

# Série Tecnologia Ambiental

## **Biolixiviação de Urânio Proveniente de Minérios com Baixo Teor (fontes não convencionais)**

André Luiz Ventura Fernandes

Tatiane Franco Machado

Débora Monteiro de Oliveira

Luis Gonzaga Santos Sobral

# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Biolixiviação de Urânio Proveniente de Minérios com Baixo Teor (fontes não convencionais)**

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Dilma Vana Rousseff**

Presidente

**Michel Miguel Elias Temer Lulia**

Vice-Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO**

**Celso Pansera**

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

**Emília Maria Silva Ribeiro Curi**

Secretária-Executiva

**Kayo Julio Cesar Pereira**

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Fernando Antonio Freitas Lins**

Diretor

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais

**Claudio Luiz Schneider**

Coordenador de Processos Minerais

**Durval Costa Reis**

Coordenador de Administração

**Cosme Antonio de Moraes Regly**

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

**Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos**

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN – 978-85-8261-037-4

STA - 84

## **Biolixiviação de Urânio Proveniente de Minérios com Baixo Teor (fontes não convencionais)**

### **André Luiz Ventura Fernandes**

Eng. Químico, M.Sc. pela Escola de Química da UFRJ.  
Bolsista PCI do CETEM/MCTI.

### **Tatiane Franco Machado**

Estudante de Engenharia de Bioprocessos da Escola de Química da UFRJ. Bolsista de Iniciação Científica do CETEM/MCTI.

### **Débora Monteiro de Oliveira**

Bióloga, M.Sc. pela Escola de Química da UFRJ.  
Estudante de doutorado na EQ-UFRJ.

### **Luis Gonzaga Santos Sobral**

Eng. Químico, PhD em Hidrometalurgia. Pesquisador Titular do CETEM/MCTI.

**CETEM/MCTI**

2015

## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Editor

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Subeditora

### **CONSELHO EDITORIAL**

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Valéria Cristina de Souza**

Coordenação Editorial

**João Henrique de Castro Rocha**

Programação Visual

**Valéria Cristina de Souza**

Editoreção Eletrônica

**Andrezza Milheiro**

Revisão

---

Fernandes, André Luiz Ventura

Biolixiviação de urânio proveniente de minérios com baixo teor (fontes não convencionais / André Luiz Ventura Fernandes [et al.]. \_\_Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015.

32p.: il (Série Tecnologia Ambiental, 84)

1. Biolixiviação. 2. Urânio. 3. Preg-Robbing. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Machado, Tatiane Franco. III. Oliveira, Débora Monteiro. IV. Sobral, Luis Gonzaga Santos. V. Título. VI. Série.

# SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1   INTRODUÇÃO	9
2   URÂNIO	15
2.1   Fontes de Urânio	15
2.2.   Mineração e Processamento	18
3   BIOLIXIVIAÇÃO DE URÂNIO	20
3.1   Aspectos da Biolixiviação de Urânio	20
4   ESTUDO DE CASO EXPERIMENTAL	24
5   RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6   CONCLUSÕES	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29



## 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, que é proveniente de um minério com baixo teor nesse 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 contactou um fluxo descendente de solução lixiviante, proporcionando as condições necessárias para que ocorresse 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 70% 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.

### Palavras-chave

biolixiviação, urânio, *preg-robbing*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, bactérias heterotróficas

## **ABSTRACT**

Processing uranium from a low grade ore bearing organic matter, using conventional methods, requires high energy consumption and needs an ion exchange resin to minimize the *preg-robbing* effect played by the organic matter. This work aimed at bioleaching that ore using a bacteria consortium of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and indigenous heterotrophic bacteria as an economically feasible alternative process. The characterization of the ore confirms the low uranium and high organic matter contents. The test column was loaded with coarse quartz particles previously coated with fine ore particles, in which an air upflow reach a leaching solution downstream providing the necessary conditions for the bioleaching to take place. During the experiment the pH, Eh and radioactivity were monitored as well as the iron and uranium concentrations in the leachate. The results were promising bearing in mind the operational conditions for running the bioleaching process. The bio-extraction of uranium was around 70% after 21 days of experiment, which is competitive with conventional extraction methods besides using milder operational conditions and minimizing the *preg-robbing* effect due to the performance of natural occurring indigenous heterotrophic bacteria.

### **Keywords**

bioleaching, uranium, *preg-robbing*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, heterotrophic bacteria.

## 1 | INTRODUÇÃO

O gradual esgotamento das reservas mundiais de minérios com altos teores tem levado ao desenvolvimento de rotas alternativas de recuperação de metais encontrados em minérios com baixos teores e em concentrados minerais, em situações onde os minérios de grau elevado não devem ser processados (o uso de toda essa tecnologia visando o processamento de minérios gera um custo, pois em sua forma natural muitos minérios não se encontram suficientemente puros ou adequados para sua aplicação em processos industriais e necessitam passar por algumas etapas de processamento e/ou beneficiamento que visam à obtenção de um concentrado com teor apropriado do metal de interesse para sua exploração econômica. Todas essas etapas geram grande quantidade de rejeito mineral. Portanto, propõem-se algumas soluções possíveis para resolver este problema, ainda que estas não sejam consideradas plenamente adequadas, uma vez que tais processos consomem grande quantidade de energia (os processos pirometalúrgicos são muito mais caros, uma vez que se gasta uma quantidade maior de energia para a obtenção do metal de interesse). Outra desvantagem gerada pelo tipo de processamento do minério seria o custo associado à proteção ambiental em todo o planeta (a disposição de rejeitos, que contém baixos teores metálicos, gera pilhas que podem causar impactos ambientais). Esses rejeitos, formados nas próprias minas com minério de baixo teor, são dispostos em gigantescas pilhas que, expostas ao intemperismo, causam um grande problema ambiental, chamado de drenagem ácida de mina (DAM), em que quantidades consideráveis de metais e outras substâncias podem ser liberadas, contaminando o solo e

os recursos hídricos. O problema pode se agravar quando as atividades de mineração são realizadas em locais que contêm minerais sulfetados, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e arsenopirita ( $\text{FeSAs}$ ), que, por ação de certas bactérias, são transformados em ácido sulfúrico, causando a solubilização dos minérios, além do agravamento da contaminação, gerando-se, assim, um grande passivo ambiental (BOSECKER, 1997; PRADHAM *et al.* 2008).



(Drenagem ácida de minas: soluções ácidas ferruginosas).

As mineradoras responsáveis por esse passivo têm se confrontado com uma maior exigência dos governos e da população para mitigar os efeitos desse problema. Então, surge a Biotecnologia, com a utilização de micro-organismos endógenos específicos, que não oferecem risco ao ser humano, para a remoção de sulfetos minerais presentes nos resíduos da mineração com formação das drenagens ácidas.

O bioprocessamento de minérios contendo sulfetos minerais, contendo metais de interesse, é visto como uma das melhores aplicações para a solução dos problemas supracitados. Esta técnica, segundo alguns autores, apresenta como vantagens o fato de reduzir o custo de capital fixo, além de proporcionar redução da poluição ambiental, evitando, com isso, o lançamento de gases  $\text{SO}_x$ , advindos dos processos pirometalúrgicos, e a liberação da drenagem ácida de mina (DAM). Os processos biológicos são realizados sob condições controláveis, sendo os produtos resultantes os metais de interesse em solução, fato que facilita o tratamento das lixívias geradas visando à recuperação desses metais (PRADHAM *et al.* 2008 e YU *et al.* 2014).

Enquanto a demanda mundial de cobre é crescente (aumento de cerca de 3% ao ano), a indústria mineral enfrenta, cada vez mais, a necessidade de processar rejeitos e minérios com baixos teores nos metais com interesse comercial e a recuperação dos mesmos. Para tanto, são necessários processos que exijam baixos custos de investimento e operacionais para que a extração desses metais não se torne algo inviável economicamente (WATLING, 2006).

Uma alternativa é a rota biohidrometalúrgica, que permite alcançar altos percentuais (*i.e.*, acima de 90%) de recuperação do metal com baixo custo operacional. Esta rota consiste na utilização de micro-organismos capazes de promover a solubilização de determinados metais presentes na amostra mineral (PRADHAN *et al.* 2008). O processo de solubilização de minérios, sob condições adequadas ao crescimento dos micro-organismos, é chamado de biolixiviação e ocorre na natureza mesmo sem a interferência do ser humano.

Além do aproveitamento de concentrados minerais, minérios primários e rejeitos minerais, a biolixiviação pode ser, ainda, uma alternativa para o aproveitamento de jazidas de pequeno porte, ou de localização adversa, ou seja, longe de centros com infraestrutura adequada. Entretanto, como qualquer processo produtivo, busca-se, com a biolixiviação, a redução dos custos e melhor rendimento de processo. Levando-se em consideração o investimento, os custos operacionais, e as questões ambientais, a biolixiviação é reconhecida como uma tecnologia limpa e econômica, principalmente quando utilizada na recuperação de rejeitos minerais (FENG *et al.* 2014).

Operações e aplicações da biohidrometalurgia na indústria são divididas em dois termos: biolixiviação e biooxidação. O primeiro termo está relacionado com a solubilização de metais de base, tais como cobre, níquel, zinco etc., associados aos respectivos sulfetos minerais, partes integrantes de seus minérios, enquanto a bio-oxidação é um processo que visa à abertura bio-oxidativa de sulfetos minerais que se encontram encapsulando partículas de ouro (*i.e.*, juntamente com outros metais preciosos, a exemplo da prata e dos metais do grupo da platina – PGM), na maioria dos casos, sulfetos de ferro e arsênio (TAO *et al.* 2014).

Em 2010, mais de 20% da produção mundial de cobre foi atingida pelo uso desta tecnologia considerada limpa, associada à combinação das técnicas de extração por solventes e eletrodeposição. Desta forma, é possível concluir que a biolixiviação industrial de calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ , que é um sulfeto mineral refratário, além de ser o mais abundante mineral de cobre, não deveria ser considerada um processo bem sucedido na extração de cobre, em função do baixo teor desse metal em sua composição complexa (*i.e.*, 34,6%). No entanto, estudos direcionados ao aprimoramento da dissolução de calcopirita, por ação de micro-organismos, têm atraído a atenção de pesquisadores. Sabe-se, no entanto, que a velocidade de dissolução desse mineral ainda é considerada baixa em função das suas propriedades refratárias em hidrometalurgia e biomineração (FENG *et al.* 2014 e BEVILAQUA *et al.* 2014).

Segundo Bosecker (1997), processos biotecnológicos podem ter sido utilizados por gregos e romanos que, provavelmente, obtiveram sucesso na extração de cobre há cerca de 2000 anos. No entanto, há pouco mais de 50 anos, utilizam-se

bactérias e outros micro-organismos em processos biotecnológicos, sendo tais micro-organismos responsáveis pela disponibilização de metais em solução aquosa. Tais metais eram encontrados em depósitos de minérios e em minas.

Segundo Sobral *et al.* (2010), define-se a biolixiviação como sendo um processo de dissolução de minerais contendo substâncias inorgânicas por ação de micro-organismos. Este processo biohidrometalúrgico pode ser utilizado na solubilização de minérios por ação direta ou indireta de micro-organismos.

De acordo com Pradham *et al.* (2008), a biolixiviação é uma tecnologia emergente, com grande potencial para agregar valor à indústria mineral, proporcionando benefícios do ponto de vista ambiental e social. A mineração é um dos setores básicos da economia mundial, que contribui, de forma significativa, para a melhoria da qualidade de vida da população, movimentando bilhões de dólares anualmente e propiciando tecnologia e conforto para a nossa sociedade. É impossível imaginar as nossas vidas sem a presença do aço, ferro, cobre, latão, e tantos outros, além de compostos e equipamentos que utilizam substâncias que vêm da exploração mineral.

Os micro-organismos com potencial para serem usados no processo de biolixiviação são caracterizados em termos de sua ação oxidante sobre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e/ou sobre espécies reduzidas de enxofre, em meio ácido. Segundo Boecker (1997), os micro-organismos utilizados na extração de metais encontrados em sulfetos minerais são quimiotróficos e, portanto, apenas compostos inorgânicos são necessários para

o seu crescimento. Em geral, os nutrientes são obtidos do próprio ambiente e do próprio minério a ser lixiviado. Para o ótimo crescimento dos micro-organismos, compostos de ferro e enxofre podem ser complementados com sais de amônio, fosfato e magnésio.

Existem micro-organismos capazes de oxidar sulfetos minerais contidos em minérios de cobre e concentrados, onde o cobre é transformado em sulfato de cobre II ( $\text{CuSO}_4$ ) e disponibilizado na fase aquosa. Em seguida, a solução resultante da biolixiviação é removida e submetida ao processo de extração por solventes, com o objetivo de se obter soluções ricas em cobre e isentas de outras impurezas metálicas. Os íons  $\text{Cu}^{2+}$  serão, posteriormente, reduzidos a  $\text{Cu}^0$  por eletrodeposição, obtendo-se como produto final um catodo de cobre de alta pureza (99,999% de Cu) (SOBRAL *et al.* 2010).

## 2 | URÂNIO

### 2.1 | Fontes de Urânio

Encontram-se vestígios de urânio em quase todas as rochas sedimentares da crosta terrestre, embora este não seja muito abundante em depósitos concentrados. O minério de urânio mais comum e importante é a uraninita, composta por uma mistura de  $UO_2$  com  $U_3O_8$ . Outros minerais que contêm urânio estão ilustrados abaixo no Quadro 1.

**Quadro 1.** Principais minerais de urânio.

Mineral	Estrutura básica do mineral	Porcentagem de urânio(%)
Uraninita	$UO_2$ e $UO_3$	50-80%
Pechblenda	$UO_2$ , $UO_3$ + $ThO_2$ , $CeO_2$	65-74%
Carnotita	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 2H_2O$	~50%
Kasolita	$Pb_2(UO_2)_2(SiO_4)_2 \cdot 2H_2O$	~40%
Samara	$(Y, Er, Ce, U, Ca, Fe, Pb, Th) \cdot (Nb, Ta, Ti, Sn)_2 O_6$	3.15-14%
Brunner	$(U, Ca, Fe, Y, Th)_3Ti_5O_{15}$	40%
Tyuyamunit	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$	50-60%
Tseynerit	$Cu(UO_2)_2 \cdot (AsO_4)_2 \cdot nH_2O$	50-53%
Autunita	$Ca(UO_2)_2 \cdot (PO_4)_2 \cdot nH_2O$	~50%
Shrekingerit	$Ca_3NaUO_2(CO_3)_3SO_4(OH) \cdot 9H_2O$	25%
Uranofan	$CaO \cdot UO_2 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$	~57%
Fergusonita	$(Y, Ce)(Fe, U)(Nb, Ta)O_4$	0.2-8%
Thorburn	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	~50%

Desde 2009, uma combinação entre a expectativa de aumento da demanda, a médio prazo, e problemas de sustentabilidade, têm estimulado a investigação de uma variedade de projetos, tecnologias de extração e modelos de negócio por parte de ambos os governos e entidades comerciais. O interesse na recuperação do urânio de fosfatos tem sido o foco principal tanto por razões econômicas como ambientais.

A Agência Internacional de Energia Atômica( IAEA) subdivide as fontes de urânio em convencionais e não convencionais. Fontes convencionais são aquelas em que o urânio é um produto primário, coproduto ou um subproduto importante (por exemplo, a partir da mineração de cobre e ouro).

Muitas fontes com baixos teores ou aquelas em que o urânio só é recuperável como subproduto e em baixa quantidade são consideradas fontes não convencionais.

Baseado no nível de confiança da estimativa, fontes convencionais são classificadas como razoavelmente seguras.

**Recursos razoavelmente seguros:** é a parte de uma fonte convencional para o qual quantidade, teor ou qualidade, as densidades, geometria e outras características físicas pertinentes são estabelecidas com confiança para permitir a aplicação apropriada de parâmetros técnicos e econômicos, para apoiar o planejamento da mina e a avaliação da viabilidade econômica do depósito.

**Recursos inferidos:** é que parte de uma fonte convencional, para a qual a continuidade geológica foi estabelecida, mas o teor, a geometria e outras características físicas são consideradas insuficientes para classificar a fonte como razoavelmente segura.

### 2.1.1 | Fontes Convencionais

As fontes convencionais são estimadas em 14,8 milhões de toneladas. Entre elas, estão em torno de 4,7 milhões de toneladas de fontes identificadas já disponíveis. Estas fontes estão localizadas em minas que já foram escavadas, ou em amostras de rochas que foram analisadas para a próxima mina, ou inferidas a partir da geologia local.

O restante das fontes convencionais (cerca de 10 milhões de toneladas) são fontes não descobertas ou fontes especuladas. Suas estimativas são baseadas em estudos geológicos com os métodos de exploração detalhados, ou no conhecimento de áreas geológicas favoráveis.

### 2.1.2 | Fontes não Convencionais

Cerca de 22 milhões de toneladas de urânio estão localizadas em fontes não convencionais. Nessas fontes o urânio está, geralmente, associado a rochas fosfáticas, minérios não ferrosos, xisto, lignita e água do mar.

Se o preço do urânio atingir, em longo prazo, um valor acima de USD 260/ kgU (USD 100/lb  $U_3O_8$ ), e ocorrer a redução dos custos de mineração e processamento para a recuperação de urânio de fontes não convencionais, essas fontes poderiam tornar-se comercialmente viáveis.

O urânio proveniente de fosfatos é obtido como subproduto da indústria de ácido fosfórico. O ácido fosfórico produzido por via úmida, através do ataque de ácido sulfúrico ao concentrado fosfático-uranífero, que possui 28% de  $P_2O_5$  e 2000 ppm de  $U_3O_8$ . A extração do urânio por separação do ácido fosfórico é feita por solventes específicos. A precipitação do urânio se dá sob a forma de diuranato de amônio (yellow cake).

## 2.2 | Mineração e Processamento

Quando as jazidas se encontram perto da superfície, geralmente é empregada a mineração a céu aberto, com a construção de um grande poço e a remoção de muito material intemperizado (que recobre a rocha).

No caso de jazidas mais profundas, a mineração subterrânea é usualmente empregada, através da construção de poços e túneis de acesso; porém, com menos resíduos de rocha e menor impacto ambiental.

Em ambos os casos, o controle do teor de urânio é geralmente realizado medindo a radioatividade.

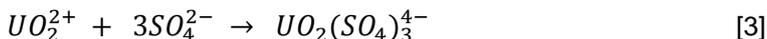
Em algumas minerações, a lixiviação *in situ* (*in situ leaching*) é aplicada em jazidas que se encontram em aquíferos subterrâneos com materiais porosos (como cascalho ou areia) confinados em camadas de rochas impermeáveis e podem ser acessados simplesmente dissolvendo o urânio e bombeando-o para fora.

Na Lixiviação *in situ* acrescenta-se o agente lixiviante à água subterrânea, que é bombeada para o aquífero através de uma série de poços de injeção, solubilizando o urânio contido no material poroso. A solução carregada com urânio é bombeada para superfície. Um dos oxidantes utilizados é o peróxido de hidrogênio e o agente de complexação é ácido sulfúrico formando o sulfato uranila.

Algumas minas que não utilizam um oxidante usam concentrações mais elevadas de ácido nas soluções que circulam pelo sistema.

Também se faz o uso da lixiviação *in situ* alcalina para obtenção do carbonato de uranila, devido à presença de quantidades significativas de minerais que consomem ácido como gesso e calcário. A extração do urânio pode, também, ser realizada por lixiviação em pilha. Nesse caso, o minério passa por uma operação de beneficiamento físico, visando à elevação do teor de urânio, para, em seguida, realizar a extração hidrometalúrgica desse metal.

Geralmente, minérios com baixos teores de urânio (inferior a 0,1% U), são tratados por lixiviação em pilhas. Minas convencionais possuem um Moinho de Rolos, em que o minério é triturado e cominuído para disponibilizar as partículas minerais, e despejado em pilhas com 5 a 30 metros de altura sobre uma camada impermeável. As pilhas são irrigadas com uma solução ácida (ou as vezes alcalina) ao longo de várias semanas, para dissolver os óxidos de urânio de acordo com as reações a seguir:



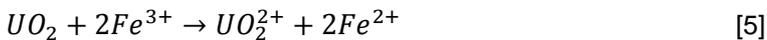
A solução carregada é recolhida na base da pilha e tratada para recuperar o urânio.

### 3 | BIOLIXIVIAÇÃO DE URÂNIO

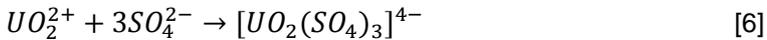
#### 3.1 | Aspectos da Biolixiviação de Urânio

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. 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 às primeiras etapas, para obtenção da solução concentrada (ELIGWE E TORMA, 1984). A importância de se ter um processo de lixiviação mais barato pode, portanto, ser justificada.

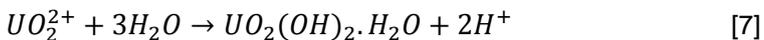
O urânio presente no minério se encontra, predominantemente, em sua forma reduzida insolúvel (tetravalente), que é oxidado a urânio hexavalente sendo solúvel em meio ácido.



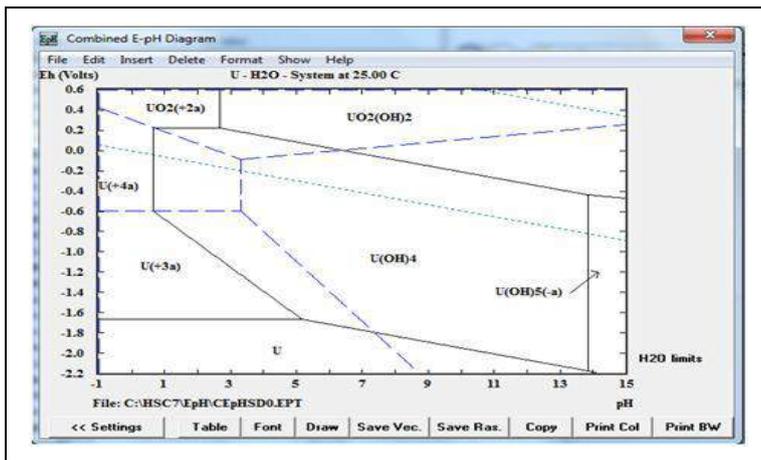
O excesso de íons sulfato favorece, cineticamente, a complexação do íon uranila:



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 (ELIGWE *et al.* 1982 e SUZUKI *et al.* 1990).



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 (GUPTA & MUKHERJEE, 1990, e RING, 1980), em considerando os valores de pH e Eh mensurados durante o processo bio-extrativo.



**Figura 1.** Diagrama Eh-pH para o sistema U-H<sub>2</sub>O a 25°C e C=10<sup>-2</sup>M.

A aplicação dessa técnica de extração necessita da regeneração do agente lixivante (*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,  $NaClO_3$  (MICHELL e JOUIN, 1985), e a pirolusita,  $MnO_2$  (FORSSBERG &

NILSSON, 1983), 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 (FORD *et al.* 1987). 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.

O processo oxidativo com a utilização de oxigênio molecular é lento e ineficiente, necessitando, por conseguinte de um agente mais enérgico, sendo o íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) mais apropriado nesse caso, podendo ser originário da oxidação biológica da pirita ( $FeS_2$ ), quase sempre presente em minérios de urânio. O íon férrico, ao oxidar o mineral de urânio insolúvel ( $UO_2 - U^{4+}$ ), sofre redução ao íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ), o qual necessita ser reoxidado ao íon férrico, regenerando, com isso, o agente lixiviante do urânio originalmente na forma de  $UO_2$  e, com isso, propiciando a continuidade do processo extrativo (HAMIDIAN, H., 2011). Essa oxidação é feita, industrialmente, pela Pirolusita ( $MnO_2$ ) que, além do custo elevado, também libera impurezas prejudiciais ao circuito de lixiviação (*i.e.*, V, Mo, ácido silícico) (FORD *et al.* 1987).

A Biolixiviação oferece uma alternativa para tal processo oxidante através da ação dos micro-organismos *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* que

oxidam os íons ferrosos a íons férricos como parte do seu metabolismo de obtenção de energia.

A principal desvantagem, do ponto de vista comercial, é o longo tempo de contato necessário para a solubilização do urânio; entretanto, se as condições experimentais são adequadas, o processo é autossuficiente. Além disso, a economia de até 50% nos custos operacionais de uma usina convencional pode ser alcançada (GIBBS & POOLEY, 1985).

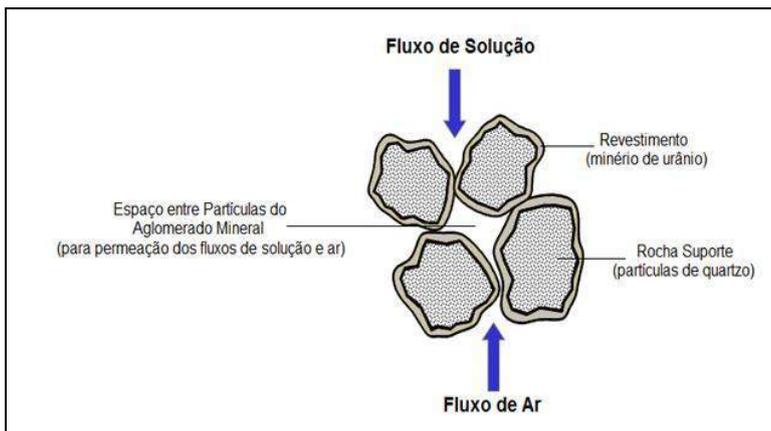
Dentre os requisitos básicos para que ocorra a biolixiviação de minério contendo urânio estão: a mineralogia do urânio, que deve ser favorável à biolixiviação; o teor de pirita suficientemente elevado para promover a atividade microbiológica, com conseqüente geração do agente oxidante ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e de ácido sulfúrico, responsável pela produção de íons sulfato e manutenção do pH em valores adequados para a atuação dos referidos micro-organismos acidófilo; e a presença de sais minerais que são nutrientes essenciais para os micro-organismos (ISKRA *et al.* 1982).

A formação de produtos sólidos na biolixiviação, tais como enxofre elementar, precipitados férricos, jarositas etc., podem prejudicar a percolação da solução lixiviante e, assim, reduzir a eficiência do processo ou, até mesmo, provocar sua inviabilidade. Alguns dos principais fatores que podem influenciar a eficiência do processo bio-extrativo são: o tamanho de partícula e área superficial, o pH e potencial redox, a temperatura, a disponibilidade de oxigênio e dióxido de carbono, a composição química e mineralógica do minério e a presença de certos minerais da ganga do minério (*i.e.*, silicatos, carbonatos etc.) que representam grande consumo de ácido.

## 4 | ESTUDO DE CASO EXPERIMENTAL

Primeiramente, uma amostra de minério contendo baixo teor em urânio foi finamente cominuída para sua utilização no processo de caracterização. Através da digestão ácida de uma amostra representativa, determinou-se a concentração urânio por ICP-OES, que revelou o teor de urânio de  $239 \text{ mg. kg}^{-1}$ . Ao mesmo tempo, uma amostra sólida foi analisada por DRX – Difração de raios-x, acenando para um baixo teor de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) 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 encarregou 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, promove a oxidação do  $\text{U}^{4+}$  (ou seja, a partir do  $\text{UO}_2$ ) em  $\text{U}^{6+}$  (ou seja, no  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ).

Após a caracterização do minério, foram realizados experimentos em agitadores orbitais, para a adaptação dos micro-organismos a esse substrato mineral. 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 a possibilitar o fluxo ascendente de ar, para o fornecimento de oxigênio e  $\text{CO}_2$  para a atuação dos micro-organismos, e descendente de solução lixiviante, como mostra o esquema da Figura 2.



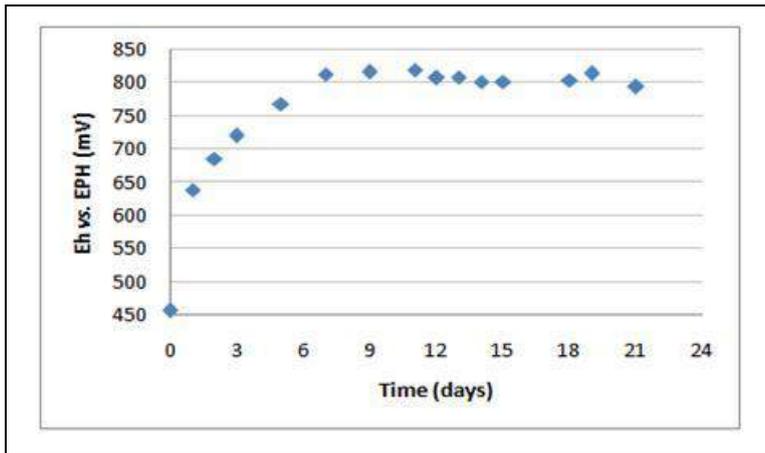
**Figura 2.** Arranjo do aglomerado mineral (*i.e.*, minério de urânio + rocha suporte) no preenchimento da coluna.

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 lixiviante 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 da lixívia foram monitorados, sendo o pH ajustado sempre que necessário.

## 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

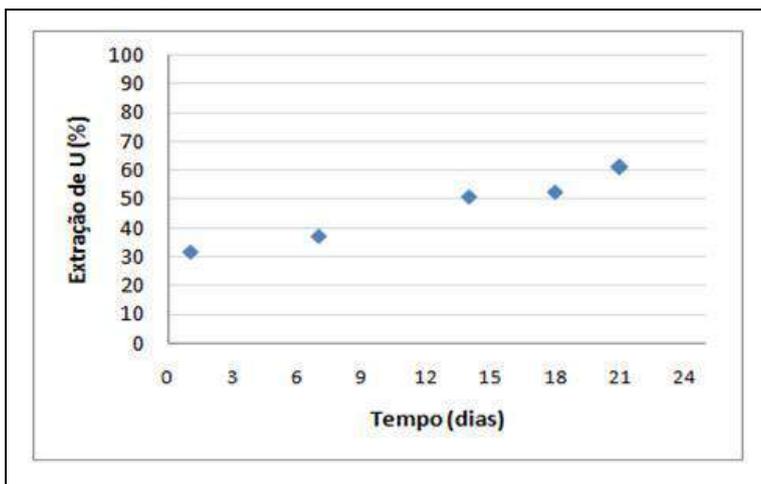
De acordo com os resultados das análises químicas das alíquotas das lixívias, durante o processo biolixiviação, resultados bastante expressivos foram emitidos, em termos de extração de urânio e potencial redox. Tais resultados são mostrados nas Figuras 3 e 4, a seguir.



**Figura 3.** Monitoramento do potencial redox durante o processo de biolixiviação.

Observou-se que, no início do processo, o potencial redox já era 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.*,  $\text{UO}_2$ ), e, além disso, tais valores de Eh deu-nos a certeza de que o  $\text{U}^{6+}$  (mais especificamente espécies  $\text{UO}_2^{2+}$ ) permaneceria 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  $UO_2SO_4$  ( $U^{6+}$ ).



**Figura 4.** Extração de urânio no processo de biolixiviação.

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.

## 6 | CONCLUSÕES

De acordo com o exposto, a extração de urânio a partir de minério de baixo teor, se caracterizando como uma fonte não convencional desse metal e, analisando os resultados experimentais provenientes da bio-extração de urânio de uma amostra mineral com tais características, podemos afirmar 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,  $UO_2$  ( $U^{4+}$ ) originando o 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, pretende-se utilizar uma faixa granulométrica mais grosseira (*i.e.*, de 3mm a  $\frac{1}{2}$ " ) desse minério, considerando a possibilidade de processamento do mesmo utilizando HPGR (moagem em rolos de alta pressão – *High Pressure Grinding Rolls*), que proporciona a geração de acelerar o processo bio-extrativo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEVILAQUA, D.; LAHTI-TOMMILA, H; GARCIA JR., O; PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Bacterial and chemical leaching of chalcopyrite concentrates as affected by the redox potential and ferric/ferrous iron ratio at 22<sup>o</sup> C. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 132, 1-7p, 2014.
- BOSECKER, K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology reviews*, vol. 20, 591-604p, 1997.
- 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.
- ELIGWE, C. A., TORMA, A. E. and DEVRIES, F. W., Leaching of uranium ores with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system. *Hydrometallurgy*, 9 (1982): 83-95.
- FENG, S.; YANG, H.; ZHAN, X.; WHAN, W. Novel integration strategy for enhancing chalcopyrite bioleaching by *Acidithiobacillus* sp.in a 7-L fermenter. *Bioresource Technology*, vol. 151, 371-379p, 2014.
- 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.
- FORSSBERG. E. and NILSSON, L., Uranium processing in Sweden. *Ind. Miner. (St. Etienne) Suppl. Tech.*, 4 (1983): 235-243.
- GIBBS, H. E., ERRINGTON, M. AND POOLEY, F. D., Economics of bacterial leaching. *Can. Metall. Q.*, 24(2) (1985): 121-125.
- GUPTA, C. K. and MUKHERJEE, T. K., *Hydrometallurgy in Extraction Processes*. CRC Press, Boston, vol. 1 (1990), pp. 70-77.

- HADI HAMIDIAN (2011). Microbial Leaching of Uranium Ore, Nuclear Power - Deployment, Operation and Sustainability, Dr. Pavel Tsvetkov (Ed.), ISBN: 978-953-307-474-0, InTech.
- ISKRA, A. A., NOSOV, V. D. AND SHATALOV, V. V., Bacterial leaching of uranium from shales, and biological recovery of natural radionuclides from aqueous solutions. In: Proc. Int. Conf. on the Use of Microorganisms in Hydrometallurgy, Hung. Acad. Sci., Pets (1982), pp. 7 I-84.
- MICHELL, P. and JOUIN, J. P., Le traitement des minerais d'uranium a Bessines. Ind. Miner. Mines Carr. Tech. (Suppl.), 67 (1985): 207-210.
- PRADHAM, N.; NATHSARMA, k. C.; RAO, K. S.; SUKLA, L. B.; MISHRA, B. K. Heap bioleaching of chalcopyrite: a review. Minerals Engineering, vol. 21, 355-365p, 2008.
- RING, R. J., Ferric sulphate leaching of some Australian uranium ores. Hydrometallurgy, 6 (1980):89-101.
- SUZUKI, S., HIRONO, S., AWAKURA, Y. and MAJIMA, H., Solubility of uranium sulfate in aqueous sulfuric acid solution. Metall. Trans. B, 21B (1990): 839-844.
- TAO, H.; DONGWER, L. Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite bioleaching in biohydrometallurgy – a presentation. Biotechnology Reports, 108-117 p.
- WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review. Hydrometallurgy, vol. 84, 81-108p, 2006.
- YU, R.; LIU, J.; CHEN, A. ZHONG, D.; LI, Q.; QIN, W.; QIU, G.; GU, G.. Interaction mechanisms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ions and extracellular polymeric substances during bioleaching chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 2370. Trans. Nonferrous Met, Soc, China, vol. 23, 231-236, 2014.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2014, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 280 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

**STA-83 – Tecnologias Limpas para a Arte em Pedra-Sabão – Mata dos Palmitos, Ouro Preto – MG, Brasil.** Patricia Correia de Araujo, Adão Benvindo da Luz, Maria da Conceição da Silva Freitas e Zuleica Carmem Castilhos, 2015.

**STA-82 – Aproveitamento de Resíduos Oriundos da Lavra e do Beneficiamento do Mármore Bege Bahia, visando a Geração de Compósitos Poliméricos.** Roberto Carlos da Conceição Ribeiro e Márcia Gomes de Oliveira, 2015.

**STA-81–Potencial Biotecnológico do uso de Microorganismos Imobilizados em Gel de Alginato de Cálcio.** Ellen Cristine Giese, 2015.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



## Missão Institucional

A missão do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é desenvolver tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros.

## O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m<sup>2</sup> de área construída, que inclui 22 laboratórios, 3 usinas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 37 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 720 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.