

BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO DE URÂNIO DE BAIXO TEOR (FONTE NÃO CONVENCIONAL)

Tatiane Franco Machado

Aluna de Graduação de Engenharia de Bioprocessos, 10º
período, UFRJ

tmachado@cetem.gov.br

André Luiz Ventura Fernandes

Orientador, Eng. Químico, M.Sc.

andre.ventura@globo.com

Debora Monteiro de Oliveira

Co-orientadora, Bióloga, M.Sc.

debimonteiro@gmail.com

Abstract

The need to ensure nuclear fuel for the continuous operation of nuclear power plants, and the inevitable decrease of conventional sources of uranium, wave for the extraction of this metal from resources bearing low levels of uranium. 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 consortium of microorganisms comprising *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and indigenous heterotrophic bacteria as an economically feasible alternative process. The test column was loaded with coarse quartz particles previously coated with fine ore particles, in which an air up-flow reach a percolating leaching solution providing the necessary conditions for the bioleaching to take place. The bio-extraction of uranium was around 60% 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.

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 mineral de fontes com baixos teores nesse metal. Os processos de extração de urânio, proveniente de uma fonte não convencional e com a 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. 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. Uma extração de urânio em torno de 60% foi alcançada 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.

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, acenam para a extração desse metal de fontes não convencionais com baixos teores. Na lixiviação de minérios de urânio, soluções ácidas de íons férricos têm sido utilizadas, Dutrizac e MacDonald (1974). Os minerais de urânio que possuem maior importância econômica são a uraninita e a pecheblenda, em razão de teores consideráveis de UO_2 , Ring (1979) O U(VI) é rapidamente solubilizado em meio ácido, como íon uranila, enquanto a solubilização do U(IV) 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, 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 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, como mostrado no diagrama de Pourbaix da Figura 1, Gupta e Mukherjee (1990), Eligwe e Torma (1984) e Ring (1980). 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, $NaClO_3$, Michell e Jouin (1985), e a pirolusita, MnO_2 , Forssberg e Nilsson (1983), capazes de manter o potencial redox entre 400 e 500 mV *vs.* EPH. No entanto, estes representam uma grande percentagem do custo total do processo, Ford *et al.* (1987). 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.

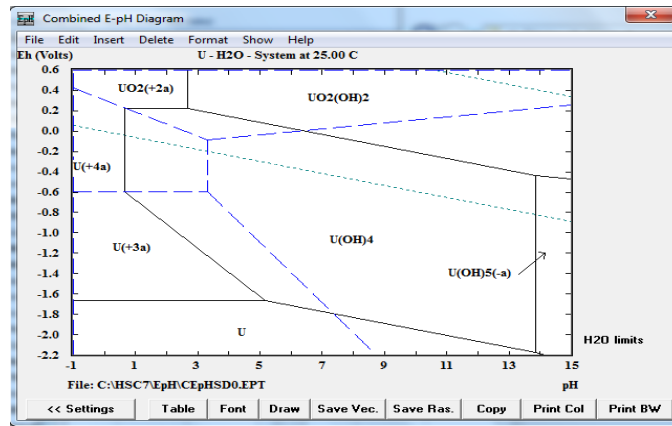
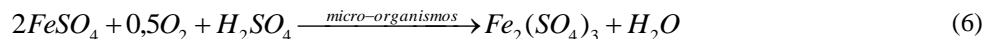
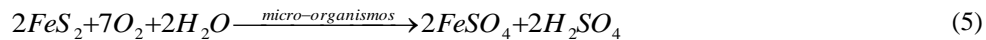


Figura 1: Diagrama Eh-pH para o sistema U-H₂O a 25°C e C=10⁻²M.

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. 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 (FeS₂), 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, Zajic e Ng (1969).



Da mesma forma os micro-organismos heterotróficos podem se adaptar aos meios contendo urânio, Josa (1988) metabolizando carbono orgânico, minimizando o efeito *preg-robbing* e disponibilizando CO₂, 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 U₃O₈/L, semelhante às alcançadas em instalações industriais, Tuovinen *et al.* (1982).

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 na presença de matéria orgânica.

3. METODOLOGIA

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, acenando para um baixo teor de pirita (FeS₂) que foi, em seguida, analisada por FRX para determinação de 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. Em seguida, foi utilizado no carregamento da coluna, quartzo (rocha suporte inerte) revestido de uma amostra do minério. O revestimento foi realizado utilizando-se um aglomerador de aço inoxidável. O arranjo das partículas do aglomerado na coluna possibilita o fluxo ascendente de ar, para o fornecimento de oxigênio e CO_2 para a atuação dos micro-organismos, e descendente de solução lixivante, como mostra o esquema da Figura 2.

Após um período de cura de 24 horas do 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.

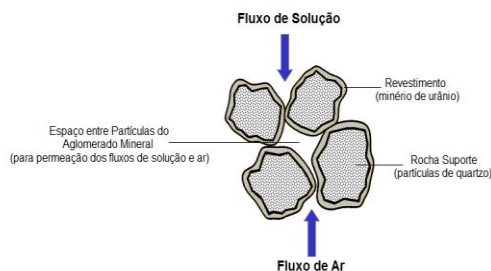


Fig. 2: Arranjo do aglomerado mineral (*i.e.*, minério de urânio + rocha suporte) no preenchimento da coluna.

4. 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.

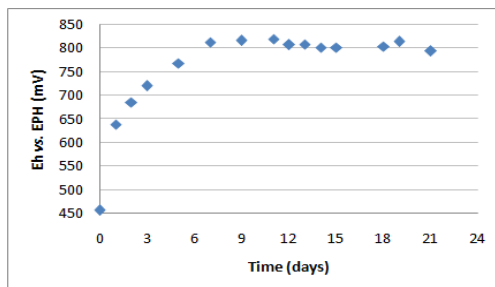


Fig. 3: Monitoramento do potencial redox durante o processo de biolixiviação.

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+}).

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 as condições operacionais em uma coluna e o alto teor de carbono orgânico, que é uma indicação de que os micro-organismos heterotróficos endógenos estão metabolizando tal matéria orgânica e 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.

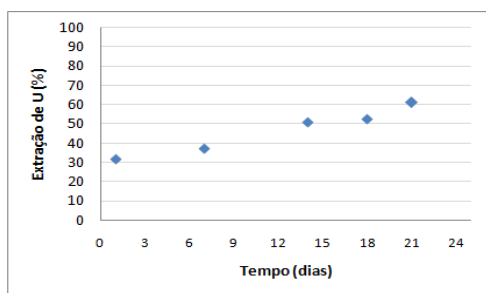


Fig. 4: Extração de urânio no processo de biolixiviação.

5. CONCLUSÕES

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 microorganismos 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 a toda equipe do CPMA pelo auxílio, em especial aos meus orientadores Luis Sobral e Débora Monteiro e aos colaboradores do Grupo de Bio-hidrometalurgia. Em seguida ao CETEM pela infraestrutura e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DUTRIZAC, J.E.; MACDONALD, J.C. Ferric ion as a leaching medium. **Min. Sci. Eng.**, v. 6, p. 59-100, 1974.
- ELIGWE, C.A.; TORMA, A.E.; DEVRIES, F.W. Leaching of uranium ores with the H_2O_2 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 system. **Hydrometallurgy**, v. 9, p. 83-95, 1982.
- ELIGWE, C.A.; TORMA, A.E. Influence of hydrogen peroxide in the extraction of uranium from a New Mexico ore. **Uranium**, v. 1, n. 3, p. 211-225, 1984.
- FORD, M.A.; SIMONSEN, H.A.; VILJOEN, E.B.; JANSSEN, M.S.; TAYLOR, J.L. The first six years of the Chemwes uranium plant. **J. S. Afr. Inst. Min. Metall.**, v. 87, n. 4, p. 113-124, 1987.
- FORSSBERG, E.; NILSSON, L. Uranium processing in Sweden. *Ind. Miner. (St. Etienne)* **Suppl. Tech.**, v. 4, p. 235-243, 1983.
- GUPTA, C.K.; MUKHERJEE, T.K. **Hydrometallurgy in Extraction Processes**. CRC Press, Boston, v. 1, p. 70-77, 1990.
- JOSA, J. Experiencias de lixiviacion biologica de menas uraniferas. In: **Symp. Biolixiviacion aplicada a la mineralurgia, metalurgia y a la desulfuracion y conversion del carbon** (Madrid, Dec., 1988), 38 pp.
- MICHELL, P.; JOUIN, J.P. Le traitement des mineraux d'uranium a Bessines. *Ind. Miner. Mines Carr. Tech. (Suppl.)*, v. 67, p. 207-210, 1985.
- RING, R.J. Leaching characteristics of Australian uranium ores. **Proc. Australas. Inst. Min. Metall.**, v. 272, p. 13-23, 1979.
- RING, R.J., Ferric sulphate leaching of some Australian uranium ores. **Hydrometallurgy**, v. 6, p. 89-101, 1980.
- SUZUKI, S., HIRONO, S., AWAKURA, Y. AND MAJIMA, H. Solubility of uranium sulfate in aqueous sulfuric acid solution. **Metall. Trans. B**, v. 21B, p. 839-844, 1990.
- 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), p. 59-69.
- ZAJIC, J.E.; NG, K.S. Biochemical uranium leaching. **Develop. Ind. Microbial.**, v. 11, p. 413-419, 1969.