

USO DE UM MISTURADOR – DECANTADOR NA PURIFICAÇÃO DE TÓRIO PROVENIENTE DO HIDRÓXIDO DE TÓRIO BRUTO

Luciano F. Gomes, Fátima M. S. Carvalho, Ana C. Mindrisz, Marcos A. Scapin, Vera L. R. Salvador, Paulo E. O. Lainetti

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Centro de Química e Meio Ambiente
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000 - São Paulo, SP

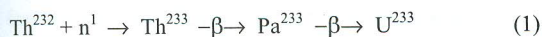
RESUMO

Apresenta-se o desenvolvimento de um processo para a obtenção de nitrato de tório a partir de um concentrado de tório, conhecido como hidróxido de tório bruto (HTBR). Este concentrado é constituído principalmente de hidróxidos de tório, terras raras, ferro, chumbo, cálcio e sílica, entre outras impurezas. Após vários experimentos e análises por via úmida e fluorescência de Raios-X, otimizam-se as condições de operação, desde a dissolução do HTBR em meio nítrico e floculação para a separação dos insolúveis, até a purificação final por extração com solventes. Nesta etapa, utiliza-se uma unidade de misturadores-decantadores, tendo como agente extrator o fosfato de tri-n-butila (TBP). Ao final do processo, obtém-se um nitrato de tório com alto grau de pureza, além de um concentrado rico em terras raras, a ser purificado posteriormente.

Keywords: solvent extraction, thorium, rare earths, mixer-settler, tri-n-butyl phosphate.

I. INTRODUÇÃO

O tório ocupa um lugar de vanguarda como combustível nuclear em reatores "breeders" ou regeneradores, devido à sua propriedade de, mesmo não sendo físsil, poder ser transformado em U^{233} a partir de uma reação de captura neutrônica e desintegrações beta [1,2], como demonstrado na reação abaixo:



Essa última característica permite um aproveitamento mais racional dos combustíveis nucleares, proporcionando uma diminuição no custo da energia produzida e aumentando a vida das reservas nucleares do país [1]. Entre os usos não nucleares do tório citam-se a aplicação em tubos eletrônicos, dada à sua alta emissão termoiônica, e em soldas com eletrodo de tungstênio. Seu óxido é utilizado em vitrificação de cerâmica e como refratário, podendo ainda ser utilizado como suporte para catalisadores e como trocador inorgânico. Atualmente, no Brasil, seu uso mais conhecido é na fabricação de camisas incandescentes de lâmpadas a gás, de alto poder luminoso.

Sabe-se que a monazita é a mais importante fonte de tório e que, juntamente com Índia, Austrália, China, Madagascar e Estados Unidos, o Brasil possui um dos maiores depósitos de areias monazíticas do mundo [1, 3, 4].

Na década de 40, deu-se início no Brasil ao processamento das areias monazíticas, tendo em vista à exploração das terras raras, urânio e tório, com os trabalhos

de Krumholz e colaboradores [3, 5]. Nesta época, a então Orquima S/A entrou em plena produção de uranato de sódio e carbonato básico de terras raras, comprados pelo governo Federal e de cloretos de TR, para exportação.

Um dos efluentes sólidos deste processo era um concentrado de tório constituído principalmente por hidróxido de tório, terras raras (TR), ferro, chumbo, cálcio, sílica, entre outras impurezas [6], conhecido como hidróxido de tório bruto (HTBR).

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. A fase aquosa deste processo químico era precipitada na forma de um hidróxido, gerando um rejeito contendo tório e rico em terras raras (RETOTER) que, ao longo do tempo se acumulou em 12,0 toneladas.

Atualmente existem aproximadamente 14,0 toneladas do HTBR estocadas na INB em Poços de Caldas, Minas Gerais, e 3,25 toneladas salvaguardadas no IPEN, aguardando uma solução. O aproveitamento deste material permitirá economia de espaço no estoque e a futura comercialização das terras raras resultantes da separação, além de solucionar problemas de proteção radiológica decorrentes da radioatividade natural associada ao tório e seus descendentes.

Encontram-se estudos de diversos métodos que utilizam resinas trocadoras de íons. Todavia, em sua grande maioria, a purificação do tório em escala industrial é feita

por extração por solvente. Ikuta [7], e mais tarde Camilo[2], escolheram o TBP como agente extrator devido à sua alta capacidade de extração, sendo o mais eficaz na recuperação deste elemento. Sendo assim, ainda que vários trabalhos já tenham sido conduzidos para a purificação do tório[2, 4, 6-12], existe sempre a possibilidade do estudo de novas tecnologias que possam ser usadas na otimização do processo brasileiro.

II. OBJETIVO

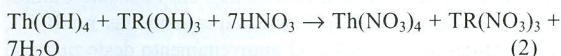
O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método de obtenção de nitrato de tório de alta pureza, pelo processamento do hidróxido de tório bruto. Baseia-se na extração por solvente de uma solução nítrica deste material, utilizando-se como agente extrator o fosfato de tri-n-butila (TBP), em uma bateria de misturadores-decantadores. Ao final do processo, além do nitrato de tório puro obtém-se, também, um concentrado rico em terras raras.

O aproveitamento das terras raras, além do tório, e a possibilidade futura do tratamento do RETOTER, foram também motivações fundamentais para a escolha do tema deste trabalho.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Composição do HTBR. Pesou-se uma alíquota de HTBR e queimou-se em uma mufla a 900°C por cerca de 3 horas. Analisou-se o óxido resultante pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X. Apresentam-se as concentrações de tório e das demais impurezas na tabela 1.

Dissolução do HTBR. A primeira etapa na separação do tório foi a dissolução do HTBR, com conseqüente separação de insolúveis por filtração. Fundamentando-se em trabalhos anteriores [6, 7, 11], optou-se pela utilização do ácido nítrico, por ser o meio ácido mais conveniente para ser utilizado posteriormente para a extração com TBP. Fez-se um estudo da dissolução do HTBR em meio nítrico, a quente (90°C). Em cada teste, utilizou-se 150 ml de solução nítrica de diferentes molaridades para dissolver completamente 50 g hidróxido bruto. A reação de dissolução baseia-se na seguinte reação:



À solução resultante da dissolução adicionou-se igual volume de um floculante em concentração de 0,1%,

tendo em vista que a presença de sílica forma um precipitado gelatinoso. Desta forma, diminuiu-se significativamente o tempo de filtração da solução. Ao final desse processo obteve-se uma solução com 138 g.l⁻¹ em ThO₂.

TABELA 1. Teores Médios de Tório, Terras Raras e Impurezas. Dados Obtidos pela Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Composto	Teor (%)
ThO ₂	81,2
CeO ₂	5,8
Nd ₂ O ₃	2,9
P ₂ O ₅	1,7
La ₂ O ₃	1,5
TiO ₂	1,4
SiO ₂	0,6
Fe ₂ O ₃	0,3
Outras Impurezas	4,6

Extração. Na etapa de extração, o solvente escolhido deve atender alguns pré-requisitos, a maioria comum a todos os processos industriais de separação, mais alguns específicos da indústria nuclear [2, 13] como, por exemplo, estabilidade satisfatória frente à radiação. Optou-se pelo fosfato de tri-n-butila (TBP) que, desde 1950, é o principal solvente na indústria nuclear, sendo usado em uma série de diferentes processos nucleares [14]. Tendo em vista que o TBP é um líquido que possui densidade próxima a da água, o que dificulta a separação das fases, deve ser convenientemente diluído com um solvente orgânico apropriado [7]. Diluiu-se o solvente numa proporção de 40% em 60% de Varsol.

Lavagem. Fez-se a lavagem da fase orgânica carregada com uma solução ácida de concentração semelhante àquela usada na etapa de extração, ou seja, uma solução 4M em ácido nítrico.

Reversão. Fez-se a reversão do tório da fase orgânica com uma solução nítrica 0,1M, obtendo-se um a solução pura de nitrato de tório.

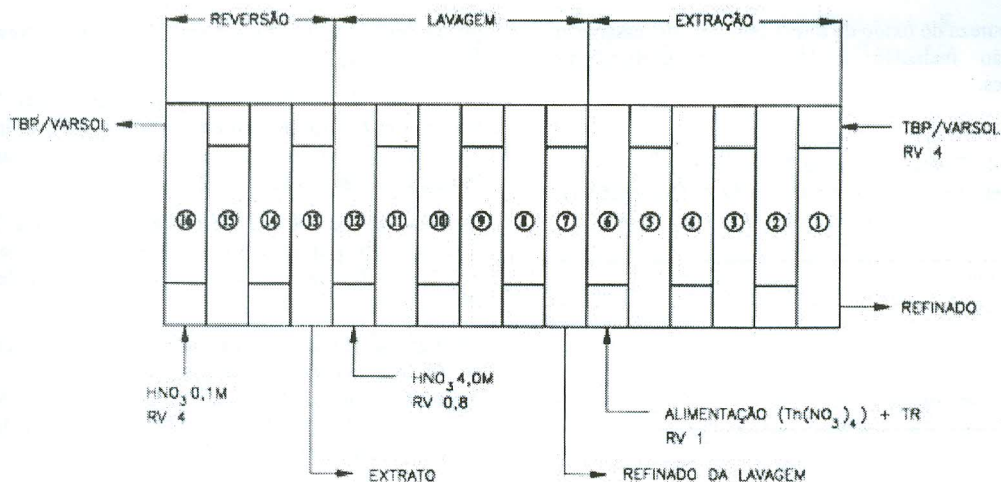


Figura 1. Arranjo das Unidades de Misturador-Decantador.

Misturador-Decantador. O misturador-decantador utilizado para a consecução neste trabalho é composto por 16 estágios, com aproximadamente 20 ml cada. Construído em acrílico, cada estágio consiste de um recipiente onde as duas fases imiscíveis são agitadas juntas; de maneira que se produza uma dispersão turbulenta e razoavelmente íntima de uma fase na outra e um segundo recipiente maior, suficientemente calmo, para que as duas fases se separem novamente. Ao final da câmara de decantação, um orifício superior permite o transbordamento da fase orgânica (FO) para a câmara misturadora adjacente. A fase aquosa (FA) escorre por um orifício na parte inferior seguindo para o misturador oposto, possibilitando que as fases fluam continuamente em contra corrente.

Utilizou-se bombas dosadoras peristálticas para fornecer uma vazão volumétrica constante e força suficiente para que as fases se movessem no sistema.

Adaptou-se as unidades de misturadores-decantadores de maneira que se criaram três seções: extração, lavagem e reversão, como mostra a Fig. 1.

Utilizou-se as condições de alimentação das soluções de acordo com a tabela 2 de forma a condicionar-se a vazão de saída do refinado a 2 ml por minuto, de acordo com a literatura[8].

TABELA 2. Relações de Vazão das Soluções no Sistema

Solução	Relação de vazões (RV)
Alimentação	1
Fase Orgânica	4
Reversão (0,1M HNO ₃)	4
Lavagem (4M HNO ₃)	0,8

IV. RESULTADOS

Em busca de uma relação satisfatória entre o tempo de dissolução e a concentração de ácido nítrico, variou-se a concentração de ácido de 5 a 11M. Na tabela 3, apresentam-se as concentrações de ácido utilizadas em relação ao tempo gasto na dissolução. Escolheu-se trabalhar com uma solução com concentração ácida de 7M, pois além de apresentar um bom rendimento, foi a que permitiu obter, ao final da dissolução, uma solução com concentração de aproximadamente 4M, que é a mais indicada para uma melhor extração do tório com TBP. Ao final das etapas de dissolução e floculação obteve-se uma solução com 138 g.l⁻¹ em ThO₂.

TABELA 3. Tempo Gasto na Dissolução do HTBR em Relação à Concentração de Ácido Nítrico

Concentração do HNO ₃ (Mol.l ⁻¹)	Tempo Gasto na Dissolução (Min.)
5	>150
6	>120
7	50
8	40
9	30
11	30

Após as etapas de extração da solução nítrica contendo o tório e as impurezas, de lavagem da fase orgânica e reversão, precipitou-se uma alíquota da solução final com ácido oxálico e calcinou-se o precipitado em uma mufla a 900°C por aproximadamente 3 horas. Apresentam-se, na tabela 4, os resultados da análise realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X, que confirmam

a elevada pureza do óxido de tório obtido no processamento de extração realizado na bateria de misturadores-decantadores.

TABELA 4. Teores Médios de Tório e Impurezas. Dados Obtidos pela Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Composto	Teor (%)
ThO ₂	99,6
SiO ₂	0,1
Outras Impurezas	0,3

V. CONCLUSÃO

Os estudos realizados demonstram que, para a obtenção de nitrato de tório de elevada pureza, deve-se tratar adequadamente o HTBR, desde a dissolução até a obtenção do produto final.

De acordo com o processo estudado, o HTBR deve ser dissolvido em solução nítrica 7M à quente e a sílica deve ser separada convenientemente, por floculação. Para o início da etapa de extração com solventes, a acidez da solução deve estar em torno de 4M e a concentração em aproximadamente 140g.l⁻¹ ThO₂. Confirmou-se o uso do TBP como um bom extrator de tório em meio nítrico.

Os resultados deste trabalho demonstram a viabilidade da operação de extração com solventes em um misturador-decantador em maior escala, para a obtenção de nitrato de tório com pureza superior a 99,6%. O estudo deste processo já está sendo realizado, no IPEN, em uma bateria de misturadores-decantadores com estágios de 2l.

AGRADECIMENTOS

Aos técnicos da Divisão de Tecnologia Química e Ambiental, do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, em especial ao Geraldo Magela de Azevedo. Luciano Ferroni Gomes agradece à CAPES pela bolsa de estudos concedida.

REFERÊNCIAS

- [1] Amorim, Hermani A. L.; **Tório, Terras Raras e Plutônio**. São Paulo: Ministério de Minas e Energia - CNEN, 1978.
- [2] Camilo, R. L.; **Dados de Equilíbrio no Sistema Th(NO₃)₄ - UO₂(NO₃)₂ TBP/VARSOL - HNO₃ - H₂O. Otimização das Variáveis para a Separação de ²³²Th - ²³³U**. São Paulo, 1982. Dissertação (Mestrado) - USP, 1982.
- [3] Abrão, A.; **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

[4] Jamrack, W.D.; **Rare Earth Extraction**, New York, Macmillan, 1963.

[5] Zinner, L.B.; **Produção e Aplicação das Terras-Raras. Um Campo Pouco Explorado no Brasil**. In: Anais do VI Simpósio Anual da Aciesp sobre Química das Terras Raras, v.36-I, p.110-150, 1982, São Paulo.

[6] Vasconcelos, M. E.; **Resolução da Mistura Tório e Terras Raras por Precipitação Fracionada e Tecnologia de Troca Iônica**. São Paulo, Dissertação (Mestrado), IPEN, 2000.

[7] Ikuta, A.; **Tecnologia de Purificação de Concentrados de Tório e sua Transformação em Produtos de Pureza Nuclear. Estudo do Sistema Th(NO₃)₄ - HNO₃ - NaNO₃ - TBP - VARSOL**. São Paulo, 1977. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, USP, 1976 (IEA - Pub - 035).

[8] Callow, R.J.; **The Industrial Chemistry of Lanthanum, Yttrium, Thorium and Uranium**. Pergamon Press, New York, p 108-119, 1967.

[9] Bril e Krumholz, P. **Produção de Óxido de Tório Nuclearmente Puro**. São Paulo, IEA, 1965.

[10] Bril e Camargo, N.U. **Sobre a Estabilização de Diluentes Orgânicos Usados no Processo de Extração de Tório e Urânio com Tributílfosfato**. São Paulo, Orquima, Lab. Pesquisas, 1959.

[11] Cuthbert F.L.; **Thorium Production Technology**, Reading Massachussets, Addison-Wesley, 1958.

[12] Ikuta, A. e Costa, E. C. **An Optimization Study of the Precipitation of Thorium Oxalate**. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1969.

[13] Baird, M.H.; Hanson, C.; Lo, T.C.; **Handbook of Solvent Extraction**, John Wiley & Sons, New York, 1983.

[14] Alegret, S.; **Developments in Solvent Extration**, Institut D'Estudis Catalans, Barcelona, 1988.

ABSTRACT

In this paper one showed the development of a process for the obtainment of pure thorium nitrate from a thorium concentrate known as raw thorium hydroxide (HTBR). This concentrate is mainly constituted by thorium hydroxides, rare earths, iron, lead, calcium and silica among other impurities. After several experiments and analyses through wet analytical chemical methods and X-Ray fluorescence the operation conditions were optimized. The process includes the dissolution of HTBR in nitric medium and floculation for the separation of the insoluble ones until the final purification by solvent extraction. In this stage a mixer-settler unit with tri-n-butyl phosphate (TBP) extractor agent was utilized. At the end of the process a thorium nitrate with a high purity degree and a rich concentrate of rare earths were obtained which will be later purified were obtained.