

# APROVEITAMENTO SEQUENCIAL DE TÓRIO E TERRAS RARAS POR TROCA ANIÔNICA

Mari Estela de Vasconcellos e Alcidio Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear / SP  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Caixa Postal 11049  
055422-970 - São Paulo, SP, Brasil  
e-mail: mstela@net.ipen.br

## RESUMO

Descreve-se neste trabalho um procedimento de separação de tório dos elementos de terras raras por cromatografia de troca iônica. A matéria-prima inicial é uma fração proveniente do tratamento químico da monazita brasileira, denominada hidróxido de tório bruto cuja composição média é: 50-56% óxido de tório, 20-26% de óxidos de terras raras, com algumas impurezas como sílica, ferro e chumbo. O hidróxido de tório bruto é inicialmente tratado com mistura ácido nítrico-ácido sulfúrico, para a insolubilização da maior parte da sílica. Após a filtração, a solução tem a sua concentração em nitrato reajustada para 7 a 9M. Nestas condições o tório, na forma de seu complexo aniônico com o íon nitrato, é seletivamente fixado pela resina. No efluente estão as terras raras. A eluição do tório é feita quantitativamente com ácido nítrico diluído.

## INTRODUÇÃO

Estudou-se neste trabalho um procedimento de obtenção de compostos de tório livres de terras raras por processamento do hidróxido de tório bruto.

Denomina-se hidróxido de tório bruto uma fração proveniente do tratamento químico da monazita no Brasil, cuja composição média é: 50-56% de óxido de tório, 20-26% de óxidos de terras raras, com algumas impurezas como sílica, ferro e chumbo.

A primeira parte do procedimento fundamenta-se na dissolução do hidróxido de tório bruto com uma mistura ácido nítrico-ácido sulfúrico visando-se insolubilizar a maior parte da sílica.

A segunda parte do procedimento constitui-se na separação do tório dos elementos de terras raras por cromatografia de troca iônica.

Determinaram-se os parâmetros operacionais de dissolução ácida do hidróxido de tório bruto e as melhores condições para retenção de tório no sistema cromatográfico.

Procurou-se obter duas frações a partir do hidróxido de tório bruto:

- 1) concentrado de tório livre das terras raras e outras impurezas
- 2) concentrado de nitrato de terras raras para posterior fracionamento

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos e reagentes

- . agitador mecânico
- . agitador magnético com aquecimento
- . mufla de 20 - 1200<sup>o</sup> C
- . estufa de 50 - 300<sup>o</sup>C
- . coluna cromatográfica de vidro com 20 mm de diâmetro interno e 400 mm de comprimento
- . ácido nítrico P.A.
- . ácido sulfúrico P.A.
- . água oxigenada 100 volumes
- . resina aniônica forte tipo gel, matriz de copolímero de estireno e divinilbenzeno com grupos funcionais de amônio quaternário, granulometria 16-50 mesh  
marca AMBERLITE IRA 420 - procedência RHOM and HAAS

## DESCRIÇÃO DO PROCESSO

**Processamento Químico.** O processamento químico fundamenta-se na dissolução ácida e a quente do hidróxido de tório bruto, com o propósito de decompor os silicatos e insolubilizar a sílica favorecendo o processo de filtração<sup>[1-4]</sup>.

Terminada a reação, submete-se a solução ácida à filtração para isolar a sílica e os produtos insolúveis.

Em seguida, ajusta-se a concentração em nitrato do filtrado para 7 a 9M.

**Cromatografia de Troca Iônica.** O sistema cromatográfico de troca iônica que vem sendo estudado para a separação de tório dos elementos de terras raras, compõe-se de um trocador aniônico que após condicionado adequadamente é capaz de reter o tório sob a forma do complexo aniônico  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  - hexanitrato de tório<sup>[5-7]</sup>.

Os trocadores aniônicos que vêm sendo estudados são resinas aniônicas do tipo forte, baseadas em uma matriz do copolímero de estireno e divinilbenzeno com grupos funcionais de amônio quaternário.

Os elementos de terras raras apresentam como característica o estado de oxidação 3+, com exceção do cério, que pode se apresentar no estado de oxidação 4+ com estabilidade suficiente para existir em soluções aquosas ou em compostos sólidos e do európio, que pode ser reduzido a Eu (II)<sup>[8]</sup>.

O cério (IV) apresenta propriedades químicas muito semelhantes às do tório. Portanto, necessita-se tratar a solução de carga do sistema cromatográfico com peróxido de hidrogênio cuja finalidade é reduzir o cério (IV) a cério (III).

Após o condicionamento das resinas com  $\text{HNO}_3$  9M, inicia-se a percolação da solução de carga no sistema cromatográfico. O tório fica retido no trocador aniônico e os elementos de terras raras e as demais impurezas permanecem no efluente. Recolhe-se o efluente em um depósito intermediário.

Posteriormente, remove-se o tório do sistema cromatográfico com ácido nítrico diluído, obtendo-se nitrato de tório puro.

Recupera-se os elementos de terras raras contidos no efluente.

Realizou-se o controle analítico dos experimentos por meio de técnicas de gravimetria, titulação complexométrica com EDTA, fluorescência de raios-X e absorção atômica.

## PROCEDIMENTO

**Solubilização do hidróxido de tório bruto.** Inicialmente, adicionaram-se 100 gramas de hidróxido de tório bruto com 50% de  $\text{ThO}_2$ , 26,4% de  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (óxidos totais de terras raras), 12,4% de  $\text{H}_2\text{O}$  e 1% de  $\text{SiO}_2$  em 220 mL de água desionizada sob agitação.

Em seguida adicionaram-se na suspensão 130 mL de  $\text{HNO}_3$  14M e 14 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9M. Aqueceu-se a suspensão a 92-94°C e manteve-se a agitação durante 30 minutos. Manteve-se o volume final da suspensão em 340 mL.

Terminada a reação, transferiu-se a solução ácida para um funil de büchner e filtrou-se sob vácuo.

Obteve-se uma torta residual correspondente a 10% da massa de hidróxido de tório bruto inicial. Na tabela 1 apresentam-se os teores de tório e terras raras na torta residual.

**Separação cromatográfica tório - terras raras.** Visando-se determinar a capacidade de retenção de tório sob a forma do complexo hexanitrato de tório no sistema cromatográfico, realizaram-se experimentos preliminares utilizando soluções padrões de nitrato de tório.

Condicionou-se a resina com  $\text{HNO}_3$  7, 8 e 9M para 3 experimentos.

Posteriormente, determinou-se a capacidade de retenção de tório no sistema cromatográfico para cada concentração de  $\text{HNO}_3$ .

Inicialmente, transferiram-se para a coluna 50 mL de resina aniônica na forma cloreto. Em seguida, percolou-se na coluna  $\text{HNO}_3$  7M até total conversão na forma nitrato.

Posteriormente, carregou-se a coluna com solução padrão de nitrato de tório de 30g/L em  $\text{ThO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  7M, com uma vazão de 2mL/minuto até a saturação da resina.

Terminado o carregamento da resina com a solução de nitrato de tório, iniciou-se sua lavagem com  $\text{HNO}_3$  7M, com a finalidade de remover o tório intersticial.

Realizou-se a eluição do tório com ácido nítrico diluído.

Detectou-se o ponto final de eluição pela reação com ácido oxálico. Na presença de tório em meio ligeiramente ácido ocorre a formação de um precipitado branco de oxalato de tório.

Precipitou-se o tório eluído sob a forma de oxalato, o qual foi posteriormente calcinado a óxido.

## RESULTADOS

Na tabela 1 apresentam-se os teores de tório e terras raras no resíduo originado na dissolução sulfonítrica do hidróxido de tório bruto.

Tabela 1 - Dissolução sulfo-nítrica do hidróxido de tório bruto -Tório e terras raras no resíduo  
Técnica analítica: Fluorescência de raios-X

| RESÍDUO SECO                         |         |         |         |         |         |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| tório e terras raras no resíduo seco |         |         |         |         |         |
| La<br>%                              | Ce<br>% | Pr<br>% | Nd<br>% | Sm<br>% | Th<br>% |
| 0,06                                 | 0,34    | 0,12    | 0,06    | 0,07    | 31,3    |

Apresenta-se na tabela 2 a capacidade de retenção de tório na resina aniônica forte.

Tabela 2 - Capacidade de retenção de tório em resina aniônica forte em função da concentração do ácido nítrico  
Volume de resina = 50mL

| HNO <sub>3</sub><br>M | TÓRIO RETIDO            |                |                 |
|-----------------------|-------------------------|----------------|-----------------|
|                       | ThO <sub>2</sub><br>g/L | mgTh/mL resina | meqTh/mL resina |
| 7                     | 2,37                    | 41,65          | 0,72            |
| 8                     | 2,69                    | 47,28          | 0,82            |
| 9                     | 2,64                    | 46,40          | 0,80            |

## CONCLUSÃO

Os experimentos realizados para a dissolução ácida do hidróxido de tório bruto mostraram-se eficientes usando-se uma mistura de HNO<sub>3</sub> 14M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9M. Nestas condições, permanecem insolúveis somente 3,13 gramas de tório; o resíduo contém ainda sílica insolubilizada.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 2 pode-se concluir que a melhor retenção de tório na resina aniônica ocorre quando se faz a carga com HNO<sub>3</sub> 8M.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRIL, K. J.; CAMARGO, U. N. **Estudo da filtrabilidade do produto da dissolução de hidróxido de tório bruto em ácido nítrico.** II São Paulo: Laboratório de Pesquisas da Orquima S/A, dez. 1958
- [2] IKUTA, A. **Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> - NaNO<sub>3</sub> - TBP - VARSOL.** São Paulo: 1977. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, USP, 1976
- [3] MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides - chapter 44 of Comprehensive Inorganic Chemistry.** Oxford, Pergamon Press, 1975
- [4] CUTHBERT, F. L. **Thorium production technology** Reading, Massachusetts: Addison - Wesley, 1958
- [5] ABRÃO, A. **Operações de troca iônica.** Publ. Inst. de Química da Universidade de São Paulo IQ/USP, 1972
- [6] DANON, J. **Separation of thorium and rare-earth elements in nitric acid media by anion exchange.** J. Inorg. Nucl. Chem., v.5, p.237 - 239, 1958
- [7] MARHOL, M. **Ion exchangers in analytical chemistry, their properties and use in inorganic chemistry.** Amsterdam, El Sevier Scientific, 1982
- [8] ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras.** Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994

## SEQUENTIAL RECOVERY OF THORIUM AND RARE EARTHS VALUES BY ANION EXCHANGE

### ABSTRACT

This work describes a process for sequential separation of thorium from rare earths elements by means of an ion exchange.

In the course of the treatment of monazite in Brazil a fraction of crude thorium hydroxide is obtained of which a reasonable amount is available.

The main constituents of this fraction are: 50-56% thorium, 20-26% rare earths and some minor impurities such as silica, iron, and lead.

In order to render the silica insoluble the crude thorium hydroxide is treated with a mixture of HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and after filtering the nitrate solution is adjusted to 7-9M. In this condition the anionic complex of thorium is selectively fixed in the resin while rare earths remain in the effluent.

Thorium elution is then quantitatively performed with dilute HNO<sub>3</sub>.