

ESTUDO DO TRATAMENTO DE UM RESÍDUO DE TÓRIO E TERRAS RARAS POR CROMATOGRÁFIA DE EXTRAÇÃO

Josiane Zini¹, Alcídio Abrão², Fátima Maria Sequeira de Carvalho³, Antônio Alves de Freitas⁴, Marcos Antonio Scapin⁵

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP

E-mail: jzini@ipen.br¹, aabrão@ipen.br², fatimamc@ipen.br³, afreitas@ipen.br⁴, mascapin@ipen.br⁵

RESUMO

Na década de 70 estabeleceu-se no IPEN o projeto de uma instalação piloto de purificação de compostos de tório que se enquadrassem nos padrões de pureza exigidos pela tecnologia nuclear. O método utilizado foi o da purificação por extração com solventes em colunas pulsadas. O tório ficava na fase orgânica, de onde era revertido como nitrato de tório com um alto grau de pureza. A fase aquosa deste processo químico contendo impurezas, o tório não extraído e praticamente todas as terras raras era precipitada na forma de um hidróxido, gerando um composto contendo tório e terras raras, que foi denominado RETOTER (Resíduo de Tório e Terras Raras). Este resíduo ao longo do tempo de acumulou, dispondo-se hoje de aproximadamente 25 (vinte e cinco) toneladas armazenadas no galpão de Salvaguarda do IPEN que precisa ser tratado, tendo em vista a radiação do tório e principalmente de seus descendentes. A composição média deste resíduo é de 68% em óxido de tório (ThO_2), 5% em óxido de terras raras (TR_2O_3), 0,3% em óxido de urânio (U_3O_8) e impurezas comuns como fósforo, ferro, titânio, chumbo e sódio. Neste trabalho apresenta-se um método para a separação e purificação de tório deste resíduo, obtendo-se um concentrado com alto grau de pureza para usos nucleares e não nucleares. O processo contribui para que se estabeleça uma diminuição de volume de resíduos, tendo em vista a minimização de impactos ambientais, redução das razões de exposição dos trabalhadores e redução dos custos de armazenamento. Faz-se a separação e purificação do tório e urânio por cromatografia de extração, utilizando-se resinas poliméricas funcionalizadas com solvente orgânico. O efluente do processo é um concentrado de terras raras que poderá ser utilizado em um posterior fracionamento para a obtenção de frações individuais.

1. INTRODUÇÃO

Na década de 40 deu-se início no Brasil ao processamento das areias monazíticas, tendo em vista a exploração de tório, urânio e terras raras contidas neste mineral, com o trabalho de Krumholz e colaboradores. Nesta época, a então Orquima S/A, depois Nuclemon – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda, entrou em plena produção de uranato de sódio, carbonato básico de terras raras e de cloretos de Terras Raras para exportação, aliada ao interesse da CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear, na aquisição de tecnologia própria na produção de urânio[1].

A instalação de uma usina piloto de purificação de diferentes compostos de tório, no IPEN, teve início nos anos setenta e terminou seu ciclo há cerca de três anos. Os compostos utilizados como matéria prima nesta usina piloto eram provenientes do processamento da areia monazítica, como os produtos Torta II (um hidróxido de tório, urânio e terras raras) e sulfato de tório ($\text{Th}(\text{SO}_4)_2$), e resíduos como o oxicarbonato de tório (ThOCO_3) e o hidróxido

de tório bruto (hidróxido de tório e terras raras). Estes compostos eram purificados por extração com solventes em colunas pulsadas para a obtenção de compostos de tório que se enquadrassem nos padrões de pureza exigidos pela tecnologia nuclear. O tório ficava na fase orgânica, em geral composta de fosfato de tri n-butila diluído em varsol ou querosene, de onde era revertido como nitrato de tório com um alto grau de pureza. A fase aquosa deste processo químico era precipitada na forma de um hidróxido, gerando um resíduo contendo tório, algumas impurezas e rico em terras raras, que foi denominado RETOTER (Resíduo de Tório e Terras Raras)[2].

Encontram-se estudos de diversos métodos que utilizam resinas trocadoras de íons, todavia, em sua grande maioria, a separação do tório das terras raras e sua purificação são feitas por extração por solvente[4,3,5,6]. Tem-se estudado recentemente no IPEN a separação do tório das terras raras por precipitação seletiva do peróxido de tório[7,8] e ainda por extração com solventes em misturadores decantadores[9].

O trabalho proposto está concentrado, sobretudo, no uso de polímeros absorvedores não iônicos do tipo XAD aplicados na técnica de cromatografia de partição de fase reversa os quais podem ser funcionalizados com um agente extrator, podendo-se trabalhar fundamentalmente da mesma forma que a extração por solvente. Utiliza-se como agente extrator o fosfato de tri-n-butila (TBP). Este método é empregado quando os elementos a serem separados possuem muita semelhança nas suas propriedades químicas e uma simples precipitação, ou uma cristalização, não forneceria o grau suficiente de separação requerido[4,10]. Uma coluna empacotada com um leito XAD-TBP oferece um grande número de estágios, de modo semelhante a uma coluna de resina trocadora de íons.

1.1. O Problema do Rádio no RETOTER

O RETOTER contém a totalidade do rádio-228 proveniente de todo o tório purificado na mencionada unidade de purificação de nitrato de tório. Há quatro isótopos naturais do rádio: rádio-223 (11,4 dias), rádio-224 (3,64 dias), rádio-226 (1622 anos) e rádio-228 (6,7 anos). Rádio-224 e rádio-228 são descendentes do tório-232. O rádio-223 descende do urânio-235 e o rádio-226 descende do urânio-238.

O rádio-228, conhecido como *mesotório* e o rádio-226 são os isótopos de meias-vidas mais longas. O rádio-228, constitui o problema mais sério no caso do RETOTER, sendo a contribuição do rádio-226 insignificante. O rádio-228 preocupa porque, por meio de vários decaimentos radioativos, gera radônio-220, o qual gera os produtos finais da série do tório-232: chumbo-212 (10,6 horas), bismuto-212 (60,5 minutos) e polônio-212 ($3 \cdot 10^{-7}$ segundos). Deste polônio nasce o chumbo-208, isótopo estável, do qual também se tem interesse na separação e recuperação. Considerando-se a presença de radônio, radioisótopo gasoso, que origina radioisótopos que poderão contaminar o organismo humano, recomenda-se o máximo de cuidado para o trabalho físico, mantendo o ambiente bem ventilado.

Para a separação do rádio-228 no RETOTER, um precipitado contendo tório, terras raras e outros metais na forma de hidróxidos, alguns processos poderiam ser lembrados. Entre eles citam-se o uso de resinas iônicas, adsorção em MnO_2 cromatográfico e adsorção em rodizonato de chumbo. Ganzerli et al[11] sugerem o uso de rodizonato de chumbo fixado em carvão ativado para a remoção de rádio-226 em águas minerais. No caso do RETOTER, com macro-concentração de tório e terras raras estes processos mencionados não seriam recomendados. Assim, preferiu-se neste trabalho a clássica separação por coprecipitação do

rádio no sulfato de bário. Fez-se esta coprecipitação do rádio na solução obtida pelo tratamento do RETOTER em meio ácido nítrico, evitando-se assim a interferência de contaminantes como fosfato e carbonato.

O objetivo principal deste trabalho, portanto, é definir uma metodologia e desenvolver um processo para a separação do tório das terras raras, obtendo-se um produto com um alto grau de pureza para usos nucleares e não nucleares. O rádio, presente pelo decaimento do tório, será separado por precipitação seletiva.

Os estudos a serem desenvolvidos neste trabalho contribuirão para que se estabeleça uma diminuição de volume deste resíduo armazenado no galpão de salvaguarda do IPEN (cerca de 25 toneladas), tendo em vista a minimização de impactos ambientais, redução das razões de exposição dos trabalhadores e redução dos custos de armazenamento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- RETOTER - Resíduo de Tório e Terras Raras, um resíduo da usina de tório do IPEN-CNEN/SP, com teores médios de 68% em óxido de tório (ThO_2), 5% em óxido de terras raras (TR_2O_3), 0,3% em óxido de urânio (U_3O_8) e 60% de umidade.
- Ácido Nítrico grau comercial.
- Nitrato de Bário grau analítico.
- Sulfato de Amônio grau analítico.
- Resinas poliméricas inertes Amberlite® XAD-16.
- Fosfato de tri-n-butila (TBP).

2.2. Dissolução do RETOTER e Precipitação do Rádio

Pesam-se 10g de RETOTER e dissolvem-se em 50 mL de HNO_3 7mol.L^{-1} sob aquecimento (80°C) e agitação. Esta solução é então filtrada e o resíduo é lavado com ácido nítrico 7mol.L^{-1} e com água destilada quente, obtendo-se um filtrado límpido. Ao filtrado obtido adiciona-se solução de nitrato de bário 1mol.L^{-1} e em seguida solução de sulfato de amônio $1,5\text{mol.L}^{-1}$. Forma-se imediatamente um precipitado branco de sulfato de bário que carrega o rádio presente na solução. Filtra-se o precipitado e lava-se com HNO_3 $0,1\text{mol.L}^{-1}$, juntando-se as águas de lavagem ao filtrado.

2.3. Adsorção do Tório em XAD-16

Estuda-se a separação do tório e seu reaproveitamento, seguido da recuperação das terras raras no filtrado do rádio-228.

Para isso, funcionalizaram-se as resinas pela técnica de evaporação do solvente, contactando-se as resinas com TBP, mantendo agitação por cerca de 15 minutos. Após a evaporação do solvente, à temperatura ambiente, lavaram-se as resinas com água destilada e deixando-se secar por diversos dias. Prepararam-se resinas com 20%, 40% e 50% em TBP.

A solução de RETOTER foi ajustada a uma concentração em ácido nítrico igual a 3mol.L^{-1} . A concentração em tório desta solução foi determinada por titulação complexante, obtendo-se o valor igual a $5,942\text{g.L}^{-1}$.

Em seguida prepararam-se três colunas cromatográficas com as resinas Amberlite® XAD-16, funcionalizadas com 20%, 40% e 50 % de TBP, com cerca de 15cm de altura de leito cromatográfico. Lavaram-se as resinas previamente com água destilada. Realizaram-se as extrações do tório em duas situações, sem condicionamento e com condicionamento da coluna com ácido nítrico 7mol.L^{-1} . Lavaram-se as colunas condicionadas exaustivamente, com água destilada, até pH neutro.

Percolaram-se em cada coluna a solução de RETOTER, em temperatura ambiente. Recolheram-se alíquotas, para posteriores análises de titulação complexante de tório e espectrometria gama.

Eluiu-se o tório retido na coluna com ácido nítrico $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e precipitou-se com ácido oxálico 15%. Filtrou-se o precipitado e lavou-se com ácido oxálico 3% e água destilada quente. Secou-se com lâmpada infravermelha. Este produto foi levado para análise de fluorescência de raios-X. Eluiu-se o urânio com água destilada aquecida em cerca de 40 – 50°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudou-se a dissolução do RETOTER, variando-se a relação massa – volume sob agitação e aquecimento a 80°C e também a dissolução sobre material úmido e seco. Quando a dissolução é realizada sob material seco, não é completa, restando uma grande quantidade de insolúveis. A melhor relação encontrada na dissolução foi de 1:5 (10g de RETOTER úmido com 50mL de HNO_3 7mol.L^{-1}), para que haja uma dissolução praticamente completa do material.

Na figura 1 apresenta-se a análise por espectrometria gama com detector de germânio do precipitado de sulfato de bário. Pode-se notar pelos picos de energia em 238, 270 e 338, que houve a co-precipitação do rádio, como esperado.

Na tabela 1, apresentam-se as análises por Fluorescência de Raios-X dos elementos retidos nas Colunas Cromatográficas. Observa-se por esta tabela que as colunas com 20% de funcionalização de TBP, com e sem condicionamento, mostraram menor seletividade para a retenção do tório. As colunas com funcionalização de 40% e 50% de TBP mostraram-se bastante seletivas para o tório

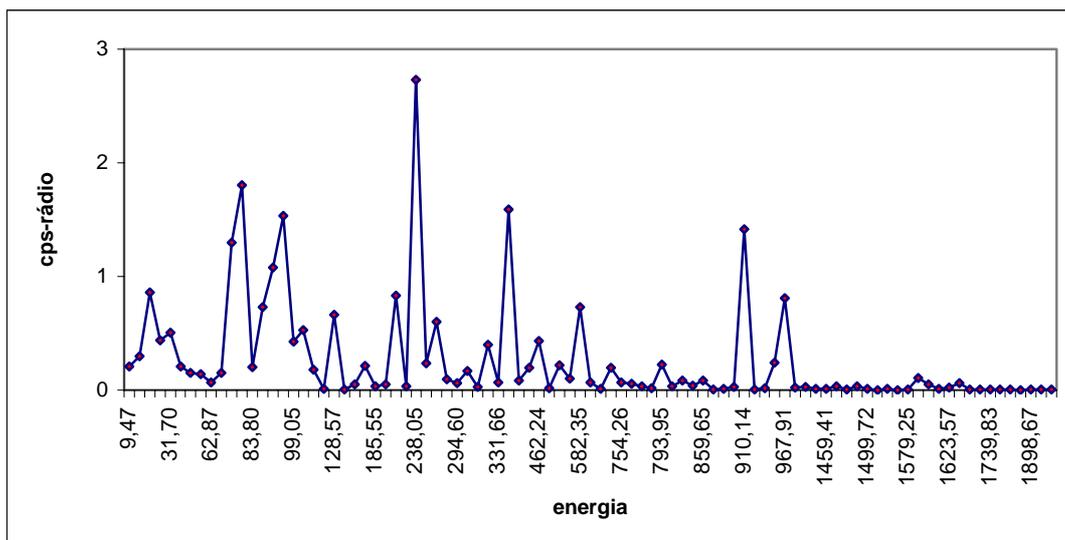


Figura 1. Análise por espectrometria gama com detector de germânio do sulfato de bário

Tabela 1: Análise por Fluorescência de Raios-X dos elementos retidos nas colunas cromatográficas.

Coluna Cromatográfica Amberlite® XAD - 16	Tório (%)	Terras Raras (%)	Outras Impurezas (%)
20% de TBP - <i>sem</i> <i>condicionamento</i>	97,1	2,32	0,58
20% de TBP - <i>com</i> <i>condicionamento</i>	87,3	4,44	8,26
40% de TBP - <i>sem</i> <i>condicionamento</i>	97,7	1,57	0,73
40% de TBP - <i>com</i> <i>condicionamento</i>	95,9	3,54	0,56
50% de TBP - <i>sem</i> <i>condicionamento</i>	97,6	1,96	0,44
50% de TBP - <i>com</i> <i>condicionamento</i>	97,2	2,35	0,45

As colunas que foram condicionadas, mostraram-se menos seletivas em relação ao tório, extraindo uma quantidade maior de terras raras, principalmente com retenção dos elementos cério, neodímio, samário e ítrio e algumas impurezas. As colunas não condicionadas apresentaram uma pequena retenção dos elementos cério e neodímio. As impurezas retidas em todas as colunas foram basicamente as mesmas, constituindo-se de pequenos teores de cálcio, fósforo e níquel.

As alíquotas recolhidas no procedimento de adsorção do tório nas colunas foram analisadas por espectrometria gama, apresentando poucos picos de energia a partir do 2º ml recolhido, exceto nas colunas com 20% de funcionalização de TBP onde, a partir do 1º ml já apresentava alguns picos. Também nestas alíquotas foi realizada análise de tório por titulação complexométrica com EDTA, onde o tório não foi detectado (limite de detecção do método igual a $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) na maioria das análises. Quando detectado tório em alguma amostra, este se mostrava em concentrações extremamente baixas. Assim a extração deste elemento pelas colunas foi praticamente total. Estas soluções praticamente sem tório e concentradas em terras raras serão estudadas para posterior purificação e fracionamento dos elementos lantanídeos.

4. CONCLUSÃO

A dissolução do RETOTER deve ser realizada de acordo com as condições estudadas, para que haja a dissolução praticamente completa do material, uma vez que o objetivo é o tratamento do resíduo. A precipitação do rádio deve ser feita para a diminuição da radioatividade do resíduo a ser estocado.

Para a separação do tório dos elementos das Terras Raras, Urânio e outras impurezas, as colunas Amberlite® XAD-16 funcionalizadas com 40% e 50% de TBP mostraram uma grande seletividade e eficiência, tendo melhor comportamento sem o condicionamento ácido. Pode-se considerar que a partir de 40% de funcionalização, a retenção do tório passa a ser constante.

As soluções obtidas na eluição do urânio são recolhidas para posterior concentração. Também deverão ser estudados todos os parâmetros a fim de se melhorar e otimizar a capacidade a retenção deste elemento nestas mesmas colunas cromatográficas estudadas. As soluções obtidas após a extração do tório, as quais contém grande quantidade de terras raras também deverão ser concentradas e os elementos lantanídeos fracionados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Dra. Mitiko Yamaura, à Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, ao Msc. João Coutinho Ferreira e à Dra. Deborah Inês Teixeira Favaro pela contribuição neste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. M. E. Vasconcelos, *Resolução da Mistura Tório e Terras Raras por Precipitação Fracionada e Tecnologia de Troca Iônica*, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brazil (2000).
2. L. F. Gomes, *Uso de um Misturador-Decantador na Purificação de Tório Proveniente do Hidróxido de Tório Bruto*, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brazil (2004).
3. A. Ikuta, *Tecnologia de Purificação de Concentrados de Tório e sua Transformação em Produtos de Pureza Nuclear. Estudo do Sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TBP}$*

- VAR SOL, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Energia Atômica, São Paulo, Brazil (1977).
4. A. Abrão, *Química e Tecnologia das Terras Raras*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brazil (1994).
 5. R. L. Camilo, *Dados de Equilíbrio no Sistema $Th(NO_3)_4 - UO_2(NO_3)_2 - TBP/VARSOL - HNO_3 - H_2O$. Otimização de Variáveis para a Separação de $^{232}Th - ^{233}U$* , Dissertação (Mestrado), IQUSP – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil (1982).
 6. K. Bril, N. U. Camargo, *Sobre a Estabilização de Diluentes Orgânicos Usados no Processo de Extração de Tório e Urânio com Tributilfosfato*, Orquima – Laboratório de Pesquisas, São Paulo, Brazil (1959).
 7. A. Abrão, A. A. Freitas, F. M. S. Carvalho, “Preparation of Highly Pure Thorium Nitrate Via Thorium Sulfate and Thorium Peroxide”. *Journal of Alloys and Compounds*, **323-324**, pp. 53-56 (2001).
 8. A. A. Freitas, F. M. S. Carvalho, J. C. Ferreira, A. Abrão, “Transformação Via Peróxido de um Hidróxido de Tório Bruto em Nitrato Para Camisas de Lampião”, *VI National Meeting on Nuclear Applications - International Nuclear Atlantic Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, Meio Digital E11-114 (2002).
 9. L. F. Gomes, F. M. S. Carvalho, A. C. Mindrisz, M. A. Scapin, V. L. R. Salvador, P. E. O. Lainetti, “Uso de Um Misturador-Decantador na Purificação de Tório Proveniente do Hidróxido de Tório Bruto”, *XIII National Meeting of Reactor Physics and Thermal Hydraulics, International Nuclear Atlantic Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, Meio Digital, R04-124 (2002).
 10. C. A. S. Queiroz, *Terras Raras: Fracionamento, Purificação e Controle Analítico*, Dissertação (Mestrado) – IQUSP – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil (1988).
 11. M. T. V. Ganzerli, L. Maggi, V. C. Caramella, “Procedure for Analysis of Radium in Freshwaters by Adsorption on Basic Lead Rhodizonate”, *Analytical Chemistry*, **71**, pp.162-166 (1999).