

RECUPERAÇÃO DE TÓRIO COMO NITRATO “MANTLE GRADE” USANDO-SE UM HIDRÓXIDO DE TÓRIO BRUTO

Mari Estela de Vasconcellos, Carlos Alberto da Silva Queiroz e Alcídio Abrão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
5508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil
mstela@net.ipen.br

RESUMO

Descreve-se neste trabalho um processo de separação de tório dos elementos das terras raras contidos num “hidróxido de tório bruto”. Este concentrado de tório é proveniente do tratamento industrial da monazita brasileira, constituindo-se principalmente de hidróxidos de tório (ThO_2 50 a 60%), terras raras (R_2O_3 20 a 26%), ferro, chumbo, cálcio, sódio, sílica e outras impurezas. Há um estoque razoável deste material no Brasil. Este processo alternativo substitui o uso do sulfato de tório até então disponível como matéria – prima no processo de produção de nitrato de tório. O procedimento fundamenta-se na dissolução do hidróxido a quente com ácido nítrico visando insolubilizar a maior parte da sílica e solubilizar o tório e as terras raras. A solução contendo tório, terras raras e impurezas é submetida a um fracionamento por meio do controle de pH, obtendo-se uma fração sólida rica em tório, com apenas 4,0% de terras raras. A fração tório depois de dissolvida com ácido nítrico leva a uma solução de nitrato de tório com 200 a 250 g L^{-1} , com pureza “mantle grade”, atendendo às especificações para uso na fabricação de camisas incandescentes para lâmpadas a gás. As terras raras são recuperadas no filtrado do hidróxido de tório, precipitadas como carbonatos.

Keywords: thorium and rare earths sludge separation, fractional precipitation

I. INTRODUÇÃO

Do processamento químico da monazita brasileira obtém-se um hidróxido misto de tório e terras raras denominado hidróxido de tório bruto – HTBR. Este concentrado é constituído principalmente de hidróxidos de tório (ThO_2 50 a 60%), terras raras (R_2O_3 20 a 26%) e algumas impurezas em menores quantidades como ferro, chumbo e sílica. Uma quantidade razoável de HTBR encontra-se disponível.

Este processo alternativo substitui o uso do sulfato de tório até então disponível como matéria – prima no processo de produção de nitrato de tório.

Como o estoque de sulfato de tório já foi esgotado, estudou-se neste trabalho a obtenção de compostos de tório, incluídos o nitrato, o peróxido e o óxido de tório, pelo processamento químico do HTBR.

O procedimento fundamenta-se na dissolução a quente com ácido nítrico do HTBR visando-se insolubilizar a maior parte da sílica e solubilizar o tório e as terras raras.

A solução ácida após filtração, para isolar os produtos insolúveis, é tratada com um agente neutralizante de maneira que a acidez seja gradativamente diminuída até que todo o tório seja precipitado, mas a maioria das terras

raras permaneça em solução.

Em seguida os elementos das terras raras contidos no filtrado são recuperados controladamente sob a forma de carbonato de terras raras, forma conveniente para armazenamento e dissolução futura.

Determinaram-se os parâmetros operacionais de dissolução ácida do hidróxido de tório bruto e as melhores condições para separação de tório dos elementos das terras raras por precipitação fracionada.

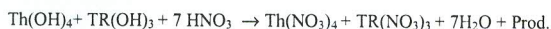
II. PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e Reagentes

- . Agitador mecânico
- . Agitador magnético com aquecimento
- . Medidor de pH
- . Mufla de 20 a 1200°C
- . Estufa de 50 a 300°C
- . Ácido Nítrico P. A .
- . Hidróxido de Sódio P. A .
- . Hidróxido de amônio P. A .
- . Carbonato de Sódio P. A .

III. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Química da Dissolução. Fez-se a dissolução ácida a quente do concentrado de tório bruto obtendo-se uma solução de nitrato de tório – nitrato de terras raras em mistura com os produtos insolúveis conforme a reação química abaixo:



Insolúveis

Realizaram-se as dissoluções em acidez elevada e à temperatura de aproximadamente 95°C. Desta maneira, os silicatos são decompostos e a sílica é insolubilizada, melhorando a filtrabilidade [1-5].

Para coagular a sílica insolubilizada e tornar o processo de filtração mais rápido utilizou-se celite (terra diatomácea). Nos experimentos o celite foi misturado na suspensão ácida minutos antes de iniciar a filtração a vácuo. O meio filtrante também foi guarnecido com uma camada de celite.

Precipitação Fracionada. O método clássico para separação de tório dos elementos das terras raras é a precipitação fracionada por meio do controle da acidez. Esta técnica explora as diferenças de solubilidade entre os compostos de tório e os elementos das terras raras em soluções ácidas [3, 6].

A precipitação fracionada de tório é realizada por introdução de um agente neutralizante de maneira que a taxa de recuperação e a pureza do composto de tório dependem do controle do pH. Em pH elevado ocorre a precipitação dos elementos das terras raras juntamente com o tório. Já em pH baixo o tório não é totalmente recuperado da solução [6, 7].

Um dos métodos mais indicados é a precipitação fracionada com o uso de hidróxidos. O tório pode ser seletivamente precipitado em pH = 3,0 – 3,5 juntamente com urânio. Nessa faixa de pH os elementos das terras raras permanecem em solução [3, 6].

Na Tabela 1 apresentam-se os pH's de precipitação dos hidróxidos dos quatorze lantanídeos. Os pH's de precipitação variam de 7,47, para La, a 5,74 para Lu [6, 7].

Enquanto é adicionado o agente neutralizante a suspensão deve ser muito bem agitada a fim de se obter uma mistura homogênea, proporcionando melhor controle do pH [3, 6].

Contudo, o efeito do tempo de agitação também é importante devido ao fator precipitação (cristalização). Se a solução ficar sob agitação por muito tempo, mais terras raras precipitam juntamente com o hidróxido de tório. Portanto, terminada a reação, a suspensão deve ser filtrada o mais rápido possível [3, 6].

Realizou-se o controle analítico dos experimentos por meio de técnicas de gravimetria, titulação complexométrica com EDTA e fluorescência de raios - x [6].

TABELA 1. pH's de precipitação de hidróxidos de lantanídeos a 25°C [6,7]

Elemento	Nitrato	Nitrato	Sulfato	Perclorato (a 20°C)
La	7,47	7,82	7,41	8,68
Ce	7,10	7,60	7,35	-
Pr	6,96	7,35	7,17	8,02
Nd	6,78	7,31	6,95	7,90
Sm	6,95	6,92	6,70	7,54
Eu	6,61	6,82	6,68	-
Gd	6,58	6,83	6,75	7,86
Tb	6,47	-	-	-
Dy	6,24	-	-	-
Ho	6,20	-	-	-
Er	6,14	6,76	6,50	-
Tm	5,98	6,40	6,21	-
Yb	5,87	6,30	6,18	-
Lu	5,74	6,30	6,18	-

IV. PROCEDIMENTO

Ensaio de Dissolução Ácida. Nestes ensaios buscou-se conhecer o comportamento do concentrado de tório bruto durante sua dissolução.

Trabalhou-se com uma partida de concentrado de tório bruto com aproximadamente 50% em massa de óxido de tório, 26,4% em massa de óxidos de terras raras, 12,1% em massa de umidade e 11,5% em massa de impurezas.

Nestes ensaios estudaram-se os parâmetros seguintes: ordem de adição dos reagentes, acidez inicial, tempo de digestão e condições de filtração.

Inicialmente tentou-se estabelecer a ordem de adição dos reagentes na qual a dissolução seria completa e segura.

Realizaram-se estudos com três diferentes ordens de adição dos reagentes água, HNO₃ concentrado, HNO₃ em diferentes concentrações e solução de (HNO₃ - H₂SO₄) aproximadamente 5,2 mol L⁻¹.

Na Tabela 2 apresentam-se as condições experimentais, indicando-se a concentração inicial dos ácidos adicionados.

Em cada ensaio utilizaram-se 100 gramas de hidróxido de tório bruto. Realizaram-se as dissoluções à temperatura de 92 – 95°C. Terminada a reação transferiu-se a suspensão ácida para um funil de büchner e filtrou-se sob vácuo. Nas dissoluções nítrica e sulfo-nítrica obtiveram-se tortas residuais equivalentes a 0,32% e 10% da massa do concentrado de tório bruto inicial, respectivamente. Na Tabela 3 apresentam-se os teores de tório e terras raras no resíduo proveniente da dissolução sulfo – nítrica do hidróxido de tório bruto.

Na etapa de filtração dos produtos da dissolução utilizou-se celite. Realizaram-se experimentos com diferentes quantidades de celite.

TABELA 2. Dissolução nítrica do hidróxido de tório bruto – HTBR. Condições experimentais

Exp N ^o	H ₂ SO ₄ mol L ⁻¹	HNO ₃ mol L ⁻¹	Tempo Diges- tão min	Ordem de Adição dos Reagentes		
				1 ^o	2 ^o	3 ^o
1	-	5,5	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃
2	-	6,6	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃
3	-	7,9	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃
4	-	14,0	30	HTBR	HNO ₃	-
5	-	6,6	30	H ₂ O	HNO ₃	HTBR
6	-	7,9	30	H ₂ O	HNO ₃	HTBR
7	-	7,9	60	H ₂ O	HNO ₃	HTBR
8	9,0	5,2	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃ /H ₂ SO ₄

Precipitação Fracionada do Hidróxido de Tório.

Realizou-se a precipitação fracionada do hidróxido de tório em diferentes pH's e com soluções de nitrato de tório - nitrato de terras raras com diferentes concentrações de ThO₂.

Os experimentos de números 9, 10 e 11 foram realizados com soluções de nitrato de tório de concentração 104,0g L⁻¹, 93,0g L⁻¹ e 84,2g L⁻¹ em ThO₂ em mistura com os nitratos de terras raras com concentração de 54,9g L⁻¹; 49,1g L⁻¹ e 44,5g L⁻¹, respectivamente. A separação foi feita acertando o pH em 3,0 – 3,8 e 4,8, respectivamente.

Os experimentos de números 12, 13 e 14 foram realizados com soluções de nitrato de tório de concentrações 40,5g L⁻¹, 44,9g L⁻¹ e 40,6g L⁻¹ em ThO₂ em mistura com os nitratos de terras raras com concentração 21,4g L⁻¹; 23,7g L⁻¹ e 21,4g L⁻¹, respectivamente.

Inicialmente 100 gramas de hidróxido de tório bruto foram adicionados a 220 mL de água desionizada, sob agitação. Em seguida adicionaram-se na suspensão 130 mL de HNO₃ 14mol L⁻¹ e 14 mL de H₂SO₄ 9mol L⁻¹. Após a adição, a suspensão foi aquecida a 92 - 95°C e mantida sob agitação durante 30 minutos. O volume final da suspensão foi mantido em 340 mL.

A seguir transferiu-se a mistura para um funil de büchner e filtrou-se sob vácuo. Utilizou-se como meio filtrante lona de poliéster 2075 – fabricante REMAE LTDA.

Posteriormente transferiram-se para um copo, o filtrado e água desionizada, em quantidade suficiente para preparar soluções de concentrações de 104,0g L⁻¹, 93,0g L⁻¹ e 84,2g L⁻¹, 40,5g L⁻¹, 44,9g L⁻¹ e 40,6g L⁻¹ em ThO₂, correspondentes aos experimentos n^o 9, 10, 11, 12, 13 e 14, respectivamente. Em seguida cada solução foi aquecida a 70°C e sob agitação adicionou-se NH₄OH 1:2 até atingir o pH desejado. A suspensão permaneceu sob agitação à temperatura e pH constantes.

Terminada a reação, transferiu-se a suspensão para um funil de büchner e filtrou-se sob vácuo. A torta de hidróxido de tório foi lavada com 50mL de NH₄OH 0,4mol L⁻¹.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 apresentam-se os teores de tório e terras raras no resíduo proveniente da dissolução sulfo - nítrica do hidróxido de tório bruto.

TABELA 3. Dissolução sulfo – nítrica do hidróxido de tório Bruto – Tório e terras raras no resíduo Técnica Analítica: Fluorescência de raios-X

Elemento	Teor (%)
La	0,06
Ce	0,34
Pr	0,12
Nd	0,06
Sm	0,07
Th	31,3

Na Tabela 4 apresentam-se os resultados dos ensaios de precipitação fracionada do hidróxido de tório.

TABELA 4. Resultados da precipitação fracionada do hidróxido de tório na mistura nitrato de tório - nitrato de terras raras. Técnica analítica: Titulação complexométrica com EDTA

Exp	Suspensão pH	filtrad o pH	Hidróxido de tório precipitado				
			Massa (g) Th(OH) ₄ úmido	Th %	TR ₂ O ₃ * %	R ₂ O ₃ %	H ₂ O %
9	3,2	3,0	49,5	26,7	33,50	6,80	54,1
10	4,1	3,8	162,3	27,3	35,95	8,60	52,9
11	4,5	4,8	160,2	29,2	34,70	5,50	50,0
12	4,8	3,6	162,6	27,8	33,10	5,30	54,8
13	4,8	4,2	174,1	30,1	34,00	3,90	55,5
14	3,2	3,1	68,3	34,3	38,90	4,60	46,2

TR₂O₃* = ThO₂ + R₂O₃

R₂O₃ = óxidos de terras raras

Nas dissoluções realizadas em acidez inferior a 7,9mol L⁻¹ a sílica permaneceu solúvel.

Durante a realização dos experimentos 3 e 4 observou-se a formação de espuma provocando um aumento do volume de até 3 vezes. Descartaram-se estes procedimentos devido aos riscos de transbordamento.

O tempo de filtração do experimento 7 foi cerca de 50% menor do que o tempo de filtração do experimento 6. A diminuição no tempo de filtração foi possível com o aumento do tempo de digestão de 30 minutos para 60 minutos.

O uso de celite favoreceu o processo de filtração proporcionando diminuições no tempo de filtração de até

75%.

No experimento 8 a dissolução do hidróxido de tório bruto foi realizada com mistura de $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$. Nestas condições o produto da dissolução apresentou tempo de filtração menor que 5 minutos.

A dissolução do HTBR realizada com mistura de $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (exp. 14) mostrou-se mais eficiente do que a dissolução com apenas ácido nítrico. Nestas condições permanecem insolúveis somente 3,13 gramas de tório e o resíduo contém ainda sílica insolubilizada.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4 pode-se concluir que as precipitações cujos pH's dos filtrados eram 3,8 e 4,2 (exp. 10 e 13) foram mais eficientes que aquelas realizadas em pH 3,0.

A partir dos resultados de análises dos experimentos 9 a 14 (Tabela 4) pode-se observar uma redução de até 32% no teor de óxidos de terras raras contidos no hidróxido de tório. Essa diminuição ocorreu quando a concentração de ThO_2 no nitrato de terras raras passou de $104,0\text{g L}^{-1}$ para $40,6\text{g L}^{-1}$ minimizando, portanto, o teor de terras raras precipitadas por arraste na precipitação do hidróxido de tório.

VI. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir que é possível a separação de tório da maioria dos elementos das terras raras, sílica, sódio e outros elementos em menor concentração.

Dos muitos experimentos realizados e da experiência de dissolução do concentrado de tório HTBR adquirida, conclui-se ainda que a mistura $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ é melhor que apenas o uso do ácido nítrico. Fora de dúvida, a filtração é melhor. Contudo, torna-se necessário a otimização da concentração do ácido sulfúrico para se evitar a precipitação do sulfato de tório.

O hidróxido de tório obtido por precipitação fracionada apresenta, em média, 3,9% em R_2O_3 . Este hidróxido é submetido à dissolução com ácido nítrico para obtenção de nitrato de tório.

O nitrato de tório assim obtido apresenta grau de pureza "mantle grade" adequado para uso na fabricação de camisas incandescentes para iluminação a gás. Após a dissolução atinge-se uma solução de 215g L^{-1} em ThO_2 , podendo ser depois concentrado por evaporação até 400g L^{-1} , sem dificuldade. A solução de nitrato de tório ainda contém terras raras o que até certa relação (Th/TR) não impede seu uso para a fabricação de camisas incandescentes para iluminação a gás. O nitrato de tório para esta finalidade deve conter mesmo um certo valor em terras raras leves.

REFERÊNCIAS

[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] MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides** - chapter 44 of *Comprehensive Inorganic Chemistry* Oxford, Pergamon Press, 1975

[3] CUTHBERT, F. L. **Thorium production Technology**. Reading - Massachusetts, Addison-Wesley, 1958

[4] BRANDÃO FILHO, D.; HESPANHOL, E. C. B.; SHIGUEAKI, B.; MIRANDA, L. E. T.; ARAUJO, J. A. **Reaproveitamento do tório contido em resíduos provenientes da usina de purificação do tório**. São Paulo: 1992. (IPEN-Pub-375)

[5]. HAYDT, H. M. **Estado atual da tecnologia da produção de tório metálico**. São Paulo: 1963 (IEA-Pub-63)

[6] VASCONCELLOS, M. E. **Resolução da mistura tório e terras raras por precipitação fracionada e tecnologia de troca iônica**. São Paulo: 2000. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

[7] ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994

ABSTRACT

In the course of the industrial treatment of monazite sand in S. Paulo, Brazil, several concentrates containing thorium and rare earth elements were produced. A typical thorium concentrate, named "crude thorium hydroxide" - HTBR, has the following composition: thorium oxide 50 - 60%, rare earth oxides: 20 - 26% and minor impurities like iron, lead, silicon, sodium and others. A reasonable amount of the above mentioned concentrate is available today. Having in mind an alternative process in substitution of the until recently used thorium sulfate as the raw material, now completely consumed, work with this HTBR thorium concentrate is being worked out. A process of fractional hydroxides precipitation has been studied for separation of thorium from the rare earth. The fractional precipitation is based upon the warm nitric acid dissolution aiming the insolubilization of the great majority of the silica and the maximum solubilization of thorium and rare earth elements. The resultant filtered acid solution is then treated with a neutralizing agent in a controlled condition for the precipitation of the whole thorium content and keeping the rare earth nitrates in the solution. The precipitate has high concentration of thorium and 4% rare earths. Thorium nitrate solution containing $200-250\text{g L}^{-1}$ ThO_2 is obtained by dissolution of this fraction with nitric acid. Thorium nitrate obtained from the HTBR is adequate for the use in the gas mantle manufacture.