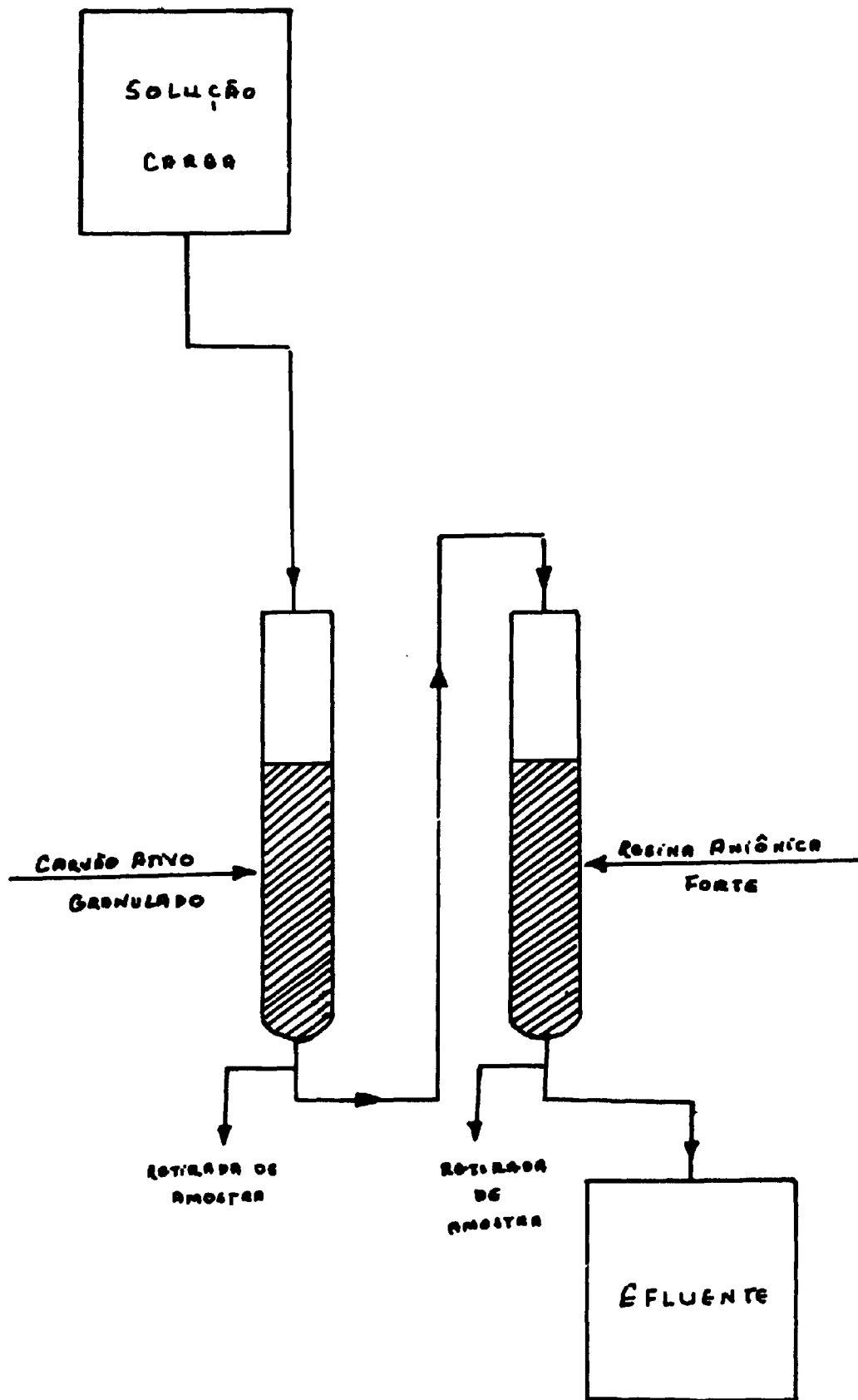


Figura 20 – Esquema de montagem utilizada em escala semi-piloto para recuperação e aproveitamento de U e de Mo nas lixírias sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho.

TABELA IV

Resultados da separação U-Mo de solução sulfúrica em escala semi-piloto.

OPERAÇÃO					coluna de carvão				coluna aniônica forte			
	Vol. (l)	U (mg/l)	Mo mg/l	Fe mg/l	Vol. (l)	U mg/l	Mo mg/l	Fe mg/l	Vol. (l)	U mg/l	Mo mg/l	Fe mg/l
Carga	100	544	385	2000								
Efluente					100	540	100		100	7,0	—	
Lavagem	água				4,0	5,0	49,0		3,5	0,8	30,0	
Eluído 1	NH <sub>4</sub> OH 0,5 M				20,0	—	1380	4,7				
Eluído 2	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1 M HNO <sub>3</sub> 0,1 M								11,0	4800	4,3	100,0
Eluído 3	HNO <sub>3</sub> 1 M				4,0	40,0	1,5					

Observou-se uma boa retenção de urânio na coluna aniônica forte, de cerca de 97%, com uma contaminação pequena de molibdênio (menor que 0,1%) e de ferro (2%). A retenção de molibdênio na coluna de carvão, de aproximadamente 74% com pequena contaminação em ferro (0,34%), não representa resultado satisfatório. Comparando com os dados obtidos anteriormente, das experiências de separação U-Mo das soluções sulfúricas puras contendo somente estes dois elementos, verifica-se que a capacidade de retenção do carvão foi relativamente baixa. Admitindo-se que esta baixa retenção de Mo seria causada pela presença nessas soluções sulfúricas, de espécies complexas de Mo com menor afinidade pelo carvão, procurou-se fazer um controle mais rigoroso de molibdênio na saída da coluna de carvão. Assim, a fração contendo molibdênio é reciclada em outra coluna de carvão antes de passar pela coluna aniônica forte para retenção do urânio.

Esse procedimento foi seguido na experiência seguinte utilizando-se agora como influente a própria lixívia do mineral do Morro do Agostinho com a seguinte composição: 142 mg Mo/l, 327 mg U/l, 1,8 g Fe/l e 21,7 g  $\text{SO}_4^{2-}$ /l e pH 1,7. Foram percolados 95 litros dessa lixívia. Percolados 45 litros, a coluna aniônica forte, ligada em série com a coluna de carvão, foi desligada, pois o efluente de carvão já acusava a presença de molibdênio. Os restantes 50 litros foram percolados somente na coluna de carvão, até a saturação. Em seguida, a coluna de carvão foi lavada com água e o molibdênio foi eluído com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 M. A coluna aniônica foi novamente ligada em série com a coluna de carvão e foram percolados os 50 litros (efluentes da coluna de carvão). O urânio foi eluído da resina com solução  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M— $\text{HNO}_3$  0,1 M. Os resultados podem ser vistos na tabela V. O urânio foi recuperado na forma de diuranato de amônio e o molibdênio na forma de molibdato de amônio. Desta forma foi conseguida para o urânio uma recuperação de aproximadamente 95% e para o molibdênio uma recuperação de 99%

TABELA V

Separação e aproveitamento de U e Mo das lixívias sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho, em escala semi-piloto, usando colunas de carvão e resina aniônica forte.

Solução	Vol. (l)	U (mg/l)	Mo mg/l	Fe mg/l	CARVÃO				RESINA		
					Vol. (l)	U (mg/l)	Mo mg/l	Fe mg/l	Vol. (l)	U mg/l	Mo mg/l
Carga	9,5	142	327	1800							
Eluído A	$\text{NH}_4\text{OH}$ 0,5 M				20	30,5	1550	300			
Eluído B	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1,0 M— $\text{HNO}_3$ 0,1 M								9,5	1340	1

## DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Neste trabalho estudou-se a separação de urânio do molibdênio por troca iônica em resinas aniônicas. Entretanto, os molibdatos representam um problema muito sério, devido a sua grande afinidade pela resina aniônica forte, maior mesmo que a dos complexos de urânio, prejudicando consideravelmente a retenção de urânio e conseqüentemente a separação do par U-Mo.

Para solucionar este problema pensou-se inicialmente fazer uma purificação prévia da solução utilizando-se uma coluna de resina aniônica fraca para retenção de molibdênio. Propôs-se então, uma esquema de separação usando duas colunas, uma de aniônica fraca e outra de aniônica forte ligadas em série. A primeira deveria reter o molibdênio deixando em solução o urânio que seria retido na segunda coluna. Porém, este esquema não conduziu a uma separação satisfatória dos dois elementos, mas possibilitando apenas um enriquecimento de molibdênio na coluna aniônica fraca e de urânio na aniônica forte. Na eluição foram obtidas frações ricas em molibdênio com contaminação de urânio e frações ricas de urânio com contaminação de molibdênio. A retenção de molibdênio na resina aniônica fraca é boa, porém não é seletiva, pois ocorre sempre cerca de 20% de retenção de urânio. Este esquema apresenta ainda mais um inconveniente: a resina aniônica forte deve sofrer, temporariamente, um processo de purificação para eliminar o molibdênio ou ser substituída por uma nova partida de resina.

Em vista destas dificuldades, pensou-se numa segunda alternativa: substituição da resina aniônica fraca por carvão ativo granulado para retenção seletiva de molibdênio. Para misturas sintéticas contendo urânio (VI) e molibdênio (VI), a separação do par U-Mo utilizando duas colunas, uma de carvão e outra de resina aniônica forte ligadas em série, conduziu a um resultado satisfatório com uma recuperação de mais de 95% de U e de Mo. Entretanto, tratando-se de lixívia sulfúrica de minerais, cuja composição é muito mais complexa, notou-se uma diminuição na retenção de molibdênio pela coluna de carvão. Isto se deve provavelmente à formação de espécies complexas de molibdênio cuja afinidade pelo carvão deve ser inferior em relação ao sulfato complexo de Mo-VI, normalmente encontrado em soluções sintéticas contendo somente U e Mo. Esta dificuldade, porém, pode ser contornada, fazendo-se um controle mais rigoroso de molibdênio no efluente do carvão, não permitindo a entrada de solução contendo molibdênio na coluna de resina, evitando o seu envenenamento. Assim, toda fração contendo molibdênio é reciclada em nova coluna de carvão antes de percolar pela resina. Nestas condições conseguiu-se uma recuperação de até 99% de Mo e de 95% de urânio.

É também importante assinalar que a retenção de urânio na coluna de carvão é baixa. Da mesma forma, os elementos como o ferro e o zircônio normalmente presentes em lixívia do mineral do Morro do Agostinho, não prejudicam visivelmente a retenção de molibdênio na coluna de carvão e a de urânio em resina aniônica forte.

As experiências realizadas em escala semi-piloto demonstraram que a retenção de molibdênio em carvão é alta, mesmo com uma velocidade de carga de  $5 \text{ l. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . Verificou-se também que a capacidade do carvão é de cerca de 87 g Mo/l de carvão granulado, para misturas sintéticas U-Mo, caindo para aproximadamente 15 g Mo/l de carvão, para as lixívia do mineral estudado. Acrescenta-se a esta alta capacidade de retenção, mais um fator favorável, pois o molibdênio retido pode ser facilmente eluído com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 M e em seguida recuperado na forma de molibdato de amônio, por uma simples evaporação.

Da mesma forma, o urânio é facilmente eluído com uma mistura  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M— $\text{HNO}_3$  0,1 M da resina aniônica forte e em seguida precipitado na forma de diuranato de amônio ou de sódio. Esses são os dois produtos finais do processo de separação proposto neste trabalho.

Esta técnica de separação U-Mo é simples, e poderá ser utilizada na separação industrial desses dois elementos das lixívias sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho. Esta lixívia apresenta, usualmente, urânio e molibdênio na proporção de 2 : 1, numa concentração aproximada de 1 g U/l e 0,5 g Mo/l, concentração essa que depende muito das condições de lixiviação do mineral. Uma separação em escala semi-piloto dessas lixívias conduziu a uma recuperação de até 99% de Mo e 94% de U. Uma alternativa para a unidade piloto seria a recuperação do molibdênio em coluna de carvão, como aqui descrito, seguindo-se a recuperação do urânio por extração com solventes usando-se aminas de cadeias longas. Entretanto, a aplicação do esquema aqui proposto para uma instalação piloto na boca da mina, requer um conhecimento mais detalhado das melhores condições de abertura do minério e disponibilidade de volumes maiores de lixívias para o estudo da economia do processo.

### SUMMARY

This paper describes the separation of uranium from molybdenum exploring the complex sulfates of U(VI) and Mo(VI) and their affinity for anionic ion exchangers, and the adsorption of molybdenum on activated charcoal as well.

This strong sorption of molybdenum on strong anionic resin, much more pronounced than for the complex uranyl sulfate, is the most serious problem for this separation of both elements. The difference in the affinities of Mo(VI) and U(VI) led as consequence a very difficult elution of molybdenum which has the tendency to remain in the resin as a poisoner. This difficulty was overcome by the sorption of Mo(VI) in a weak anionic resin. The experiments pointed out that the molybdenum sorption in the weak resin is lower than in a strong one, but its retention is still high and could be used for its separation from uranium. Molybdenum is more easily eluted from the weak anionic resin with NaOH solution than from the strong anionic resin.

On the other hand, the sorption of complex uranyl sulfate in anionic resin is considerably lower than in a strong one. This difference in behavior of Mo(VI) and U(VI) in sulfuric medium make possible the separation of both elements using two columns, the first one for the retention of molybdenum in a weak ion exchanger and the second for the sorption of uranyl sulfate in a strong anionic exchanger.

However, this scheme allows only a good enrichment of molybdenum in the weak resin and of uranium in the strong resin. The fixation of molybdenum in the first column is not selective and its elution is not complete as well, always residual molybdenum remaining the resin. This enrichment of uranium and molybdenum is interesting but does not give a satisfactory resolution for the separation of both elements.

This difficulty was overcome by a separation scheme, molybdenum being selectively adsorbed before on an activated charcoal column and the effluent percolated through a strong ion exchanger for the sorption of uranyl sulfate. Molybdenum is easily eluted with dilute sodium or ammonium hydroxyde. Uranium is eluted with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 M— $\text{HNO}_3$  0.1 M. The proposed scheme applied to a semipilote scale led to satisfactory results for the separation, concentration and recovery of molybdenum and uranium from the sulfuric liquors of Morro do Agostinho ore, Minas Gerais — Brazil.

### RÉSUMÉ

Dans ce travail nous présentons les résultats des études de séparation du molybdène on explorant l'affinité des sulfates complexes de U(VI) et Mo(VI) pour les résines anioniques, et l'adsorption du molybdène dans le charbon actif granulé.

Le problème, le plus sérieux de cette séparation est la grande affinité du molybdène pour la résine

anionique forte, beaucoup plus prononcée que celle des sulfates complexes d'uranyle. Cette différence d'affinité des complexes de Mo(VI) et U(VI) apporte comme conséquence une élution extrêmement difficile du molybdène, dont la tendance est de rester dans la résine empoisonnant son fonctionnement.

Pour contourner cette difficulté on a considéré l'alternative de la fixation du molybdène dans une résine anionique faible. Les expériences ont montré que la sorption du molybdène dans ce type de résine, bien qu'inférieure lorsque l'on la compare à celle du type fort, est encore élevée, et on peut l'employer pour la finalité qu'on a proposée. Le molybdène est plus facilement éliminé de la résine anionique faible l'on fait usage d'une solution de hydroxyde de sodium comme éluant.

Par contre, la sorption des sulfates complexes d'uranyle dans la résine anionique faible est beaucoup plus inférieure que la fixation dans la résine anionique forte. Cette différence de comportement entre le molybdène et l'uranium permet une séparation des deux éléments en utilisant une association de deux colonnes, la première avec de la résine anionique faible pour retenir molybdène, et l'autre avec de la résine anionique forte pour retenir l'uranium. Le molybdène est élué avec une solution de NaOH et l'uranium avec du mélange  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M -  $\text{HNO}_3$  0,1 M.

Cependant, avec ce modèle de séparation on n'obtient qu'un bon enrichissement du molybdène dans la résine faible et de l'uranium dans la résine forte. La fixation du molybdène dans la résine anionique faible n'est pas sélective, ni son élution n'est totale, restant toujours du molybdène résiduel, quoique son élution soit beaucoup plus facile que celle qu'on obtient en travaillant avec de la résine anionique forte.

Cet enrichissement de Mo et d'U, quoique intéressant, n'a pas apporté une solution satisfaisante à la séparation du couple qu'on l'étudie.

Devant cette difficulté un nouveau modèle a été proposé, dans lequel on substitue la première colonne de résine anionique faible par une autre de charbon actif granulé. Celle-ci adsorbe sélectivement le molybdène en laissant l'uranium dans la solution qu'on y a fait passer. L'uranium sera ensuite retenu sélectivement dans la résine anionique forte. Dans ce système de séparation on a utilisé les mêmes éluants que pour l'uranium et pour le molybdène. On a obtenu des résultats satisfaisants et le même modèle a été proposé pour le profit du U-Mo dans les lessives sulfuriques de minerais d'uranium du Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais. Pour cela le modèle proposé a été expérimenté à l'échelle demi-pilote. Les résultats obtenus sont présentés dans le texte.

## REFERÊNCIAS

- (1) K.A. Kraus e F. Nelson, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 7, 113 (1956)
- (2) J.P. Faris e R.F. Buchman, Anal. Chem. 36, 1157 (1964)
- (3) F. Ishikawa, S. Uruno e H. Imai, Bull. Chem. Soc., Japan, 34, 952 (1961)
- (4) J.P. Faris, Anal. Chem. 32, 520 (1960)
- (5) F.W.E. Strelow e C.J.C. Bothma, Anal. Chem. 39, 595 (1967)
- (6) L. Wish, Anal. Chem. 31, 326 (1959)
- (7) F. Nelson, R.M. Rush e K.A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 82, 339 (1960)
- (8) C.A. Huff, Anal. Chem., 36, 1921 (1964)
- (9) E.H. Huffman, R.L. Oswald e L.A. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 49 (1956)
- (10) S.A. Fisher e V.M. Meloche, Anal. Chem., 24, 1100 (1952)
- (11) N. Hall e D.J. Johns, J. Am. Chem. Soc., 75, 5787 (1953)
- (12) V. Meloche e A.F. Preuss, Anal. Chem. 26, 1911-14 (1954)
- (13) L. Bunney, N. Ballon, J. Pascual e S. Foti, Anal. Chem. 31, 324 (1959)
- (14) J. Barnes e E. Lang, Collected Radiochemical Procedures (Radiochemical Group J. 11), La-1721, 2<sup>nd</sup> édition, Aug-18, 1958, Office of Technical Services U.S. Dept. of Commerce, Washington 25 D.C.
- (15) R. Buchanan, J. Faris, K. Orlandini e J. Hughes, Paper presented at Reactor Fuel Measurements Techniques Symposium, Michigan, State Univ., June 1958, TID-7560 Jan. (1959)



- (16) R. Kuroda, K. Ishida e T. Kiriya, *Anal. Chem.* 40, 1503 (1958)
- (17) O.A. Vita, C.R. Walker, C.F. Trivisonne e R.W. Sparks, *Anal. Chem.* 42, n.º 4, 465 (1970)
- (18) W.D. Arnold e D.N. Crouse, *Recovery of Molybdenum from Amex Nitrate. Strip-solutions with Activated Carbon, USAEC-CF-60* (1960)
- (19) E.T. Hollis e H.G. Dixon, *Removal of Molybdenum from acid leach liquors by activated carbon, USAEC-WIN-53* (1958)
- (20) N.N. Schiff e H.I. Wiklund, *USAEC-ACCO-46* (1954)
- (21) M. El-Garhy, Z. Moustafa e W.B. Mikheev. *Atompraxis*, 12, 93-5 (1966)
- (22) I.A. Tarkovskaya, S.I. Shevchenko e A.N. Cherneko. *Ukr. Khim. Zh.* 35, 1160-7 (1969)
- (23) K.J. Bril, L. Federgrün, *Publicação IEA-117* (1965), São Paulo
- (24) E.M. Scaden e N.G. Ballow, *NAS-NS 3009*
- (25) J.W. Clegg e D.D. Foley, *"Uranium Ore Processing"*, Addison-Wesley Publishing Company, INC (1950)
- (26) C.J. Rodden, *"Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials"*, USAEC-818 (1964)
- (27) N.H. Furman, *"Standard Methods of Chemical Analysis"*, 6a. edição, pág. 1-1007.
- (28) B. Floh e A. Abrão, *"Separação de zircônio por extração em meio sulfúrico com amina de cadeia longa e sua determinação espectrofotométrica com ácido clorantílico"*
- (29) A.R. Main, *Anal. Chem.* 26, 1507 (1954)
- (30) K.S. Bril, S. Bril, L. Federgrün, S. Holder, J.B. Madjar e B. Rethy *LPO-2 São Paulo* (1959)

