

Biolixiviação de minério com baixo teor de urânio

(Fonte não convencional)

André Luiz Ventura Fernandes
Bolsista Capacitação Institucional, MSc

Luiz Gonzaga S. Sobral
Orientador, Eng. Químico, PhD.

Debora Monteiro
Co-orientadora, Bióloga, M. Sc.

Resumo

A necessidade de se garantir combustível nuclear para o funcionamento continuado das usinas nucleares, na produção de energia, e o visível esgotamento das fontes minerais convencionais de urânio, acenam para a extração desse bem mineral de fontes não convencionais que carregam baixos teores em urânio. Os processos de extração de urânio, proveniente de um minério com baixo teor do metal e presença de matéria orgânica, demandam alto gasto energético e utilização de resina trocadora de íons para minimizar o efeito *preg-robbing*, devido à presença dessa matéria orgânica. O presente trabalho tem como objetivo propor a biolixiviação, utilizando um consórcio bacteriano de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e bactérias heterotróficas endógenas como um processo alternativo economicamente viável. A caracterização do minério confirmou o baixo teor de urânio e a alta concentração de matéria orgânica. O experimento foi realizado em uma coluna carregada com partículas grosseiras de quartzo revestidas com as partículas finas do minério, onde uma corrente ascendente de ar contata um fluxo descendente de solução lixiviante, proporcionando as condições necessárias para que ocorra o processo bio-extrativo. Durante o experimento, foram monitorados o pH, Eh, a radioatividade e as concentrações de Ferro e Urânio na lixívia. Os resultados foram promissores considerando as condições operacionais utilizadas, obtendo-se uma extração em torno de 60% ao longo de 21 dias de experimento. Tal extração evidencia que essa rota é competitiva com os métodos convencionais, utilizando condições operacionais mais brandas, minimizando o efeito *preg-robbing* com a atuação das bactérias heterotróficas endógenas.

1. Introdução

1.1. Lixiviação de urânio

A necessidade de se garantir combustível nuclear para o funcionamento continuado das usinas nucleares, na produção de energia, e o visível esgotamento das fontes minerais convencionais de urânio, ace para a extração desse bem mineral de fontes não convencionais que carregam baixos teores em urânio. Na lixiviação de minérios de urânio, soluções ácidas de íons férricos têm sido frequentemente utilizadas [1].

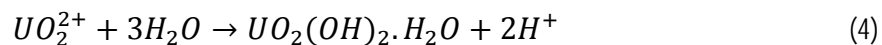
Os minérios de urânio que possuem maior importância econômica são a uraninita e a pecheblenda, em razão de teores consideráveis da espécie mineral UO_2 [2]. O urânio hexavalente é rapidamente solubilizado em meio ácido, como íon uranila, enquanto a solubilização do urânio tetravalente requer uma oxidação prévia a U (VI) com um agente oxidante, a exemplo do íon férrico:



O excesso de íons sulfato favorece, cineticamente, a complexação do íon uranila:



Entretanto, a sua ausência favorece a precipitação do urânio, pois, do ponto de vista termodinâmico, a hidrólise do íon uranila é mais favorecida que a reação de complexação [3,4].



Em uma faixa de pH entre 1 e 2 e com uma elevada relação Fe^{3+}/Fe^{2+} , expressa pelo valor do potencial redox da fase aquosa/lixívia, a extração do urânio ocorre de forma mais eficiente. Esse potencial deve ser, no mínimo, de 400mV vs. EPH para que seja possível a oxidação do urânio (IV – UO_2), insolúvel, a urânio (VI – UO_2^{2+}), que é a forma solúvel na lixívia sulfúrica. Esse processo de oxidação pode ser observado no diagrama de estabilidade termodinâmica (Diagrama de Pourbaix) da Figura 1 [5,7], em considerando os valores de pH e Eh mensurados durante o processo bio-extrativo.

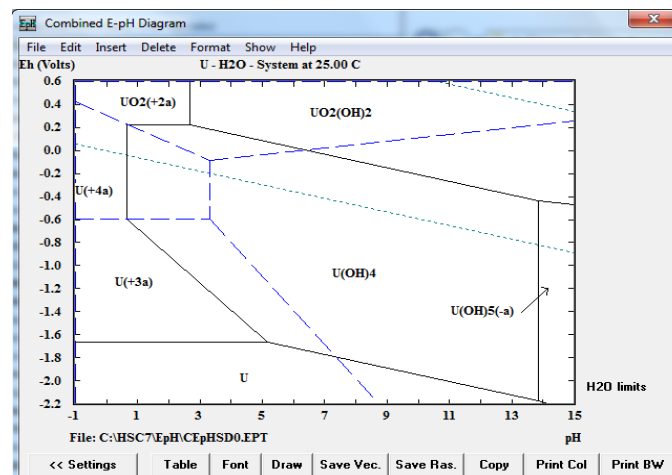


Figura 1- Diagrama Eh-pH para o sistema U-H₂O a 25°C e C=10⁻²M.

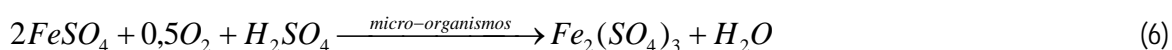
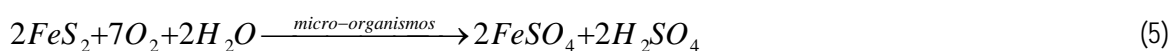
A aplicação dessa técnica de extração necessita da regeneração do agente lixiviante (*i.e.*, íons Fe^{3+}) pela oxidação dos íons Fe^{2+} , que, industrialmente, é realizada pela adição de agentes oxidantes como o clorato de sódio, $NaClO_3$ [8], e a pirolusita, MnO_2 [9], que são capazes de manter o potencial redox entre 400 e 500 mV vs.

EPH. No entanto, estes são caros e representam uma grande percentagem do custo total do processo [10]. O peróxido de hidrogênio é, junto com a amônia, um dos reagentes mais comumente utilizados na precipitação do urânio como U_3O_8 . O principal método convencionalmente utilizado na extração do urânio a partir de minérios de baixos teores é a lixiviação sob pressão, em temperatura elevada, seguida da utilização de resina trocadora de íons. Tais processos, além de demandarem um alto gasto energético, com a utilização de elevadas temperatura e pressão, conta, ainda, com gastos adicionais com as operações e processos unitários por ocasião do uso de resina trocadora de íons.

1.2. Processo de Biolixiviação

A biolixiviação de minérios de urânio surgiu a partir da necessidade de se desenvolver processos economicamente viáveis para o processamento de minérios de baixos teores nesse metal. Do custo total das operações e processos unitários, até o ponto de se obter o precipitado amarelo de U_3O_8 (ADU, amônio diuranato de urânio – *yellow cake*), 75% é devido aos primeiros passos necessários para se obter a solução concentrada [6]. A capacidade dos micro-organismos, que participam em tais transformações, principalmente as bactérias dos gêneros *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum*, de crescerem em ambientes altamente ácidos com elevadas concentrações de metais pesados, torna esta técnica uma alternativa muito atraente com relação aos processos extrativos convencionais. A principal desvantagem, do ponto de vista comercial, é o longo tempo operacional necessário para a solubilização do urânio; porém, se as condições experimentais são adequadas e, ainda, o volume de minério for suficientemente grande, o processo extrativo pode ser economicamente viável.

O princípio desse processo extrativo reside na ação dos íons férricos gerados a partir da oxidação da pirita (FeS_2), contida nesse minério, por ação continuada dos micro-organismos utilizados (Equações 5 e 6), que, por sua vez, pode ser regenerado pela ação dos mesmos micro-organismos utilizados. [12].



Da mesma forma os micro-organismos heterotróficos podem se adaptar aos meios contendo urânio [14], metabolizando carbono orgânico, minimizando o efeito *preg-robbing* e disponibilizando CO_2 , fonte de carbono para os micro-organismos autotróficos do processo. Alguns estudos de toxicidade têm demonstrado que a tolerância de *Acidithiobacillus ferrooxidans* ao urânio pode atingir concentrações de até 12 g de U_3O_8/L , semelhante às alcançadas em instalações industriais [13].

2. Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é utilizar o processo de Biolixiviação como uma alternativa para o processamento de minérios de baixos teores de urânio com presença de matéria orgânica.

3. Material e Métodos

Primeiramente, a amostra do minério foi finamente cominuída para sua utilização no processo de caracterização. Através da digestão ácida de uma amostra representativa obteve-se a concentração urânio por ICP-OES, que revelou o teor de urânio de 239 mg. kg⁻¹. Ao mesmo tempo, uma amostra sólida foi analisada por DRX – Difração de raios-x, acenando para um baixo teor de pirita (FeS₂) que foi, em seguida, analisada por FRX – Fluorescência de raios-x para enxofre e carbono orgânico total, que foram de 0,3 e 7,7 %, respectivamente. Segundo a análise por FRX, o teor de pirita foi em torno de 1 %, que se encarrega da produção de ácido sulfúrico durante o processo de biolixiviação. Tal ácido, em conjunto com íons férricos, gerados a partir da bio-oxidação da pirita, promovem a oxidação do U⁴⁺ (ou seja, a partir do UO₂) em U⁶⁺ (ou seja, no UO₂SO₄).

Em seguida, uma amostra do minério foi usada no revestimento de quartzo, utilizado como rocha suporte, que é inerte à solução de ácido sulfúrico, com entorno de 1,5 mm de espessura de revestimento, e o aglomerado (*i.e.*, partículas grosseiras de quartzo revestidas com as partículas finas do minério) usado no carregamento da coluna. Tal operação de revestimento foi realizada utilizando-se um aglomerador confeccionado em aço inoxidável. O arranjo das partículas do aglomerado na coluna se dá de tal forma possibilitando o fluxo ascendente de ar, para o fornecimento de oxigênio e CO₂ para a atuação dos micro-organismos, e descendente de solução lixivante, como mostra o esquema da Figura 2.

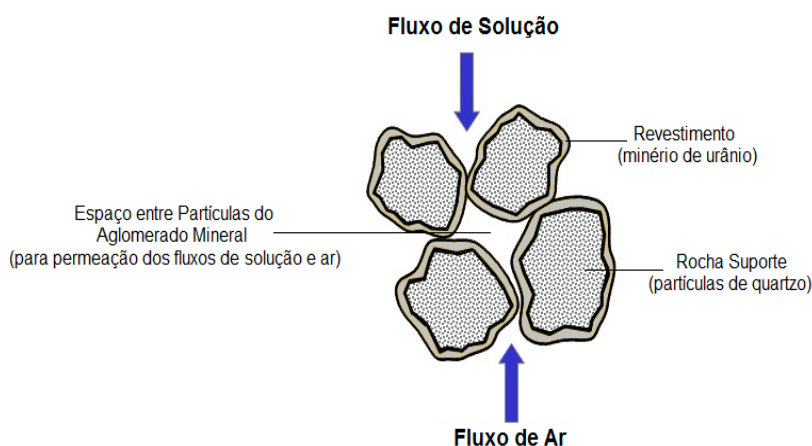


Fig. 2- Arranjo do aglomerado mineral (*i.e.*, minério de urânio + rocha suporte) no preenchimento da coluna.

Após um período de cura de 24 horas, do recém-produzido leito de aglomerado mineral, a operação de irrigação do mesmo foi iniciada utilizando uma solução lixivante ácida contendo micro-organismos e nutrientes. A lixívia foi amostrada, a cada dois dias, para as análises de urânio, por ICP-OES, e ferro total por espectrometria de absorção atômica. Durante todo o processo de lixiviação, o potencial redox, o pH, radioatividade e radiação γ da lixívia foram monitorados, sendo o pH ajustado sempre que necessário.

4. Resultados e Discussão

De acordo com os resultados das análises químicas das alíquotas das lixívias, durante o processo de biolixiviação, resultados bastante expressivos foram emitidos, em termos de extração de urânio e potencial redox. Tais resultados são mostrados nas Figuras 3 e 4, a seguir.

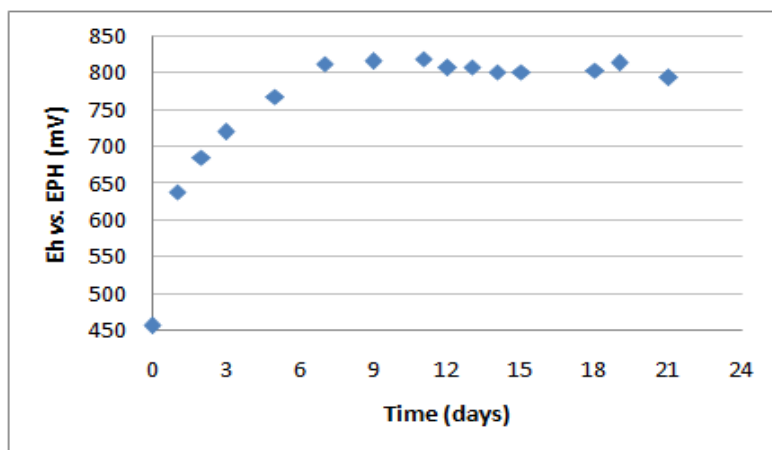


Fig. 3- Monitoramento do potencial redox durante o processo de biolixiviação.

Observa-se que no início do processo, o potencial redox já é suficiente para promover a oxidação do urânio (IV) a urânio (VI) pelos íons férricos em baixos valores de pH. Depois de alguns dias do processo, o potencial manteve-se constante, como indicação de que não havia mais tantas espécies minerais remanescentes a serem oxidadas (*i.e.*, UO_2), e, além disso, tais valores de Eh deu-nos a certeza de que o U^{6+} (mais especificamente espécies UO_2^{2+}) permanecerá na solução para os processos subsequentes. Quanto à bio-extração do urânio, e analisando os resultados da Figura 4, os micro-organismos autotróficos foram responsáveis pela oxidação da pirita disponível no minério gerando, conseqüentemente, íons férricos, que são oxidantes suficientes para transformar o insolúvel UO_2 (U^{4+}), no composto solúvel UO_2SO_4 (U^{6+}).

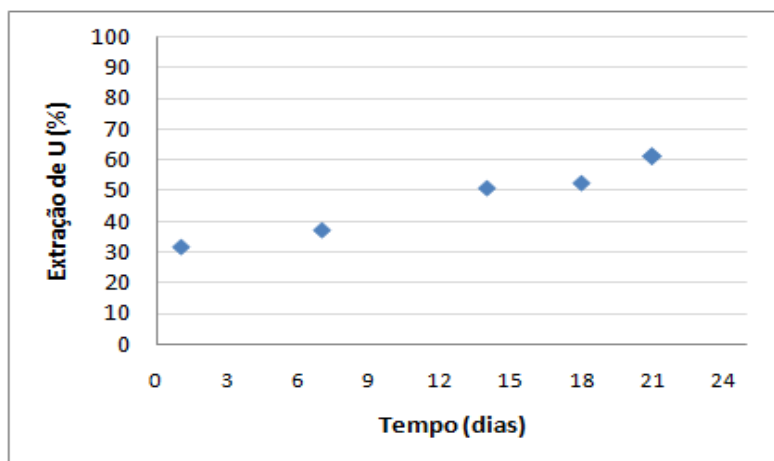


Fig. 4- Extração de urânio no processo de biolixiviação.

A concentração de urânio na lixívia ao final do experimento foi de 61,05% . Os resultados, em termos de extração do urânio, são bastante promissores, mesmo com o alto teor de carbono orgânico, que é uma indicação de que os micro-organismos heterotróficos endógenos estão metabolizando tal matéria orgânica secretando CO_2 , que é a única fonte de carbono que os micro-organismos autotróficos necessitam para executarem a biossíntese de todos os constituintes celulares. Além disso, a crescente extração do urânio significa que o efeito *preg-robbing* está sendo superado.

5. Conclusão

De acordo com os resultados experimentais alcançados até o presente momento podemos dizer que: o conteúdo de pirita no minério foi suficiente para gerar, pela sua bio-oxidação, os íons férricos que se encarregam de oxidar o composto insolúvel, UO_2 (U^{4+}) no composto solúvel UO_2SO_4 (U^{6+}), de onde o urânio é, em seguida, precipitado como *yellow cake*; os micro-organismos heterotróficos endógenos fizeram o trabalho de metabolização do carbono orgânico, presente inicialmente no minério, minimizando o efeito *preg-robbing*;

Dando prosseguimento a esse estudo, será utilizada uma faixa granulométrica mais grosseira (*i.e.*, de 3mm a 1/2") do minério, concomitante ao processamento do mesmo utilizando HPGR (moagem em rolos de alta pressão – *High Pressure Grinding Rolls*), que proporciona a geração de micro fissuras nas partículas do minério, podendo assim, acelerar o processo bio-extrativo.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente, a toda equipe do CPMA pelo auxílio, em especial aos meus orientadores Luis Sobral e Débora Monteiro e às BICs Tatiane, Giovana, Ana Luisa e Isabel, bem como à Bolsista PCI Naiara Bello. Em seguida ao CETEM pela infraestrutura e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Dutrizac, J.E. and MacDonald, J.C., Ferric ion as a leaching medium. *Min. Sci. Eng.*, 6 (1974):59-100.
- [3] Eligwe, C.A., Torma, A.E. and Devries, F.W., Leaching of uranium ores with the H_2O_2 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 system. *Hydrometallurgy*, 9 (1982): 83-95.
- [6] Eligwe, C.A. and Torma, A.E., Influence of hydrogen peroxide in the extraction of uranium from a New Mexico ore. *Uranium*, 1 (3) (1984): 21 I-225.
- [9] Forssberg. E. and Nilsson, L., Uranium processing in Sweden. *Ind. Miner. (St. Etienne) Suppl. Tech.*, 4 (1983): 235-243.
- [10] Ford, M.A., Simonsen, H.A., Viljoen, E.B., Janssen, M.S. and Taylor, J.L., The first six years of the Chemwes uranium plant. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 87 (4) (1987): 113- 124.
- [5] Gupta, C.K. and Mukherjee, T.K., *Hydrometallurgy in Extraction Processes*. CRC Press, Boston, Vol. 1 (1990), pp. 70-77.
- [13] Josa, J., Experiencias de lixiviación biológica de menas uraníferas. *Symp. Biolixiviación aplicada a la mineralurgia, metalurgia y a la desulfuración y conversión de 1 carbon* (Madrid, Dec., 1988), 38 pp.
- [8] Michell, P. and Jouin, J.P., Le traitement des minerais d'uranium a Bessines. *Ind. Miner. Mines Carr. Tech. (Suppl.)*, 67 (1985): 207-210.
- [2] Ring, R.J., Leaching characteristics of Australian uranium ores. *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.* 272 (1979): 13-23.
- [7] Ring, R.J., Ferric sulphate leaching of some Australian uranium ores. *Hydrometallurgy*, 6 (1980):89-101.
- [4] Suzuki, S., Hirono, S., Awakura, Y. and Majima, H., Solubility of uranous sulfate in aqueous sulfuric acid solution. *Metall. Trans. B*, 21B (1990): 839-844.
- [14] Tuovinen, O.H., Silver, M., Martin, P.A.W. and Dugan, P.R., The Agnew Lake uranium mine leach liquors: chemical examination, bacterial enumeration and composition of plasmid DNA of iron-oxidizing thiobacilli. In: *Proc. Conf. on the Use of Microorganisms in Hydrometallurgy*, Hung. Acad. Sci., Pets (1982), pp. 59-69.
- [12] Zajic, J.E. and Ng, K.S., Biochemical uranium leaching. *Develop. Ind. Microbial.*, 11 (1969): 413-419.