

THORIUM NITRATE CRYSTAL OBTENTION BY USING MICROWAVE AS A  
HEATING SOURCE

Afonso Rodrigues de Aquino, José Adroaldo de Araujo e Alcídio  
Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN/SP  
Cidade Universitária - "ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA"  
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros  
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

ABSTRACT

This paper deals with a drying process to get thorium nitrate crystals using microwaves as energy source for sample heating.

The visualization of the point where the sample drying must be interrupted, independently of the initial thorium nitrate concentration, allows a good resolution to solve the problem originated from the low reproductivity in processes where microwave is used.

A tri-hydrated thorium nitrate crystal was obtained and his composition chemically checked. There is no mention of this compound in the literature.

OBTENÇÃO DE CRISTAIS DE NITRATO DE TÓRIO UTILIZANDO MICROONDAS  
COMO FONTE DE AQUECIMENTO

Afonso Rodrigues de Aquino, José Adroaldo de Araujo e Alcídio  
Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN/SP  
Cidade Universitária "ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA"  
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros  
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

RESUMO

No presente trabalho apresenta-se um processo de secagem para a obtenção de cristais de nitrato de tório, utilizando-se microondas como fonte de energia para aquecimento da amostra.

Uma observação visual do ponto em que se deve interromper a secagem, independente da concentração inicial do nitrato de tório, permite solucionar o problema da falta de reprodutibilidade de dos processos que utilizam microondas.

O cristal obtido foi o nitrato de tório tri-hidratado, cuja composição foi determinada.

Não há registro deste composto na literatura.

## I. INTRODUÇÃO

A principal aplicação industrial não-nuclear do tório é na impregnação de camisas incandescentes para lâmpadas (1).

A impregnação é feita sob a forma de um sal solúvel em água, na relação mássica de 1 do sal de tório para 1,5 de  $H_2O$ .

O sal comercialmente utilizado é o nitrato de tório tetra-hidratado.

Os países produtores de tório têm gradativamente encerrado suas atividades nesta área, existindo hoje um mercado de alguns milhões de dolares no qual o Brasil pode participar ativamente.

O produto por razões econômicas deve ser transportado e ar mazenado sob a forma sólida.

## II. Objetivo

O objetivo do trabalho é obter cristais de nitrato de tório, a partir de soluções provenientes da unidade de purificação de tório no IPEN. A Unidade Piloto produz solução de nitrato de tório de concentração aproximada de 100 g/L em tório (2), a qual é, atualmente, concentrada por evaporação até 450 g/L em tório. A partir da solução de nitrato de tório estudou-se a obtenção do sal cristalizado.

Os cristais devem ser solúveis em água, portanto não deve haver a formação do óxido de tório (3).

A secagem deve ser reprodutível e para tanto deve ser encon trada alguma indicação para o término da secagem, independente da concentração inicial do produto.

A qualidade química do produto não deve ser afetada pela se cagem e cristalização.

### III. Parte Experimental

#### III.1. Equipamento

O forno de microondas utilizado nos experimentos foi:

Marca	: Sanyo
Modelo	: 9003 B
Freqüência	: 2450 MHz
Potência Útil	: 650 W

Os recipientes utilizados foram Beckers de pyrex.

#### III.2. Procedimento

As soluções de nitrato de tório, independentes da concentração, são colocadas no forno de microondas em copos de pyrex e o equipamento ligado.

Transcorrido algum tempo após o início da fervura observa-se a formação de uma espuma densa, com a expansão volumétrica da amostra que varia de duas a três vezes o volume inicial. A espuma, transcorrido mais algum tempo, sofre um colapso com o volume da amostra voltando ao nível inicial. Neste momento o forno é desligado.

### IV. Discussão dos Resultados

#### IV.1. Secagem

Foi determinada a potência gasta por grama em função da perda de massa na amostra. Figura 1, onde se pode evidenciar que quanto menor a umidade menor a perda de massa e maior a quantidade de energia gasta na secagem, por unidade de massa.

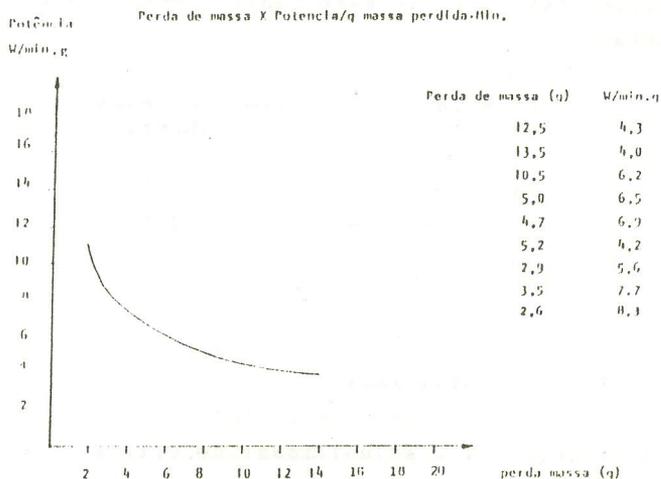


FIGURA 1. Potência gasta por grama em relação à perda de massa da amostra

Foi determinada a potência gasta por grama de  $\text{ThO}_2$  em função da massa da amostra expressa em  $\text{ThO}_2$  - Figura 2, onde se pode evidenciar que quanto maior a massa da amostra menor a energia gasta na secagem por unidade de massa.

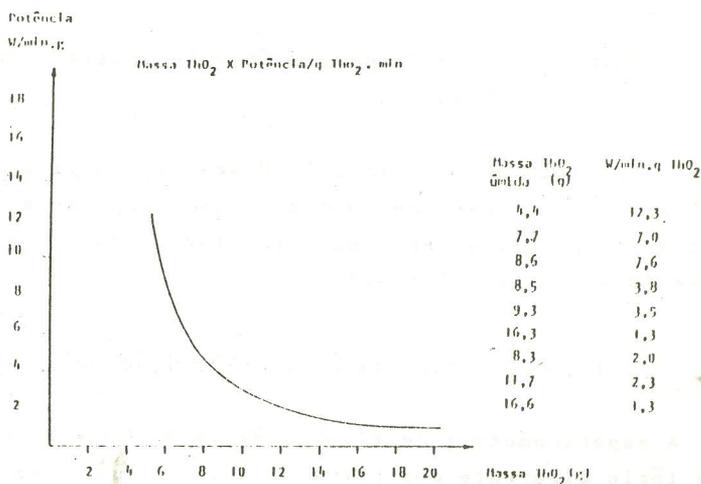


FIGURA 2. Potência gasta por grama de  $\text{ThO}_2$  em relação a massa de  $\text{ThO}_2$

Longos tempos de secagem podem conduzir à formação do óxido de tório.

Potência (W/min)	-	tempo de exposição (horas)	-	ThO <sub>2</sub> (%)
490	-	2,5	-	87
650	-	2,5	-	91

#### IV.2. Solubilidade

Foi determinada a solubilidade do cristal secado no forno de microonda - Tabela 1, consoante interesse comercial.

Massa da amostra (g)	Massa de água (g)	Solubilidade
10	20	solúvel
10	15	solúvel
10	10	solúvel
10	5	solúvel

TABELA I - Solubilidade em água do cristal secado com microondas

O cristal mostrou ser deliquescente, chegando a ganhar até 50% em peso no prazo de 23 dias quando exposto ao ambiente, em que as temperatura variaram entre 15°C e 34°C e a unidade relativa do ar entre 82% e 92%.

#### IV.3. Caracterização e Composição Química

A espectrometria de fluorescência de Raios X mostrou um sal de tório diferente dos nitratos que se encontram catalogados(4), ou seja, Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-5H<sub>2</sub>O e Th(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)-4H<sub>2</sub>O. Na amostra 1 Fig.3.

1 secagem foi feita em estufa a 100°C por 24 horas e na amostra 2 Fig. 4 - a secagem foi feita em forno de microondas.

As mesmas amostras utilizadas na difratometria de fluorescência foram utilizadas na análise térmica e térmica diferencial.

As figuras 5 e 6 referem-se à amostra secada em estufa e as figuras 7 e 8 referem-se a amostra secada em microonda.

Pode-se observar na análise térmica diferencial que, para uma mesma resolução do equipamento, a amostra secada em microondas não apresenta um pico em 142°C e o pico ao redor dos 160°C é muito menos intenso.

Isto leva a supor que durante a secagem no microonda a formação da espuma está associada à perda de água ou nitrato pela molécula do sal.

O argumento é reforçado quando se observa na análise térmica um resíduo porcentual maior para a amostra secada em microonda.

Por fim, as análises químicas mostraram uma composição coerente com a molécula  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  - Tab. II.

Constituinte	Valor Teor. %	Amostra 1 %	Amostra 2 %	Amostra 3 %	Amostra 4 %	Amostra 5 %	Amostra 6 %
Th	43,45	43,29	43,27	43,15	43,29	43,15	43,27
$\text{NO}_3^-$	46,44	46,91	46,13	46,05	47,16	46,25	45,93
$\text{H}_2\text{O}$	10,11	10,00	10,60	10,80	9,55	10,80	10,80

TABELA II - Composição química do cristal secado com microondas

#### V. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que se pode utilizar a energia das microondas na secagem do nitrato de tório de forma reprodutível, que é uma das dificuldades citadas para o processo(5).

O produto final atende as especificações do cliente, quanto a solubilidade.

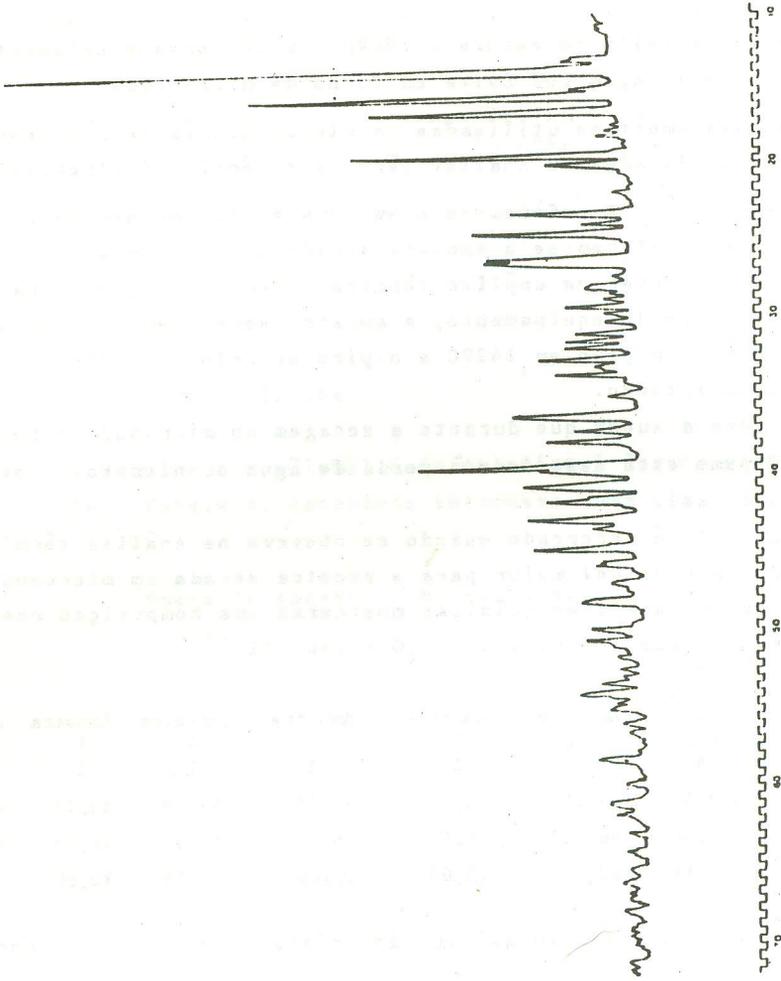


FIGURA 3 . AMOSTRA Nº 1 SECADA EM ESTUFAS A 60°C POR 24 HORAS

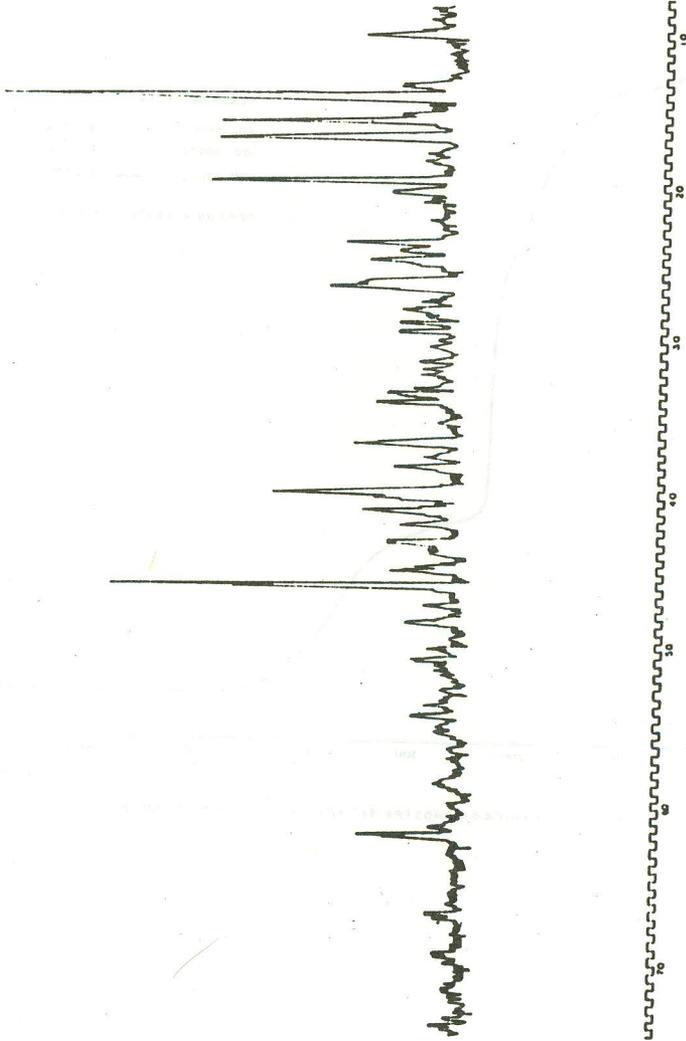


FIGURA 4. - MUESTRA DE 2 SECA EN FORMA DE MICROGRANULOS

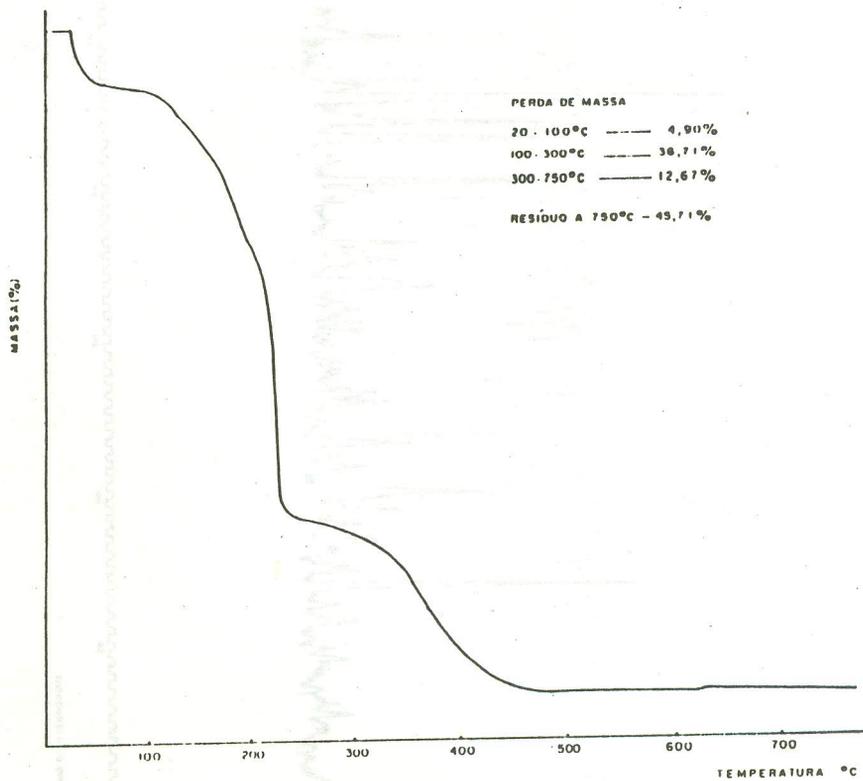


FIGURA 5 - ANÁLISE TÉRMICA DA AMOSTRA SECADA EM ESTUFA A 100°C POR 24 HORAS

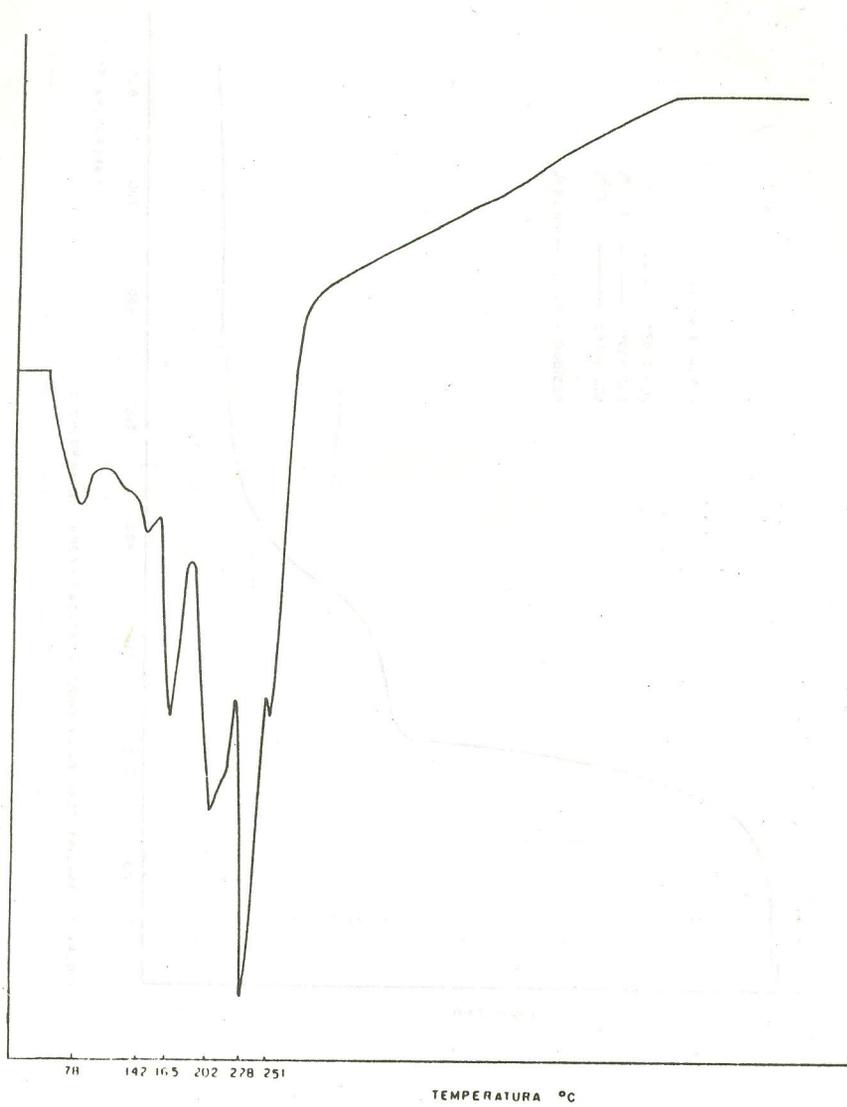


FIGURA 6 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DA AMOSTRA SECADA EM ESTUFA A 100°C POR 24 HORAS

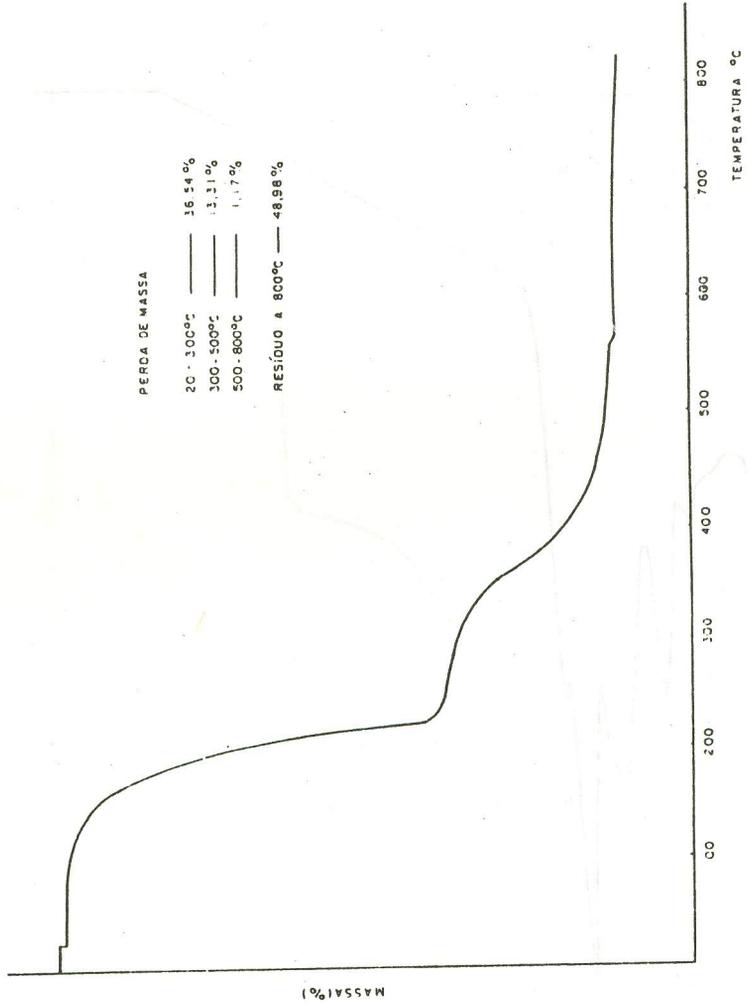


FIGURA 7 - ANÁLISE TÉRMICA DA AMOSTRA SECADA EM FORNO DE MICROONDAS

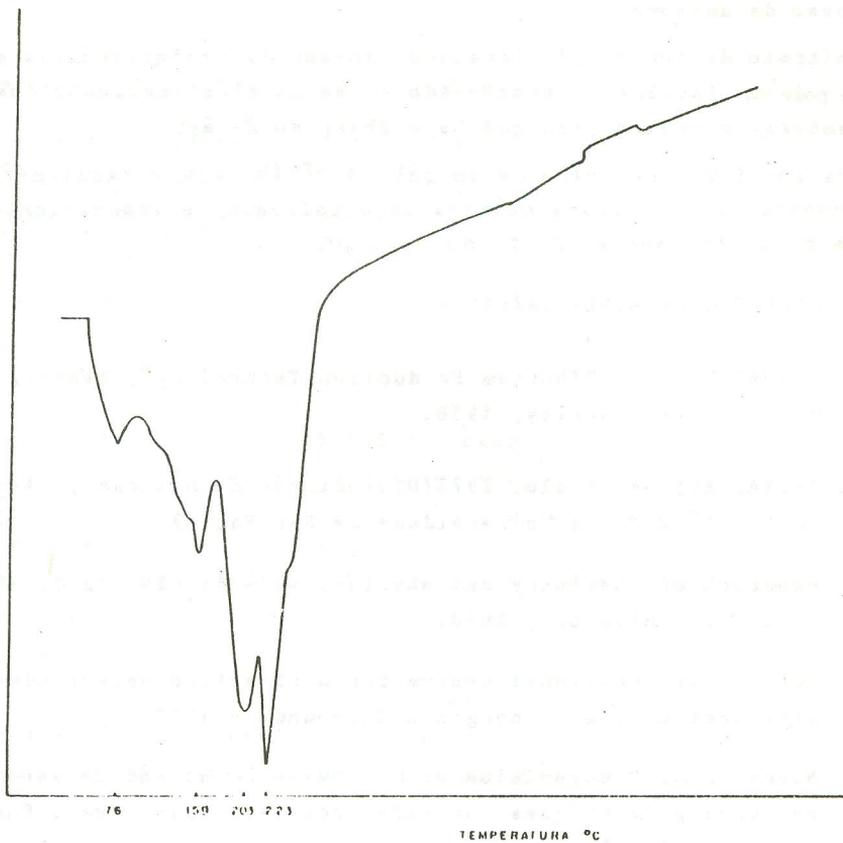


FIGURA 8 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DA AMOSTRA SECADA EM FORNO DE MICROONDAS

Fica evidente que um equipamento industrial leva sempre a uma economia de escala, visto a diminuição do consumo de energia por peso da amostra.

O nitrato de tório tri-hidratado, apesar da deliquescência mostrada pode ser facilmente armazenado em sacos plásticos, contidos em tambores metálicos, sem que haja absorção de água.

Fica por fim o registro de um sal de tório cuja estequiometria não consta da literatura química especializada e identificado neste trabalho como sendo  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

#### VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CUTHBERT, F.L.; "Thorium Production Technology", Reading, Mass; Addison Wesley, 1958.
2. IKUTA, A.; São Paulo, 1976 (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
3. Handbook of chemistry and physics, 48<sup>th</sup> ed; Cleveland, The Chemical Pubber Co., 1976.
4. JCPDS - International Centre for Diffraction Data-powder diffraction file - Inorganic Compounds - 1978.
5. Beary, E.S; " Coparision of Microwave Drying and Conventio<sub>n</sub>al Drying Techniques for Reference Materials; Anal. Chem. 1988, 60, 742-746.