



TECNOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DE CONCENTRADOS DE TÓRIO E
SUA TRANSFORMAÇÃO EM PRODUTOS DE PUREZA NUCLEAR. ESTUDO
DO SISTEMA $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TBP} - \text{VARSOL}$

Álvaro Ikuta

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 035

DEZEMBRO/1977

DISSERTAÇÃO E TESE IEA 035

DEZEMBRO/1977

**TECNOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DE CONCENTRADOS DE TÓRIO E
SUA TRANSFORMAÇÃO EM PRODUTOS DE PUREZA NUCLEAR. ESTUDO
DO SISTEMA $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TBP} - \text{VARSOL}$**

Álvaro Ikuta

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Engenharia" - Orientador Prof. Dr. Alcídio Abrão.
Apresentada e deferida em 22 de junho de 1976,
na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JUNHO 1977

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach — Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto de Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo F. J. Piaroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO — BRASIL

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO	1
 CAPÍTULO I	
CONSIDERAÇÕES GERAIS	2
1.1 – Generalidades sobre os Usos de Tório	2
1.2 – Recursos Minerais	3
1.3 – Obtenção de Concentrados de Tório	3
1.4 – Processo Adotado pela Usina Santo Amaro	5
1.5 – Generalidades sobre a Purificação de Tório por Extração com Solventes	8
 CAPÍTULO II	
DISSOLUÇÃO DO CONCENTRADO DE TÓRIO	8
II.1 – Introdução	8
II.2 – Parte Experimental	11
II.2.1 – Matéria Prima	11
II.2.2 – Reagentes Usados nas Dissoluções	11
II.2.3 – Procedimento Experimental	11
II.2.4 – Determinações Analíticas	11
II.3 – Resultados Experimentais da Dissolução e Comentários	12
II.3.1 – Experimentos Preliminares de Dissolução	12
II.3.2 – Consumo de Ácido Nítrico na Dissolução	12
II.3.3 – Lavagem do Resíduo	13
II.3.4 – Solubilização de Tório	13
II.3.5 – Ordem de Adição dos Reagentes na Dissolução	12
II.3.6 – Calcinação Prévia do Concentrado	13
II.3.7 – Secagem Prévia do Concentrado	13
II.3.8 – Adição de Auxiliares de Filtração	14
II.3.9 – Efeito da Temperatura Durante a Adição e Digestão na Velocidade de Filtração	15
II.3.10 – Efeito do Excesso de Ácido Nítrico na Velocidade de Filtração	15
II.3.11 – Efeitos do Tempo de Adição e Digestão do Concentrado na Velocidade de Filtração	16
II.3.12 – Efeito da Concentração Inicial de Ácido na Velocidade de Filtração	16
II.3.13 – Efeito da Concentração de Nitrato de Tório na Velocidade de Filtração	18
II.3.14 – Comparação das Condições de Solubilização	18
II.4 – Conclusões sobre a Dissolução do Concentrado de Tório	19

CAPÍTULO III

PURIFICAÇÃO DE TÓRIO POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES	19
III.1 – Introdução	19
III.1.1 – Uso de TBP como Agente Extrator para U e Th	20
III.2 – Considerações sobre a Purificação de Nitrato de Tório por Extração com TBP	22
III.2.1 – Diluente	22
III.2.2 – Concentração do TBP no Diluente	22
III.2.3 – Efeitos dos Agentes Coadjuvantes na Extração de Nitrato de Tório	23
III.2.4 – Concentração do Nitrato de Tório na Fase Orgânica	24
III.2.5 – Lavagem do Extrato Orgânico	24
III.2.6 – Reversão Seletiva de Tório	24
III.2.7 – Remoção de Resíduos de Agente Extrator	25
III.2.8 – Reciclagem e Regeneração do Agente Extrator	25
III.3 – Especificações de Pureza de Tório para Uso Nuclear	26
III.4 – Parte Experimental – Experimentos de Purificação de Tório por Extração com TBP-Varsol	29
III.4.1 – Equipamentos	30
III.4.2 – Procedimento: Extração de Tório no Sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TBP} - \text{Varsol}$	30
III.4.3 – Controle Analítico	31
III.4.4 – Escolha das Unidades do Diagrama de McCabe-Thiele	31
III.4.5 – Resultados Experimentais e sua Interpretação	32
III.4.5.1 – Experimentos Preliminares de Extração	32
III.4.5.1.1 – Escolha dos Agentes Coadjuvantes de Extração e Determinação do Diagrama de Equilíbrio	32
III.4.5.1.2 – Preparo da Fase Orgânica Extratora: TBP (50% v/v)-Varsol e o Fenômeno da 3ª Fase	34
III.4.5.1.3 – Experimentos Preliminares de Descontaminação	34
III.4.5.2 – Experimentos de Operação Composta Extração-Lavagem no Sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TBP} - 50\%(\text{v/v}) - \text{Varsol}$	36
III.4.5.3 – Experimentos de Operação Composta de Reversão-Lavagem	38
III.4.5.4 – Qualidade do Nitrato de Tório Purificado	48
III.5 – Conclusões sobre a Purificação de Tório por Extração com TBP-Varsol	48

CAPÍTULO IV

PRECIPITAÇÃO DO OXALATO DE TÓRIO	49
IV.1 – Introdução	49
IV.2 – Experimental	60
IV.3 – Resultados e Considerações sobre a Precipitação de Oxalato de Tório	61

	Página
IV.4 – Conclusões sobre a Precipitação do Oxalato de Tório	54
 CAPÍTULO V	
COAGULAÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO	54
V.1 – Introdução	54
V.2 – Experimental e Análise dos Resultados	55
V.3 – Conclusões sobre a Coagulação do Nitrato de Tório	57
 CAPÍTULO VI	
CONCLUSÃO	57
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
	61

TECNOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DE CONCENTRADOS DE TÓRIO E SUA TRANSFORMAÇÃO EM PRODUTOS DE PUREZA NUCLEAR. ESTUDOS DO SISTEMA $(\text{HNO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TEP} - \text{VARSOL}$

1969 - 1970

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a tecnologia de purificação de concentrados de tório produzidos pela Usina Santo Amaro (USAM) e a transformação dos mesmos em produtos de pureza nuclear para utilização na fabricação de elementos combustíveis para reatores nucleares.

O objetivo principal deste trabalho é estudar a tecnologia de purificação de concentrados de tório e determinar os melhores parâmetros de operação que possibilitem a instalação e operação de uma unidade experimental piloto para o aumento da produção de produtos finais.

Executaram-se os seguintes trabalhos: a) extrair o tório de uma amostra de concentrado de tório por dissolução, separação e precipitação; b) extrair o tório de uma amostra de concentrado de tório por dissolução, separação e precipitação; c) extrair o tório de uma amostra de concentrado de tório por dissolução, separação e precipitação.

Faz-se referência aos trabalhos realizados anteriormente em função dos dados fornecidos pela literatura e dos resultados experimentais obtidos.

INTRODUÇÃO

A tecnologia requerida para a produção de combustível tem merecido especial atenção por parte da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CENEN), uma vez que a Política Nacional de Energia Nuclear aponta, como um dos objetivos a alcançar, a produção de combustíveis nucleares necessários ao atendimento do Programa Nacional de Reatores Nucleares. Dentro deste programa iniciou-se, em 1969, na Coordenadoria de Engenharia Atômica (CEA) do Instituto de Energia Atômica de São Paulo (IEA), o projeto de uma instalação piloto de purificação de compostos de tório que se enquadrem nos padrões de pureza exigidos pela tecnologia nuclear. O material de partida é o concentrado de tório proveniente da industrialização das areias monazíticas brasileiras.

O projeto visa o estudo em escala de laboratório, para a obtenção de dados que permitam o planejamento, instalação e operação de uma unidade piloto de purificação.

Escolheu-se o método de extração por solventes para se conseguir a pureza desejada. Alguns dados, sobre extração de nitrato de tório por fosfato de tri-n-butila (TBP), eram disponíveis de estudos realizados no Brasil, objetivando a purificação de concentrados de tório iniciados pelo "Laboratório de Pesquisas da Orquima" (atualmente Usina Santo Amaro - USAM), por Krumholz e colaboradores, e continuados no IEA-CEA (14, 15, 17, 18, 19, 27, 48, 49). Entretanto, dados adicionais foram necessários para o projeto de uma planta piloto. Com esta motivação foram retomados os estudos de purificação de tório via extração por solventes.

Usou-se, na parte experimental deste trabalho, apenas o concentrado de tório produzido pela USAM. Prepararam-se aproximadamente 11 quilos de tório em escala de laboratório, para demonstrar e provar o método. Devido à grande extensão do programa, em termos de volume de trabalho, as fases de projeto, instalação e operação da unidade piloto serão apresentadas em um relatório separado.

Os objetivos do presente trabalho em escala laboratório foram, portanto, claramente definidos, e limitados a assegurar os dados necessários e de interesse no estabelecimento do processo de purificação e no projeto de equipamentos para a unidade piloto. Para esta pesquisa contou-se com o suporte analítico dado pelo Laboratório de Análises Químicas da CEQ do IEA. Apesar de os objetivos terem sido plenamente alcançados, áreas adicionais de interesse deverão ser estudadas no futuro.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

A seguir, far-se-á uma descrição sucinta das aplicações, dos recursos minerais, da obtenção de matéria prima e do processamento do tório, para melhor compreensão da tecnologia envolvida na purificação do concentrado até a obtenção de produtos de tório nuclearmente puros.

1.1 – Generalidades sobre os Usos de Tório^(61,64)

Antes do advento da energia atômica e do aparecimento de tório como fonte produtora de combustível secundário (urânio-233), a sua principal aplicação era na fabricação de camisas incandescentes. O tório metálico, devido à sua baixa resistência mecânica e inadequada resistência à corrosão, não teve uso como material estrutural. Entretanto, novas aplicações, como no caso das ligas à base de magnésio, onde a incorporação de tório dá excepcional resistência mecânica, estabilidade e ainda notável resistência a altas temperaturas, têm reavivado o interesse da sua utilização como constituinte de ligas. Entre os outros usos não nucleares do tório, citam-se a aplicação em tubos eletrônicos dada sua alta emissão termoiônica, nas soldas com eletrodos de tungstênio, onde oferece a vantagem de início instantâneo e estabilidade de arco; seu óxido é utilizado em vofrificação de cerâmica e como refratário na metalurgia.

Assim, pode-se observar que as aplicações não energéticas têm sido confinadas a alguns campos importantes. É de se esperar, entretanto, que o seu desenvolvimento no campo nuclear resultará em menores custos, e grande disponibilidade, estimulando assim o desenvolvimento de novos e amplos usos do metal. A lenta ascensão do mercado deste metal acha-se, hoje em dia, intrinsecamente ligada ao futuro desenvolvimento dos programas de produção de energia termelétrica.

É bem conhecido o fato de que o tório, embora não seja físsil, é convertido em um isótopo físsil de urânio, ^{233}U por reação de captura neutrônica. Como o urânio possui propriedades químicas diferentes do tório, o isótopo ^{233}U pode ser separado, com relativa facilidade, do tório irradiado, por métodos químicos. Na utilização em reatores o valor de η (η), número de nêutrons de fissão emitidos por um núcleo físsil por nêutrons absorvidos, é provavelmente o parâmetro fundamental. Assim, o valor de η para nêutrons térmicos em relação ao isótopo ^{233}U determinará a possibilidade de se obter a super regeneração térmica no ciclo $^{233}\text{U} - ^{232}\text{Th}$. Para nêutrons térmicos, o valor de η para ^{233}U é de $2,30 \pm 0,02$. Sob condições semelhantes, o valor de η para ^{235}U é $2,06 \pm 0,02$, e para o ^{239}Pu é $2,03 \pm 0,02$. Observa-se, portanto, que o ciclo de combustível $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{U}$ é o mais promissor no caso dos super regeneradores térmicos. Entretanto, a posição do tório na tecnologia dos reatores de potência

é, no momento, como material de reserva, o qual deve ser desenvolvido antes da sua utilização industrial. Apesar de se dispor de alguns dados físicos básicos, a partir dos quais fazem-se os cálculos de reatividade, os experimentos de criticalidade são essenciais para cada tipo específico de reator. Uma vez que a fabricação de elementos combustíveis à base de ^{233}U é quase inexistente, o uso industrial como combustível em super regeneradores térmicos não foi ainda estabelecido. A esperança de utilização de tório em reatores de potência justifica o interesse crescente nos trabalhos para o aperfeiçoamento da tecnologia deste metal e seus compostos.

O ciclo do tório é de grande significado para países como o Brasil e a Índia, os quais têm grandes reservas de tório e poucas fontes conhecidas de urânio.

1.2 – Recursos Minerais

Estimam-se as reservas de tório de baixo custo (5-10 US\$/Lb de ThO_2), no mundo ocidental, ao redor de 5×10^5 toneladas de ThO_2 , apenas⁽³⁾. Prevê-se, portanto, que a fabricação futura de combustível nuclear vai depender, essencialmente, das disponibilidades dos minerais de baixo teor em tório⁽⁵¹⁾. O número de minerais que contém tório ultrapassa 100. Destes, 60 contém ao redor de 1% de ThO_2 . Apesar disso, além da monazita, que é a fonte principal de tório, a torianita e a torita são os únicos explorados comercialmente⁽⁴⁰⁾. A monazita é um fosfato de terras raras e tório, e contém teores variáveis de titânio, zircônio, silício, ferro e outros elementos⁽⁴⁵⁾. Existe em depósitos na Austrália, na Índia, no Brasil, na África do Sul, na Malásia e na Califórnia, sendo o teor de tório variável de 3 a 9%. Ela ocorre na natureza em três variedades diferentes: tipo praia, tipo rocha e tipo minério⁽⁵⁴⁾. A torianita é um óxido de tório e urânio encontrada principalmente em Madagascar e no Canadá; tem teores de tório variando de 45 a 88%. A torita é um silicato de tório, encontrado em depósitos na Austrália, Japão, Madagascar, Nova Zelândia, Noruega, Suíça e Estados Unidos; seu teor em tório varia de 25 a 63%⁽²⁷⁾.

A mais importante fonte de tório é a monazita. No Brasil, como na Índia e na Austrália, a ocorrência da monazita é das maiores do mundo, encontrando-se as reservas nacionais ao redor de $1,2 \times 10^5$ toneladas, localizando-se principalmente nas praias do litoral sul do Estado da Bahia, do Espírito Santo e no norte do Estado do Rio de Janeiro⁽²⁷⁾. A composição média da monazita brasileira é de 60 a 65% em óxido de terras raras do grupo cérico, 28% em P_2O_5 , 5 a 6% em ThO_2 e de 0,15 a 0,35% em U_3O_8 ⁽⁴⁶⁾.

As areias monazíticas, como encontradas nas praias, aparecem misturadas com outras espécies mineralógicas, contendo cerca de 25% de minerais pesados, dos quais a monazita representa de 6 a 8%⁽¹³⁾.

A capacidade atualmente instalada de mineração da monazita ultrapassa largamente o ritmo de consumo; é tendência generalizada nos países produtores aumentar ainda mais a produção.

O custo da monazita produzida pelas usinas brasileiras, com pureza de 81,7%, é aproximadamente Cr\$ 1 000,00 por tonelada CIF São Paulo; para um teor de 99,5% eleva-se para Cr\$ 1 058,00⁽⁶⁵⁾.

1.3 – Obtenção de Concentrados de Tório

A obtenção de tório puro para utilização em reatores nucleares tem vários aspectos comuns com a purificação de urânio. Um mineral de tório, entretanto, é considerado aproveitável quando o teor de tório está na faixa de 5 a 10%, no que difere do urânio, onde um teor de 1% é considerado excepcional e teores ao redor de 0,2% são mais comuns. No caso do tório, portanto, somente 10 a 20 toneladas de minério por tonelada de metal devem ser transportadas para a planta de processamento, contra

aproximadamente 500 toneladas de minério por tonelada de urânio metálico. Na purificação de urânio por extração com solventes há necessidade de duas fases, uma no campo de mineração para a produção de um concentrado (expressão de uso corrente na tecnologia nuclear para significar compostos impuros de tório ou urânio), facilmente transportável (yellow cake) e uma outra associada à fabricação do elemento combustível. No caso do tório, a grande maioria dos métodos de extração por solventes baseia-se numa alimentação proveniente da abertura química de monazita, e pode ser localizada longe dos campos de mineração. As plantas de purificação de tório por solventes, portanto, usualmente tendem a se assemelhar mais com o segundo estágio de extração de urânio, do que com o primeiro, em virtude das altas concentrações de soluto envolvidas.

A matéria prima utilizada na purificação de tório por extração com solventes é constituída geralmente por um concentrado rico em sais de tório, como o nitrato de tório coagulado, de grau comercial, ou solução de nitrato de tório preparada a partir de concentrados obtidos dos processamentos ácido ou alcalino da monazita. Este último é o mais utilizado^(6,27,30).

O método francês que parte da urano-torianita, particularmente rico em tório, constitui uma exceção⁽¹¹⁾. Apesar disso, prevê-se que o desenvolvimento rápido da tecnologia de extração por solventes permitirá a obtenção de tório puro a partir de minerais muito pobres⁽²⁷⁾.

A composição da monazita varia muito de um lugar para outro, sendo o urânio um importante constituinte. A monazita brasileira contém, em média, 0,17% de U_3O_8 e a indiana 0,35%.

A primeira fase do processamento da monazita é o tratamento químico para quebrar a estrutura. Para este propósito, o tratamento com ácido sulfúrico, praticado há vários decênios, e mais recentemente, o tratamento alcalino, são utilizados industrialmente.

O processamento ácido tem recebido muita atenção por parte dos Estados Unidos, da Rússia e Inglaterra^(27,42,64). Sua principal vantagem é a possibilidade de se tratar economicamente todos os tipos e teores de monazita sem uma fina moagem, que é obrigatória no tratamento alcalino. O método, entretanto, além de solubilizar os elementos de interesse, solubiliza também os íons fosfato e introduz íons sulfato que são prejudiciais à purificação final do tório. Por outro lado, quase todo o fosfato é recuperado como subproduto, na forma de fosfato trissódico. Apesar disto, a separação e purificação do tório por extração com solventes desenvolveram-se de tal modo que superam em grande parte o efeito prejudicial destes íons.

O método alcalino, investigado e desenvolvido na França, Estados Unidos e Rússia^(27,42,69), tem sido adotado no Brasil⁽¹⁶⁾ e na Índia⁽⁶⁴⁾. Neste método a monazita é purificada por meios físicos e mecânicos de separação e depois moída. Em seguida, é tratada com solução de hidróxido de sódio concentrado quente, onde o fosfato é solubilizado e os produtos a serem recuperados transformados em hidróxidos. A remoção do fosfato na operação inicial, produzindo como subproduto o fosfato trissódico comercial, elimina uma impureza indesejável no produto final, reduzindo e simplificando as fases subsequentes de purificação. As terras raras, em particular, podem ser obtidas quase livres de tório e fosfato^(16,83). Este método permite ainda uma recuperação mais eficiente do urânio da monazita que o processamento ácido⁽¹⁷⁾, mas não pode ser adaptado para minérios de baixo teor de monazita ou que contenham silicatos, devido à dificuldade na filtração. O custo do tório depende principalmente do valor comercial dos subprodutos produzidos.

Dentre os que se dedicam ao processamento de tório citam-se Lindsey Chemical Co., Maywood Chemical Co., Rare Earth Inc. e Davison Chemical Co., nos Estados Unidos; Indian Rare Earths Ltd., na Índia; Usina Santo Amaro, operada pela Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear, em São Paulo; e a planta francesa do CEA, em Le Bouchet, que já encerrou suas atividades.

1.4 – Processo Adotado Pela Usina de Santo Amaro (46,47,54)

Sendo o objetivo deste trabalho a purificação de tório a partir do concentrado fornecido pela USAM, far-se-á, a seguir, para melhor compreensão da sua tecnologia, uma descrição sumária da obtenção da matéria prima utilizada nos estudos aqui relatados.

A USAM processa cerca de 1600 toneladas de monazita pura por ano, empregando como matéria prima a areia monazítica das praias, que são as melhores fontes de suprimento, tanto em qualidade como em quantidade, e utilizando o método alcalino de abertura e separação química dos componentes da monazita.

A industrialização da monazita é efetuada em duas fases: a) concentração física do minério principal; b) abertura do minério e separação dos componentes principais.

- a) As areias nem sempre são encontradas nas jazidas em grau de pureza que permita um processamento químico direto. Geralmente, são acompanhadas de quartzo, ganga de silicatos e outros minerais secundários, prejudiciais aos futuros métodos de separação química. A concentração física da areia monazítica é feita em duas fases: tratamento prévio de concentração e enriquecimento. As areias contém, às vezes, por concentração natural, 60% ou mais de monazita. Geralmente, porém, a concentração da monazita é muito menor, motivo pelo qual é feito pelas usinas da CNEN um tratamento prévio de concentração, "in loco". As areias são lavadas em calhas de madeira chamadas "dalas", nas quais separa-se o quartzo dos minerais mais densos, principalmente monazita, ilmenita, zirconita e magnetita. A mistura destes minerais é separada por método magnético, na ordem: magnetita, ilmenita, monazita, zirconita, de acordo com sua susceptibilidade magnética, obtendo-se, assim, um minério com um conteúdo de 90 a 95% de monazita. Na USAM, São Paulo, o minério é enriquecido em mesas vibrantes, separadores magnéticos e eletrostáticos, obtendo-se a monazita com um teor maior que 99%.
- b) O minério enriquecido é finamente moído até 270 mesh (0,053 mm) em moinho de bolas de coríndon. Segue-se um tratamento com uma solução de hidróxido de sódio a 50% (em massa) numa relação (NaOH/minério) igual a 1, em autoclave, mantendo-se a temperatura entre 175 e 200°C durante 9,5 horas. Obtém-se, assim, u'a mistura de hidróxidos de tório, terras raras, e urânio, e fosfato trissódico. O produto do ataque alcalino é lixiviado com solução de hidróxido de sódio a uma temperatura de 60 a 90°C, separando por filtração, a quente, os hidróxidos insolúveis da solução de fosfato trissódico, o qual cristaliza por resfriamento. A mistura de hidróxidos, após empastamento com água, é dissolvida fracionadamente com ácido clorídrico, durante 2 a 3 horas, mantendo-se a acidez da mistura a pH 2,3. Em seguida, faz-se a separação dos hidróxidos insolúveis (Th e U), por filtração da solução de cloretos de terras raras. Estes, após concentração por evaporação, são cristalizados. A separação do tório e do urânio das terras raras residuais e demais impurezas faz-se por meio da cristalização do sulfato de tório na presença de etanol, a partir de uma solução supersaturada de sulfato de tório. Prepara-se esta solução por tratamentos sucessivos da mistura de hidróxidos com ácido sulfúrico a 50% (massa/volume) a temperaturas de 45 a 50°C, seguidos de decantações. Aproximadamente 85% do tório são obtidos como sulfato de tório de pureza técnica. Após a remoção da maior parte do fosfato de titânio coprecipitado, o restante do tório em solução é precipitado como oxalato, o qual, após separação por filtração e dissolução com hidróxido de sódio, volta ao processo. O urânio é recuperado da solução mãe por precipitação do fosfato de urânio a um pH entre 5,0 a 5,5. Extrai-se o fosfato com solução de carbonato de sódio quente e precipita-se o urânio como diuranato de sódio com hidróxido de sódio. O diuranato de sódio (DUS) obtido tem aproximadamente 97% de pureza. Em média, recuperam-se 98 a 99% do tório e 95 a 97% do urânio contidos na mistura inicial de hidróxidos. Solubiliza-se o sulfato de tório cristalizado com carbonato

de sódio e trata-se a solução com hidróxido de sódio para a obtenção de "oxicarbonato de tório" como produto final. Este é usualmente conhecido como "concentrado de tório", e constitui a matéria-prima para a obtenção de tório de alta pureza, por extração com solventes. Como subprodutos obtém-se fosfato trisódico cristalizado, cloreto de terras raras cristalizados e diuranato de sódio.

Apresenta-se na figura 1.1 um esquema das principais fases do tratamento industrial de monazita na USAM. A tabela I.1 mostra uma análise típica do concentrado de tório, fornecida pela USAM. Usou-se este concentrado nos experimentos aqui descritos.

Tabela I.1

**Análise Típica do Concentrado de Tório Fornecido pela USAM
e Utilizado nos Experimentos**

Constituinte	Teor	Constituinte	Teor
ThO ₂	81,99%	Y	< 50 ppm
(T.R.) ₂ O ₃	0,40%	Cu	< 0,1 ppm
Fe ₂ O ₃	0,03%	Cd	< 0,25 ppm
TiO ₂	0,06%	Zn	< 50 ppm
P ₂ O ₅	< 0,02%	Gd	13 ppm
SiO ₂	0,08%	Eu	1,1 ppm
UO ₃	< 0,01%	La	93 ppm
ZrO ₂	n.d.	Nd	273 ppm
SO ₄ ²⁻	n.d.	Pr	97 ppm
Cl ⁻	n.d.	Ce	558 ppm
Insolúvel em ácido	n.d.	Sm	89 ppm
Perda ao rubro	6,33%	Yb	1,3 ppm
Mn	1,6 ppm	Tb	n.d.
B	4,5 ppm	Dy	15 ppm
Mg	4,5 ppm	Ho	10 ppm
Cr	< 5 ppm	Er	n.d.
Sn	< 0,1 ppm	Y	6 ppm
Al	< 5 ppm	Ni	< 5 ppm
Mo	< 10 ppm		

Observações:

- A umidade varia em torno de 10 a 44%
- Determinação dos teores em %, pelo Laboratório Analítico da CEO do IEA.
- Determinações dos teores em ppm, (µg/g), pelo Laboratório de Espectrografia de Absorção Atômica da CEO do IEA.
- n.d. = não detectado.

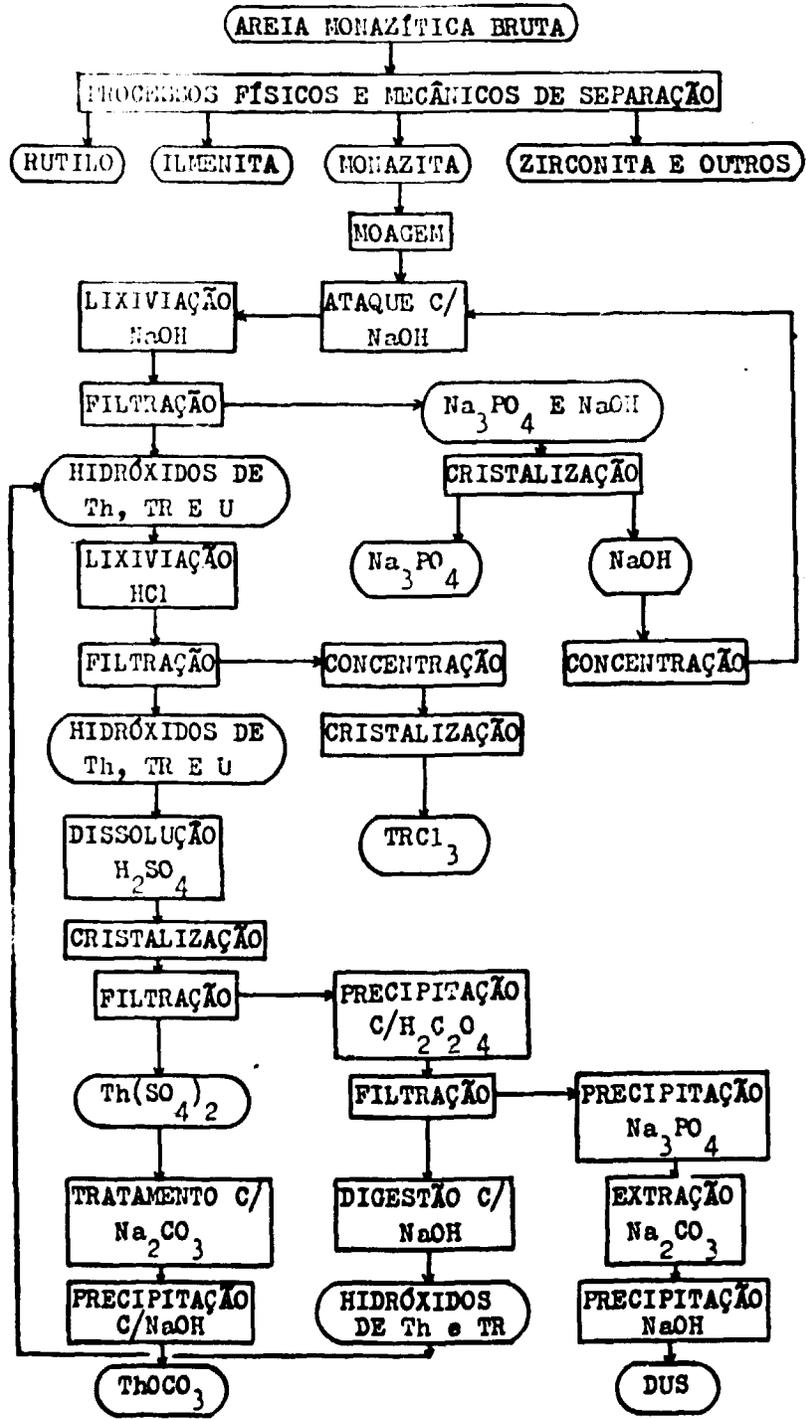


Figura 1.1 - Esquema das Principais Fases do Tratamento^(47,64) Industrial da Monazita na USAM, São Paulo.

1.5 – Generalidades sobre a Purificação de Tório por Extração com Solventes

Na produção de tório de alta pureza, por extração com solventes, distinguem-se dois tipos de processamento, em função da origem da matéria prima:

- a) O primeiro compreende o processamento de concentrados provenientes da industrialização de minérios de tório para a fabricação de elementos combustíveis para reatores nucleares.
- b) O segundo compreende o processamento dos elementos combustíveis à base de tório, visando a recuperação de ^{232}Th não convertido e ^{233}U produzido, descontaminados dos produtos de fissão e demais impurezas, para posterior reutilização na fabricação de elementos combustíveis. Esta fase é geralmente conhecida como reprocessamento de elementos combustíveis.

No caso de concentrados provenientes da industrialização da monazita, a linha de processamento, desde o concentrado bruto até o produto final, compreende, de modo geral, as seguintes fases:

- 1) Purificação de tório, feita em três estádios: a) solubilização do concentrado por meio de digestão com ácido nítrico; b) purificação da solução aquosa de nitratos por extração com solventes orgânicos; c) precipitação do oxalato de tório ou concentração do nitrato de tório por evaporação, cristalização ou coagulação.
- 2) Preparação do óxido de tório, que pode ser efetuada por desnitração do nitrato de tório ou pela calcinação do oxalato de tório.
- 3) Preparação de tório metálico, feita em três estádios: a) obtenção de um haleto de tório; b) redução com cálcio ou magnésio metálicos na presença de cloreto de zinco; c) dezincagem e lingotagem.

Apresenta-se na figura 1.2 um esquema das principais fases.

Como já se mencionou, este trabalho em escala de laboratório visou a obtenção de dados de interesse no estabelecimento do método de purificação de tório por extração com solventes orgânicos a partir do concentrado produzido pela USAM e o projeto dos equipamentos para a instalação de uma unidade piloto. Somente a primeira parte, isto é, os estudos de purificação de tório, portanto, foi objeto desta dissertação.

CAPÍTULO II

DISSOLUÇÃO DO CONCENTRADO DE TÓRIO

II.1 – Introdução

A dissolução do concentrado de tório com ácido nítrico constitui o primeiro estágio da purificação por solventes⁽⁴⁷⁾. Como este concentrado é obtido no decurso da industrialização das areias monazíticas brasileiras, está impurificado por elementos como as terras raras, urânio, silício, fósforo, titânio, ferro e outros em menor quantidade. Portanto, a solução resultante da dissolução deste material contém todos os elementos indicados na tabela I.1. Em suspensão, como material insolúvel em ácido

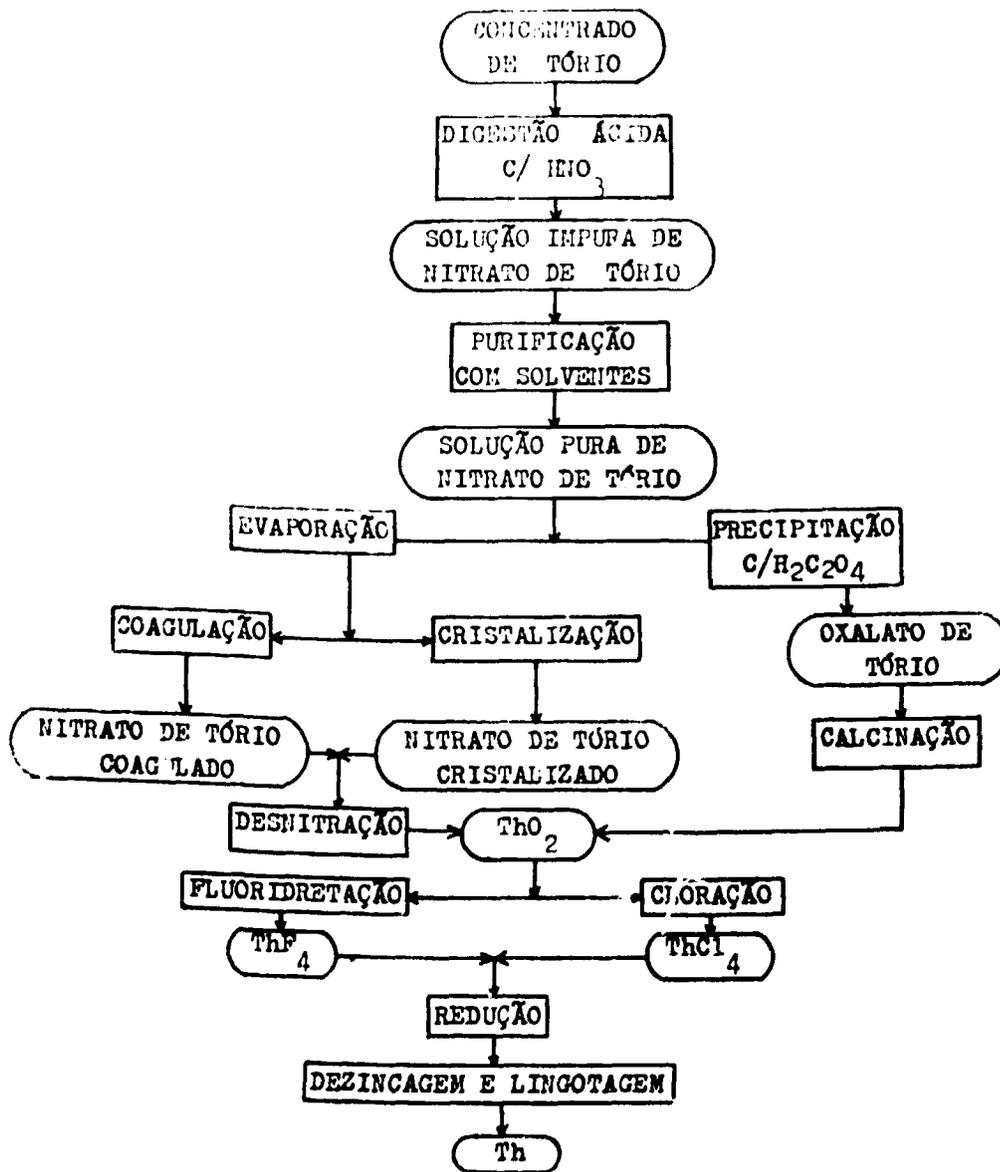


Figura 1.2 - Esquema Geral de Processamento de Tório.

nítrico, encontram-se resíduos de monazita e outros minerais não atacados e $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, este resultando da insolubilização de silício.

A extração do tório a partir desta solução de nitrato de tório pela mistura TBP/dilúente, pode ser feita diretamente⁽⁷⁶⁾ na suspensão ou após separação prévia do insolúvel^(6,30). Em ambos os casos, a solução deve ser preparada de maneira a excluir a formação de emulsões estáveis e, se possível, eliminar a formação de precipitados que dificultariam o processo de extração. A formação de emulsões durante a extração direta do produto da dissolução pode ser evitada pelo uso de carvão ativo⁽¹⁸⁾. O precipitado de fosfato de titânio que se forma no decorrer do processo de extração do nitrato de tório pode ser evitado pela retirada do titânio, para o que se aumenta a concentração final do ácido para 9 M em ácido nítrico livre. Nesta acidez o fosfato de titânio precipita-se imediatamente. O titânio precipitado pode ser eliminado por filtração e a acidez da solução de nitrato de tório de alimentação pode ser reajustada no valor desejado⁽²⁷⁾. Em técnicas de extração que fazem uso de baixa acidez, porém, não é aconselhável a aplicação deste método, devido ao gasto excessivo de reagentes químicos, principalmente ácido nítrico.

Obtém-se, de um modo geral, as soluções de alimentação nos métodos de purificação de tório por solventes, por meio da clarificação, por filtração, das soluções resultantes do ataque do concentrado com ácido nítrico concentrado^(6,27,48), a quente. A extração direta de suspensões sem filtração prévia é evitada em métodos contínuos, por causar entupimentos nas tubulações, válvulas, medidores de vazão e outros acessórios do contactador líquido-líquido utilizado. Os dados encontrados na literatura sobre a filtrabilidade de dissoluções nítricas de concentrados de tório são escassos.

Krumholz e colaboradores⁽⁴⁸⁾, no decurso do desenvolvimento da tecnologia de um método de purificação de tório, concluíram que os insolúveis resultantes da dissolução de hidróxidos de tório bruto em ácido nítrico podem ser separados por filtração, mantendo as seguintes condições de dissolução: a concentração inicial do ácido nítrico deve ser maior que 1000 g de HNO_3 /litro (15,87 M); o concentrado de tório deve ser adicionado sobre o ácido nítrico, lentamente; o excesso de ácido final deve ser no mínimo 1,5 M ou 30% de excesso sobre a quantidade mínima de ácido necessária para a dissolução; a mistura resultante deve ser digerida durante 3 horas a 80 – 90°C, mantendo-se o volume constante; antes da filtração, a mistura deve ser diluída para atingir um valor de 180 g de óxidos totais ($\text{ThO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$) por litro.

Bril e Camargo⁽¹⁴⁾, dando continuidade aos estudos iniciados por Krumholz e colaboradores, observaram que a filtrabilidade podia ser melhorada secando previamente o hidróxido de tório bruto, que tem um teor de umidade inicial de 47 – 52%, até perder no mínimo 80% da umidade original, introduzindo o hidróxido de tório seco e moído sobre o ácido nítrico de 700 a 1000 g por litro (HNO_3 11,1 a 15,87 M), digerindo a mistura a 90°C pelo menos durante 3 horas, mantendo a acidez livre entre 2 – 3 M e diluindo a suspensão resultante a 330 g de ($\text{ThO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$) por litro.

Em ambos os casos recomenda-se uma lavagem do insolúvel com ácido nítrico diluído (0,05 – 0,1 M), para eliminar o tório solúvel retido no resíduo.

Como o concentrado de tório utilizado por estes pesquisadores apresenta características de pureza diferentes do atual concentrado fornecido pela USAM, resolveu-se estudar as condições do ataque nítrico, que determinam a melhor filtrabilidade da suspensão obtida, constituindo portanto, parte da finalidade do presente estudo.

O principal responsável pela dificuldade de filtração é a sílica coloidal presente na mistura após o ataque ácido. Sabe-se que a digestão a altas temperaturas e elevada acidez favorece a coagulação do ácido silícico^(14,33,48). A acidez, o tempo e a temperatura da dissolução foram, por conseguinte, as principais variáveis estudadas neste trabalho.

11.2 – Parte Experimental

11.2.1 – Matéria Prima

Como já foi mencionado, o "oxicarbonato de tório", concentrado de tório fornecido pela USAM, constituiu a matéria prima utilizada neste estudo. Este material apresenta-se na forma de massa úmida quebradiça, de cor cinza. A composição do concentrado típico, mais recente, varia entre os seguintes limites:

ThO ₂	50 – 85%
H ₂ O	10 – 44%
(T.R.) ₂ O ₃	0,4 – 2%
TiO ₂	0,08 – 0,12%
SiO ₂	0,04 – 0,06%
Fe ₂ O ₃	0,02 – 0,03%
P ₂ O ₅	até 0,06%
SO ₄ ²⁻	até 0,21%
U	0,0005 – 0,0020%

11.2.2 – Reagentes Usados nas Dissoluções

Nas dissoluções do concentrado de tório, foram utilizados: ácido nítrico técnico 11 – 12 M, fabricado pela Petrobrás; ácido nítrico técnico 14 – 15 M, fornecido pela Carlo Erba; Celite nº 545, fornecido pela Tennant Química; goma arábica, fabricada pela Goyana; e água desionizada, obtida nas instalações da CEQ-IEA.

11.2.3 – Procedimento Experimental

As dissoluções foram feitas em um copo de 600 ml, com tampa, provido de agitação mecânica e termômetro. Durante o ataque ácido mantém-se o copo imerso em banho de óleo à temperatura constante.

Usaram-se em cada experimento 100 g de concentrado, adicionando-o ao ácido nítrico, sob agitação contínua, mantendo-se constantes a temperatura, a velocidade de agitação e o volume durante a digestão. Manteve-se o volume constante por adição periódica de água aquecida à mesma temperatura. Fizeram-se as filtrações à temperatura ambiente em um funil de büchner de 11 cm de diâmetro, a vácuo constante de 510 ± 5 mm Hg. Despejava-se o conteúdo do copo de uma vez no funil, e iniciava-se a sucção imediatamente, marcando-se o tempo de filtração a partir deste momento. Utilizou-se papel de filtro faixa branca, da Schleicher & Schüll, como meio filtrante.

11.2.4 – Determinações Analíticas

Os Laboratórios Analíticos CEQ-IEA incumbiram-se da realização das análises.

Fizeram-se as determinações do teor de ThO₂ nos concentrados e nas soluções de nitrato de tório pelo método volumétrico de titulação com EDTA⁽²⁰⁾. Fizeram-se as determinações de

acidez livre nas soluções nítricas de tório pelo método potenciométrico desenvolvido por Shepherd e Rein⁽¹⁷²⁾. Fizeram-se as determinações de umidade por secagem das amostras em estufa, a 110°C, até massa constante.

II.3 – Resultados Experimentais da Dissolução e Comentários

II.3.1 – Experimentos Preliminares de Dissolução

Fizeram-se os experimentos preliminares de dissolução, objetivando uma padronização e o estabelecimento da faixa útil de estudo de cada variável experimental, de acordo com o descrito no item II.2.3. Estudou-se cada uma das variáveis experimentais separadamente, mantendo-se, constantes as demais condições de operação, baseando-se, inicialmente, nos trabalhos anteriores de Krumholz⁽⁴⁸⁾ e Brill⁽¹⁴⁾.

Além da acidez, do tempo e da temperatura de adição do concentrado ao ácido e durante a digestão, que são as principais variáveis do método, estudou-se inicialmente o efeito de outros fatores nas fases de dissolução e filtração que poderiam afetar esta última. Estudaram-se os seguintes fatores: solubilização do tório e consumo de ácido nítrico na dissolução, lavagem do resíduo, ordem de adição dos reagentes, secagem e/ou calcinação prévia do concentrado, e uso de auxiliares de filtração.

II.3.2 – Consumo de Ácido Nítrico na Dissolução

Em uma série de experimentos determinou-se a quantidade mínima de ácido necessário para dissolver 100 g de concentrado com teor de 84,55% de ThO₂. Fez-se esta determinação por meio de adição do concentrado a quantidades diferentes de ácido, digerindo a mistura durante 3 horas, a 90°C, mantendo-se o volume constante em 300 ml com adição periódica de água. Em seguida determinava-se a acidez livre das soluções obtidas. Como se pode ver pela tabela II.1, o consumo de ácido foi de 1,05 ± 0,02 g HNO₃/g ThO₂.

Tabela II.1

Consumo de HNO₃ nas Dissoluções.
Concentrado: 100 g. Teor de ThO₂: 84,55%.
Tempo de Adição: 1 h. Tempo de Digestão: 3 h.
Temperatura Durante Adição-Digestão: 90°C.
Volume Final da Mistura: 300 ml

HNO ₃ 15,57 M		Acidez livre final		Consumo
(ml)	(g)	(M)	(g)	(gHNO ₃ /gThO ₂)
173	171,7	4,33	81,8	1,06
164	162,7	3,88	73,3	1,06
145	143,8	2,96	56,8	1,05
136	134,0	2,44	46,1	1,04
93	92,3	0,24	4,5	1,04
90	89,3	0,10	1,9	1,03

11.3.3 -- Lavagem do Resíduo

Pode-se remover algum tório solúvel retido no resíduo após a filtração por lavagens sucessivas com HNO_3 0,1 M. Notou-se, nas lavagens sucessivas com 20 ml de ácido cada, que os primeiros 40 ml contém quase a totalidade do tório, e as seguintes somente traços. Observou-se uma velocidade de lavagem de 2 a 3 vezes menor que a velocidade de filtração das suspensões.

11.3.4 -- Solubilização de Tório

Para determinar a solubilização do tório analisou-se o resíduo lavado atacando-o duas vezes com ácido nítrico concentrado e determinando-se a quantidade de tório ainda dissolvido desta forma. Uma quantidade correspondente a 0,04% do tório inicial era retida no resíduo. Conclui-se, portanto, que o rendimento da dissolução de tório atinge 99,96%.

11.3.5 -- Ordem de Adição dos Reagentes na Dissolução

Sendo a sílica o principal responsável pela dificuldade de filtração e levando-se em conta que a digestão a altas temperaturas e elevada acidez coagula e insolubiliza o ácido silícico, a ordem de adição dos reagentes adotada foi a de introduzir o concentrado sobre o ácido nítrico concentrado. Experimentos preliminares de dissolução adicionando-se o ácido nítrico ao concentrado resultaram em suspensões de difícil filtração.

11.3.6 -- Calcinação Prévia do Concentrado

A secagem do concentrado úmido seguida de calcinação prévia, a temperaturas moderadas (400 a 450°C) antes da dissolução, leva a dois resultados favoráveis: 1) elimina a matéria orgânica presente nos concentrados. Evita-se, assim, a formação de gases nitrosos produzidos pela oxidação de matéria orgânica pelo ácido nítrico, os quais têm ação corrosiva sobre os materiais utilizados na construção do vaso do reator; 2) evita a diluição do ácido pela água originalmente contida no concentrado⁽¹⁴⁾. Apresenta, porém, a desvantagem de introduzir duas operações a mais no método: calcinação e moagem do material calcinado.

Contudo, em todos os experimentos realizados neste estudo, com o material na sua forma original, isto é, sem calcinação prévia, não se observou a formação de gases nitrosos. Isto indica que a calcinação da matéria prima pode ser evitada.

11.3.7 -- Secagem Prévia do Concentrado

Com o objetivo de evitar a diluição do ácido pela água contida no concentrado, em proporções elevadas (quase 50% em massa) e observar o efeito da secagem prévia na velocidade de filtração, realizou-se uma série de experimentos usando-se um concentrado de teor de umidade inicial de 24,66%, reduzida, por secagem a 110°C, a 5%. Realizaram-se os experimentos nas condições descritas no item 11.2.3, calculando os excessos de ácido nítrico sobre o valor médio obtido no item 11.3.2 (1,05 g HNO_3 /g ThO_2). Os resultados estão na tabela 11.2.

No decorrer dos experimentos observou-se que a solubilização do concentrado seco e moído até passar na peneira de 32 mesh (0,5 mm), é mais lento que o ataque do concentrado na sua forma original. Pelos resultados experimentais observa-se que para excessos ácidos entre 2 - 21% e entre 64 - 88%, os tempos de filtração são satisfatórios. Observa-se, porém, que os filtrados obtidos com excessos de ácido entre 2 - 21% são turvos. Os resultados considerados bons são os de alta acidez (54 a 88% excesso).

Conclui-se portanto, que a secagem do concentrado acarreta grandes gastos de ácido nítrico, além de implicar em mais duas operações, onerando o método.

Tabela II.2

Dissolução do Concentrado Seco
 Concentrado: 100g. Teor de ThO_2 : 84,55%.
 Umidade Residual: 5%. Ácido nítrico: 15,75M.
 Tempo de Adição: 2h. Tempo de Digestão: 1h.
 Temperatura Durante Adição-Digestão: 90°C.
 Volume Final da Mistura: 300 ml

HNO_3		Tempo de filtração (min.)	Filtrado (aspecto)
excesso (%)	(g/g ThO_2)		
2	1,07	0,8	turvo
5	1,10	0,9	turvo
10	1,16	0,8	turvo
21	1,27	1,9	turvo
32	1,39	60,0	límpido
43	1,50	30,0	límpido
54	1,62	7,5	límpido
64	1,72	3,8	límpido
75	1,84	2,7	límpido
86	1,95	3,3	límpido

II.3.8 – Adição de Auxiliares de Filtração

A adição de cola durante a digestão da suspensão é utilizada industrialmente na USAM, para auxiliar a coagulação da sílica coloidal originada durante a dissolução ácida e melhorar a filtrabilidade das suspensões obtidas. Adiciona-se a cola como solução aquosa (10% massa/volume) durante a digestão ácida, em pequenas proporções (~ 3% volume solução cola/volume suspensão) a qual permite a separação da sílica por decantação e filtração do sobrenadante^(*).

Faz-se, habitualmente, adição de celite (terras infusórias) no final da digestão, aproximadamente 2% em massa/concentrado, na fase de solubilização do concentrado de urânio (diuranato de sódio DUS), com ácido nítrico concentrado, na purificação de urânio atualmente em uso na CEQ⁽²⁾. Celite é um auxiliar de filtração e facilita a separação das suspensões e lavagem do resíduo.

Para investigar a influência destes aditivos na filtrabilidade das suspensões obtidas do concentrado de tório, fez-se uma série de experimentos, nas seguintes condições: excesso de ácido: 30%, temperatura 90°C, tempo de adição do concentrado 1h e tempo de digestão 1h.

Observou-se que as filtrações imediatas das suspensões contendo cola eram lentas. Notou-se, porém, que a sílica decanta completamente, quando se deixava a suspensão em repouso durante aproximadamente 10 horas.

(*) FREITAS, C. O., comunicação pessoal.

A adição de celite à suspensão não apresentou alterações visíveis na velocidade de filtração, provavelmente devido à baixa altura do resíduo no filtro (2 mm). A adição de celite deve alterar a velocidade de filtração das suspensões e lavagem dos resíduos, quando estes são consideravelmente maiores, que não é a situação presente.

11.3.9 – Efeito da Temperatura Durante a Adição e Digestão na Velocidade de Filtração

Fez-se a leitura conjunta das temperaturas de adição do concentrado de tório ao ácido e durante a digestão, para uma determinada faixa de variação, já que ambas as fases são executadas em seqüência na mesma operação. Observou-se nos experimentos preliminares de dissolução que a adição do concentrado sobre o ácido, à temperatura ambiente, resultava na formação de espumas estáveis, que aumentava de volume à medida que se adicionava mais concentrado, chegando às vezes a transbordar do vaso em que era feita a reação. Este modo operatório, além de apresentar o inconveniente de formação de espumas estáveis, requeria tempos maiores de digestão que a adição do concentrado ao ácido quente, para a obtenção de suspensões facilmente filtráveis. Como adições do concentrado ao ácido quente formavam espumas que desapareciam rapidamente no final da adição, e os tempos de digestão eram menores, resolveu-se estudar o efeito da temperatura. Manteve-se a temperatura constante durante a adição do concentrado ao ácido e durante a digestão. Os resultados estão na tabela 11.3.

Tabela 11.3

Efeito da Temperatura de Adição-Digestão na Velocidade de Filtração.

Concentrado úmido: 100 g. Ácido Nítrico: 12 M.

Excesso de Ácido: 30%. Tempo de Adição: 3 h.

Tempo de Digestão: 1 h.

Volume Final da Solução: 200 ml

Temperatura (°C)	Tempo de Filtração (minutos)
50	80
60	40
70	20
80	10
90	5

Nota-se pelos resultados que quanto mais elevada a temperatura, melhor é a filtração. Observou-se, porém, que para temperaturas acima de 90°C, a perda de ácido nítrico por evaporação se torna crítica. Como em temperaturas a partir de 90°C obtém-se suspensões de boa filtração, escolheu-se este valor para estudar as outras variáveis da dissolução.

11.3.10 – Efeito do Excesso de Ácido Nítrico na Velocidade de Filtração

Numa série de experimentos variaram-se as quantidades de ácido nítrico usadas para a dissolução do concentrado, de 10 a 40% de excesso (em massa) sobre o consumo médio estabelecido no item 11.3.2, mantendo-se constantes os tempos de adição e digestão, a temperatura, o volume após a adição e a concentração inicial do ácido. Apresentam-se os resultados na tabela 11.4.

Tabela II.4

Efeito do Excesso de Ácido Nítrico na Velocidade de Filtração.

Concentrado Úmido: 100 g.
 Temperatura de Adição e Digestão: 90°C.
 Concentração Inicial do Ácido Nítrico: 15 M.
 Temperatura de Filtração: Ambiente.
 Tempo de Adição do Concentrado: 2 h.
 Tempo de Digestão do Concentrado: 1 h.
 Volume Final da Mistura: 200 ml

Excesso	HNO ₃		Tempo de Filtração (minutos)		
	(%)	(g/gThO ₂)	Experimentos a	b	média
	10	1,16	15,8	18,6	17,2
	20	1,26	5,3	7,8	6,6
	25	1,31	5,6	6,4	6,0
	30	1,36	5,2	6,7	6,0
	35	1,42	8,3	9,3	8,8
	40	1,47	13,5	14,7	14,1

Pela tabela, verifica-se que os melhores resultados estão entre 20 a 30% de excesso, isto é, entre 1,26 a 1,36 g de HNO₃ / g de ThO₂.

II.3.11 – Efeitos do Tempo de Adição e Digestão do Concentrado na Velocidade de Filtração

Fez-se o estudo conjunto dos efeitos dos tempos de adição do concentrado ao ácido e do tempo de digestão da suspensão, considerando-se que estas fases são também executadas em seqüência numa mesma operação, mantendo-se constantes as outras variáveis do sistema. Manteve-se o volume constante nas fases de digestão e o volume final da suspensão. Os resultados estão na tabela II.5.

Pelo exame da tabela, verifica-se que o tempo de introdução do concentrado constitui uma das variáveis mais importantes da dissolução. Este fato está de acordo com os estudos feitos por Krumholz e colaboradores⁽⁴⁸⁾. No intervalo de tempo considerado, à medida que se aumentava o tempo de adição, menor era o tempo de filtração. Observa-se, também, que o tempo de digestão, no intervalo estudado, tem pouca influência sobre o tempo de filtração. Obtém-se boas filtrações usando-se 3 horas para a adição do concentrado e 1 hora para a digestão ácida, num total de 4 horas de operação.

II.3.12 – Efeito da Concentração Inicial de Ácido Nítrico na Velocidade de Filtração

Realizaram-se experimentos, mantendo-se constantes o excesso de ácido nítrico e as demais variáveis de dissolução, variando-se somente a concentração inicial do ácido, completando o volume a 195 ml após a digestão. A tabela II.6 mostra os resultados obtidos.

Pelos resultados obtidos, observe-se que existe uma faixa de concentrações de ácido na qual os tempos de filtração são menores. Esta faixa está compreendida entre 12 e 14 M HNO₃.

Tabela II.5

Efeitos dos Tempos de Adição e Digestão do Concentrado na Velocidade de Filtração

Concentrado Úmido: 100 g.

Excesso de Ácido Nítrico: 30% (gHNO₃/gThO₂).

Temperatura: 90°C.

Concentração Inicial do Ácido: 15 M.

Temperatura de Filtração: Ambiente.

Volume Final da Suspensão: 200 ml

		Tempo de			
Adição (hora)	Digestão (hora)	filtração			
		(minutos) Experimentos			
		a	b	c	média
1	1	7,1	9,3	9,4	8,6
1	2	5,5	8,0	11,7	8,4
1	3	6,9	8,9	10,6	8,8
2	1	4,2	7,5	8,2	6,6
2	2	4,5	7,1	8,1	6,6
2	3	3,8	4,2	4,5	4,2
3	1	3,1	3,2	5,3	3,9
3	2	3,0	3,2	3,5	3,2

Tabela II.6

Efeito da Concentração Inicial do Ácido Nítrico na Velocidade de Filtração.

Concentrado Úmido: 100 g.

Excesso de Ácido: 30% (1,36 g HNO₃/g ThO₂).

Temperatura de Adição e Digestão: 90°C.

Volume Final da Mistura: 195 ml.

Tempo de Adição: 3 h.

Tempo de Digestão: 1 h

Concentração inicial do HNO ₃		Tempo de filtração (minutos)			
(M)	Volume (ml)	a	b	c	média
10	131	8,7	9,2	10,0	9,3
11	119	5,5	6,1	7,4	6,3
12	109	3,5	4,7	4,8	4,3
13	101	3,3	4,5	4,8	4,1
14	94	4,9	5,1	5,0	5,0
15	88	6,0	6,0	7,0	6,3

11.3.13 – Efeito da Concentração de Nitrato de Tório na Velocidade de Filtração

Com a finalidade de observar o efeito da presença do próprio tório na filtração, efetuaram-se filtrações de soluções resultantes de vários experimentos (clarificadas por filtração), variando a concentração de tório. Os resultados estão na tabela 11.7.

Tabela 11.7

Efeito da Concentração de Nitrato de Tório na Velocidade de Filtração.
Temperatura de Filtração: Ambiente. Soluções: Obtidas por Diluições
de Soluções Duplamente Pré-Filtradas, sem sólidos em Suspensão

Nitrato de Tório (gThO ₂ /l)	Velocidade de Filtração (ml/min.)
38,7	330
116,1	250
193,5	170
309,6	80
329,0	62
348,3	60
367,7	55
387,0	60

Verifica-se que a velocidade de filtração é inversamente proporcional à concentração até a proximidade de 350 g/l em ThO₂. A partir dessa concentração, a velocidade se mantém quase constante. Sendo a obtenção de soluções as mais concentradas possíveis um dos objetivos a serem atingidos, para diminuir o volume de soluções nas fases posteriores de purificação, não se pode fazer uso do efeito favorável da diluição na velocidade de filtração, pois na faixa das soluções mais concentradas, a diluição não apresenta vantagens significativas. Em conclusão, optou-se por dissoluções que fornecessem filtrados de aproximadamente 350 g ThO₂ / l.

11.3.14 – Comparação das Condições de Solubilização

Fizeram-se experimentos de dissolução e filtração de um quilo de concentrado de tório nas condições estabelecidas por Krumholz⁽⁴⁸⁾ e Brill⁽¹⁴⁾, no estudo da filtrabilidade do produto de dissolução de hidróxido de tório bruto em ácido nítrico, e nas condições estabelecidas nesta dissertação.

Nas condições estabelecidas por Krumholz e colaboradores, observaram-se tempos de filtração da ordem de 1 hora e nas de Brill, maiores que 3 horas. Nas condições estabelecidas neste estudo os tempos de filtração foram da ordem de 15 ± 3 minutos. Obtiveram-se filtrados límpidos em todos os casos. Conclui-se, portanto, que as condições estabelecidas por aqueles pesquisadores não são válidas para o concentrado produzido no momento pela USAM, cujas características são diferentes do concentrado usado anteriormente.

II.4 -- Conclusões sobre a Dissolução do Concentrado de Tório

O estudo das condições de dissolução do concentrado de tório fornecido pela Usina Santo Amaro, USAM, como ácido nítrico, na velocidade de filtração, mostrou que sob as condições aqui determinadas experimentalmente em escala de laboratório, o tório solubilizado pode ser separado satisfatoriamente do insolúvel, por filtração, mantendo-se as seguintes condições:

- a) A concentração inicial do ácido nítrico deve estar em torno de 13 ± 1 M.
- b) A temperatura durante a adição do concentrado e a digestão da suspensão deve ser mantida em torno de $90 \pm 3^\circ\text{C}$.
- c) A adição do concentrado sobre o ácido nítrico deve ser feita lentamente, pelo menos durante 3 horas, finda a qual dilue-se a suspensão até atingir mais ou menos 350 g de ThO_2 por litro e continua-se a digestão da suspensão durante 1 hora.
- d) O excesso de ácido nítrico deve ser da ordem de $25 \pm 5\%$ sobre o mínimo de ácido necessário para a dissolução, isto é, $1,30 \pm 0,05$ g de HNO_3 /g de ThO_2 , para o concentrado estudado.
- e) Lavar o resíduo da dissolução de 100 g de concentrado com 40 ml de ácido nítrico 0,1 M, elimina-se quase a totalidade do tório solúvel retido.
- f) Estas condições optimizadas são válidas para o concentrado de tório fornecido atualmente pela USAM, cujas características estão na tabela I.1. Dissolve-se o concentrado úmido.

CAPÍTULO III

PURIFICAÇÃO DE TÓRIO POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

III.1 – Introdução

Os métodos atuais de purificação de tório em escala industrial, para fins nucleares, são todos baseados na extração com solventes. Porém, acham-se em estudo vários métodos que fazem uso de resinas trocadores de íons^(27,41).

A importância da extração líquido-líquido está no mérito de se realizarem operações contínuas de estádios múltiplos, sem o consumo crescente de calor ou de reagentes. Isto fez com que a operação unitária de extração por solventes seja particularmente útil nos casos em que uma purificação extrema é necessária, ou quando os elementos a serem separados possuem muita semelhança nas suas propriedades químicas, de tal modo que, uma simples precipitação ou cristalização não daria o grau suficiente de separação das impurezas⁽⁸⁾.

Troca iônica é outro método que permite as operações de estádios múltiplos. Geralmente a extração por solventes é preferida onde são separadas grandes quantidades do elemento e a troca iônica é usualmente preferida para pequenas quantidades ou baixas concentrações, ou para separar os metais alcalinos ou alcalino-terrosos, onde a extração por solventes não é geralmente aplicável⁽⁸⁾.

A principal vantagem da purificação por extração com solventes reside na sua flexibilidade, que permite atingir a pureza exigida para um determinado elemento, a partir de materiais de

características de composição química extremamente variadas, contaminantes, por exemplo), pela introdução de pequenas modificações nas condições do método. Permite, além disso, a recuperação quase quantitativa do elemento, com poucos resíduos para reciclar ou a sofrerem purificações posteriores⁽⁶⁾. Especialmente no tratamento de elementos de interesse nuclear, como urânio, tório e plutônio, esta é uma vantagem considerável.

Um grande número de solventes pode ser usado na purificação de tório, porém, somente alguns foram ensaiados. Templeton e Hall⁽⁷⁷⁾ determinaram a solubilidade do nitrato de tório em 65 solventes orgânicos, a 25°C, e concluíram que certas cetonas e álcoois separam o nitrato de tório dos nitratos de cálcio, alcalinos, zircônio e terras raras. Yaffe⁽⁸⁴⁾ determinou a solubilidade dos nitratos hidratados de urânio e de tório em vários éteres, álcoois, ésteres, cetonas, compostos nitrados e outros solventes. Em todos os casos, o sal de urânio foi, geralmente, muito mais solúvel que o correspondente sal de tório.

III.1.1 – Uso de TBP como Agente Extrator para U e Th

Na falta de qualquer vantagem específica dos outros agentes orgânicos extratores sobre o fosfato de n-tributila (TBP), escolheu-se este⁽⁵⁸⁾ para a extração generalizada do urânio e do tório. TBP é hoje um extratante universalmente usado no ciclo do combustível nuclear.

As razões da escolha deste solvente para o tório são as mesmas que no caso do processamento do urânio. Isto é, alta capacidade de extração, pode-se usar equipamentos construídos em aço inoxidável, de baixo custo e fácil aquisição. O TBP é muito estável em altas concentrações de ácido nítrico, de forma que os agentes coadjuvantes voláteis de extração, como o ácido nítrico, separáveis por destilação, podem ser utilizados. O TBP não diluído é um líquido muito viscoso e para o seu uso em extração líquido-líquido deve ser convenientemente diluído com um solvente orgânico apropriado. Este diluente deve ser idealmente inerte, o que na prática é quase impossível.

O TBP tem sido usado como solvente extrator para a purificação de tório, para fins nucleares, desde 1948⁽⁷⁸⁾. É ainda o solvente mais divulgado, mesmo na tecnologia de reprocessamento de elementos combustíveis irradiados.⁽¹⁰⁾ Porém, um importante esforço está sendo dedicado à procura de solventes ainda melhores^(44,66). O estudo dos efeitos sinérgicos⁽⁷⁴⁾ e dos efeitos específicos dos diluentes⁽⁷³⁾, devem também contribuir para melhorar os métodos de extração líquido-líquido.

O uso industrial do TBP foi sistematicamente estudado nos Estados Unidos⁽²⁷⁾, Inglaterra⁽⁴¹⁾ e França⁽¹¹⁾. Na Índia⁽³⁰⁾ e Brasil⁽¹⁹⁾ vem sendo estudado, em pequena escala, para a purificação de urânio e tório.

A tecnologia de purificação do tório por solventes orgânicos a partir de concentrados mais ou menos ricos, produzidos das areias monazíticas, foi principalmente estabelecido nos Estados Unidos, pelos grupos de pesquisadores do Ames Laboratory Iowa State College^(12,31,67,75,81,82), do Batelle Memorial Institute^(22,24,28,29), do Oak Ridge National Laboratory operado pela Carbide and Carbon Chemical Company^(35,36,59), e da National Lead Company of Ohio⁽²⁷⁾. A monografia de autoria de Cuthbert, da National Lead Company⁽²⁷⁾, apresenta um excelente retrospecto dos métodos usados nos Estados Unidos. Os estudos realizados, porém, não passaram do estágio de usina piloto, porque a Comissão de Energia Atômica Americana (AEC) cancelou o programa de produção de tório puro em larga escala, antes que o método pudesse ser utilizado. Mais recentemente, Kispert e colaboradores⁽⁴⁴⁾, relataram a produção de 18000 libras de tório de alta pureza, por extração com solventes, em escala de 2,65 toneladas por dia.

O método estudado nos Estados Unidos, provavelmente de mais fácil aplicação na prática, quando comparado com outros métodos⁽²¹⁾, extrai simultaneamente o urânio e o tório. Estes são depois separados por reversão seletiva do tório, e algum urânio que possa ter acompanhado o tório é novamente extraído com solvente fresco. Para completar a descontaminação de urânio, o tório é

precipitado como oxalato. Outra alternativa estudada parte de um concentrado de tório obtido via precipitação do oxalato, de maneira que o seu conteúdo em urânio, ao iniciar-se a purificação com solventes, já é bastante reduzido. A maioria dos processos descritos na literatura usa o ácido nítrico, como coadjuvante ou auxiliar de extração em concentrações que variam entre 2 a 4 M. A diluição do TBP varia de 30 a 80% em volume, dependendo do material de partida⁽²⁷⁾. Usou-se uma concentração de 30% em volume na purificação de nitrato de tório "Mantle Grade TNT", um sal com pequeno teor de impurezas destinado à fabricação de camisas incandescentes^(22,28,29). Usou-se uma concentração de 50% em volume para a extração de soluções de nitrato de tório provenientes do tratamento alcalino da monazita⁽²⁴⁾. Usou-se uma concentração de 80% em volume para soluções de nitrato de tório com alto teor de fosfatos e sulfatos, provenientes da abertura ácida da monazita⁽⁸²⁾.

Segundo Jamrack⁽⁴¹⁾, o método seguido na Inglaterra, inicia-se com soluções nítricas contendo aproximadamente 200 g Th/l, 4 M em acidez livre, uma concentração de terras raras aproximadamente igual à do tório e pequenas quantidades de ferro, urânio e fosfatos. Adiciona-se o ferro a essa solução para formar um complexo solúvel com o fosfato; o cério presente é reduzido com peróxido de hidrogênio. No primeiro ciclo o urânio é extraído com TBP 5% em volume, diluído com xileno. Separa-se o tório das terras raras e outras impurezas no segundo ciclo, por extração com TBP a 40% (em volume)-xileno. Cada ciclo compõe-se de 5 estádios de extração, de 5 a 6 estádios de lavagem e 5 estádios de reversão, num total de 31 estádios. Usam-se como soluções de lavagem HNO_3 1 M e 2 M, respectivamente, e HNO_3 0,02 M como solução para a reversão do urânio e do tório. Dependendo das características requeridas, obtém-se o produto final por desnitração ou por precipitação com ácido oxálico ou com hidróxido de amônio ou NH_3 . Estudou-se este método na Índia, utilizando-se querosene como diluente no lugar do xileno. Evitou-se a formação da chamada terceira fase mantendo-se a concentração de tório abaixo de 80 g ThO_2 /l na fase orgânica.

O método francês, que parte de uranotorianita, particularmente rica em tório e urânio, desenvolveu-se independentemente, sem acesso aos programas estabelecidos por americanos e ingleses, e constitui uma notável exceção^(11,18,21,45).

Este método consiste essencialmente na dissolução do minério com ácido nítrico, purificação por extração com solventes e separação urânio-tório por precipitação do oxalato de tório. A lixívia do minério é 5 M em ácido nítrico livre e clarificada por filtração. Reduz-se a acidez inicial desta solução por adição de carbonato de sódio sólido, até HNO_3 1,5 – 1,8 M. Esta solução contém, aproximadamente, 250 g ThO_2 /l e quantidade variável de urânio. Faz-se a extração com TBP 33% (em volume)-querosene. Lava-se o extrato orgânico com solução HNO_3 1M – NaNO_3 2 M. Faz-se a reversão com ácido nítrico muito diluído, mantendo-se as seguintes relações volumétricas (orgânico/aquoso): 4, 10 e 1, respectivamente. Para a obtenção do produto final precipita-se o oxalato de tório, que é convertido em hidróxido, e dissolvido com ácido nítrico concentrado. Cristaliza-se o nitrato de tório num sistema contínuo, do tipo Krystal Oslo⁽⁶⁴⁾.

O método elaborado no Brasil, por Krumholz e Brill⁽¹⁸⁾, difere em vários aspectos da prática corrente⁽²⁷⁾. Extraem-se o tório e o urânio com TBP 46% (em volume)-varsol, em 4 estádios, adicionando-se 0,2 a 0,5 g de carvão ativado por litro de fase orgânica, para prevenir a formação eventual de emulsões. Parte-se de uma solução aquosa de baixa acidez (0,8 M HNO_3 + 2,2 M (NH_4NO_3 + NaNO_3)), contendo 100 a 150 g de sólidos/litro, em suspensão, sem filtração prévia. Filtra-se o extrato orgânico, o qual é submetido à lavagem em três estádios, numa relação de volumes (aquoso/orgânico) igual a 0,1, usando-se uma solução 2,2 M NaNO_3 + 0,8 M HNO_3 . Submete-se o extrato orgânico lavado, com a finalidade de separar o urânio do tório, a uma precipitação exclusiva de sulfato de tório, com H_2SO_4 2 M, em duas fases, ficando o urânio retido na fase orgânica. Transforma-se o sulfato de tório cristalizado em carbonato básico, para descontaminar o tório do enxofre, tratando-se a suspensão aquosa de sulfato de tório com uma solução $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,75 M + NH_4OH 1,5 M. Lava-se o precipitado exaustivamente. Obtém-se um carbonato básico de tório contendo 30 a 35% Th e 100 a 150 ppm de sulfato. Faz-se a descontaminação final do sulfato por oxidação a 900, 1100 e 1250°C, obtendo 75, 25 e 10 ppm de sulfato, respectivamente.

Este método apresenta as desvantagens inerentes às operações descontínuas. O alto teor inicial e final de sólidos impossibilita a utilização de contactadores contínuos convencionais, como os misturadores-decantadores e as colunas pulsadas nas fases de extração e precipitação extrativa. Apresenta além disso, outros problemas, como a formação de crostas de sulfato de tório nas paredes do reator. Ainda não se encontrou uma solução satisfatória para este problema.

Pela comparação dos métodos de purificação de nitrato de tório por extração com solvente descritos, provavelmente o método elaborado nos Estados Unidos, com substituição parcial do ácido nítrico por nitrato de sódio na extração e na lavagem, e reversão seletiva de tório com água desionizada, parece mais fácil e econômico. Evita-se a adição de sulfato no final da purificação. O sulfato é um contaminante prejudicial nas fases posteriores de fabricação dos elementos combustíveis. Além disso, não necessita de uma instalação onerosa de recuperação de ácido nítrico com as desvantagens inerentes dos processos americanos e inglês. O baixo teor de ácido nítrico utilizado torna anti-econômico a sua recuperação pelos métodos disponíveis⁽³⁷⁾.

Nesta dissertação recuperam-se os elementos ainda presentes na fase aquosa após a extração (resíduo) por precipitação com NaOH (Th, T.R. e Fe são precipitados). Recupera-se ^{228}Ra no filtrado dos hidróxidos, retendo-o por coprecipitação com sulfato de bário. Dispõe-se o filtrado desta operação no esgoto comum.

III.2 – Considerações sobre a Purificação de Nitrato de Tório por Extração com TBP

A seguir, far-se-á uma descrição sucinta dos principais fatores que afetam a purificação de tório por extração de seu nitrato com TBP.

III.2.1 – Diluente

Como agente extrator de nitrato de tório usa-se TBP diluído com um solvente orgânico inerte, geralmente uma fração de hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos, derivados do petróleo. As misturas nitrato de tório com TBP-diluentes alifáticos têm a propriedade particular de separarem-se perto da concentração de saturação, em duas fases orgânicas, sendo u'a mais rica em TBP e nitrato de tório que a outra. Este fenômeno é conhecido como "terceira fase", porque resultam duas fases orgânicas na presença da fase aquosa. Os diluentes alifáticos como o querosene purificado, além disso, solubilizam de 1,5 a 2,5 vezes mais as terras raras que os diluentes aromáticos⁽¹⁹⁾. Os lantanídeos são as impurezas que mais preocupam no caso do tório. Os diluentes alifáticos, porém, são mais estáveis em ácido nítrico, presente em sistemas extrativos de tório, que os diluentes aromáticos. O aparecimento da segunda fase orgânica depende da natureza do diluente e do extratante, da composição do diluente e da temperatura⁽²⁷⁾. A formação da segunda fase orgânica pode ser evitada pela substituição parcial ou total do diluente alifático por um diluente aromático, ou mantendo-se o teor de nitrato de tório na fase orgânica um pouco abaixo da concentração de saturação, ou ainda escolhendo-se convenientemente um agente coadjuvante de extração^(21,44).

III.2.2 – Concentração do TBP no Diluente

A concentração de TBP influe na capacidade de dissolução de tório na mistura orgânica e no coeficiente de distribuição do nitrato de tório. Estes dois fatores levariam ao uso de altas concentrações de TBP. O aumento de concentração de TBP, porém, tende a diminuir os fatores de descontaminação das impurezas, principalmente dos nitratos de terras raras, que são as principais impurezas que acompanham o tório, além de aumentar a viscosidade e a densidade das soluções orgânicas, favorecendo a formação de emulsões estáveis. Geralmente, na prática, usam-se misturas que contêm de 30 a 50% (volume) TBP^(26,27,49).

III.2.3 Efeitos dos Agentes Coadjuvantes na Extração de Nitrato de Tório

Na fase orgânica, além da concentração do TBP, a concentração do próprio nitrato de tório influe sobre os seus coeficientes de distribuição. Esta influência é de natureza complexa, devido ao fato de que o nitrato de tório está presente na solução orgânica na forma de um complexo $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{TBP}$, onde n varia de 2 a 3⁽⁵⁶⁾. Nestas circunstâncias, a distribuição do nitrato de tório entre as duas fases envolve um equilíbrio químico, do qual resulta que o coeficiente de distribuição para o tório, K^{Th} , é função dos seguintes fatores^(16,56,58):

$$K^{\text{Th}} = (\text{NO}_3)^4 \cdot (\text{TBP})^n \cdot f_o \cdot G$$

isto é, da concentração do íon nitrato da fase aquosa, da concentração do TBP livre na fase orgânica, da fração não complexada de tório na fase aquosa, f_o , e ainda um fator G , envolvendo coeficientes de atividade das diversas espécies presentes. Uma previsão quantitativa da dependência do coeficiente de distribuição de tório com a concentração do íon nitrato e do TBP livre, é bastante difícil, devido a falta de conhecimentos exatos sobre os valores dos coeficientes de atividade das diversas espécies presentes. De um modo qualitativo, porém, conclui-se que na ausência de outros nitratos, o coeficiente de distribuição do tório aumentará com um aumento da concentração de nitrato de tório em ambas as fases. O aumento da concentração de tório na fase orgânica, porém, diminuirá a concentração de TBP livre, e a partir de um certo valor da concentração de nitrato de tório na fase orgânica, o coeficiente de distribuição do tório após o aumento inicial, passará por um máximo, para depois diminuir com o aumento da concentração de nitrato de tório na fase orgânica. Conclui-se ainda que a presença de outros nitratos na fase aquosa aumentará o valor do coeficiente de distribuição do tório. Nitratos de sódio, amônio, cálcio, alumínio e o próprio ácido nítrico são usados como coadjuvantes de extração. Na presença de quantidades suficientemente grandes de tais coadjuvantes, a concentração do próprio nitrato de tório terá apenas uma pequena influência sobre a concentração do íon nitrato^(21,27,41,49,56).

Na obtenção de tório ou de urânio de alta pureza por extração com solventes, os custos dependem principalmente do ácido nítrico gasto. E, desde que o ácido nítrico pode ser recuperado por destilação, ele é usado em concentrações que variam entre 2 a 7,5 M, preferencialmente como único agente coadjuvante de extração. A concentração de ácido nítrico varia proporcionalmente com o teor de íons fosfato e sulfato. As purificações de urânio, levadas a efeito em escala industrial, com recuperação do ácido nítrico por destilação, porém, mostrou também que se concentravam os ácidos clorídrico e fluorídrico, geralmente presente em pequenas quantidades nos concentrados. A presença destes dois ácidos no ácido nítrico é extremamente prejudicial aos equipamentos de aço inoxidável, originando problemas de corrosão e onerando o processo⁽³⁷⁾. Além destas dificuldades, o ácido nítrico como coadjuvante de extração é apreciavelmente extraído juntamente com o tório, bloqueando uma parte da capacidade do solvente e diminuindo a concentração de saturação do nitrato de tório na fase orgânica. Nestas concentrações altas do ácido nítrico o solvente orgânico e o diluente sofrem um progressivo ataque, que com o tempo se torna prejudicial ao sistema^(27,37). Os últimos trabalhos relatados^(37,44,62) mostram um evidente esforço no sentido de diminuir o teor de ácido nítrico, pela substituição parcial por outros nitratos. A substituição total do ácido nítrico é impossível, porque um nível de HNO_3 0,5 M é o limite inferior no qual está o limiar da extração de tório com TBP. Os nitratos de amônio, cálcio e sódio são os agentes coadjuvantes (efeito salting-out) de extração convenientes para o tório⁽²¹⁾. Desde que a presença de cálcio no resíduo aquoso da extração (refinate) interfere nos subseqüentes tratamentos de descontaminação e disposição, o melhor agente é o nitrato de sódio, que além de ser mais barato que o nitrato de amônio, pode ser produzido convenientemente pela neutralização parcial, com NaOH, da solução proveniente da dissolução ácida do concentrado de tório. Os nitratos de alumínio, ferro e chumbo são também bons agentes salificadores e facilitam a extração do tório, quando a solução de alimentação da extração contém alto teor de sulfatos ou fosfatos que complexam o tório, interferindo no rendimento da extração.

III.2.4 Concentração do Nitrato de Tório na Fase Orgânica

A extração total ou quase total do tório originalmente presente na fase aquosa não apresenta, sob os aspectos mencionados, dificuldade alguma. Esta aparece, porém, quando se quer determinar as melhores condições para a descontaminação das impurezas acompanhantes do tório. Todos os fatores mencionados influirão também sobre os coeficientes de extração de outros nitratos metálicos, presentes como impurezas, porém, geralmente de maneira diferente que para o coeficiente de distribuição do nitrato de tório. Sabe-se que altas concentrações de nitrato de tório na fase orgânica, próxima à saturação, favorecem bastante a descontaminação do tório das impurezas que o acompanham^(9,27,35). Na escolha das melhores condições para a descontaminação das impurezas, deve-se tomar em consideração, além dos fatores que influem na eficiência da separação, os fatores de ordem tecnológica e econômica. Estes impõem estreitos limites a muitas variáveis do método. Todas estas variáveis, concernentes à eficiência de separação, afiguram-se de uma importância muito menor que a concentração do próprio nitrato de tório na fase orgânica⁽⁴⁹⁾. Os fluxogramas são geralmente planejados para se atingir concentrações próximas à saturação na fase orgânica durante a extração. É imperioso admitir uma margem de segurança, devido as variações nas vazões e na concentração de nitrato de tório na alimentação. Para isso usam-se de 90 a 95% da concentração de saturação da fase orgânica, na extração, dependendo da confiabilidade do controle das vazões e das concentrações. O extrato orgânico lavado tem somente 80 a 85% da capacidade de saturação, desde que uma parte do soluto é revertido para a fase aquosa, durante a lavagem⁽⁵⁶⁾.

III.2.5 – Lavagem do Extrato Orgânico

A operação de lavagem do extrato orgânico que provém da operação de extração, com uma solução apropriada, tem duas finalidades. A principal função da lavagem é complementar a eficiência limitada de descontaminação de operação simples de extração. A outra função da operação de lavagem é eliminar o arraste da fase aquosa de alimentação e suas impurezas. A lavagem age como uma operação parcial de reversão sobre o produto extraído e principalmente das impurezas. A solução aquosa efluente da lavagem, agora contendo as impurezas e considerável tório, pode ser reusada como alimentação parcial na operação de extração. Para isso ela se junta à solução de alimentação da extração. Este artifício simples, em seqüência, é conhecido como operação composta⁽⁵⁶⁾.

Na operação de lavagem emprega-se, geralmente, um décimo do volume da fase que se quer lavar. Usa-se como solução de lavagem na operação composta extração-lavagem, geralmente, ácido nítrico muito diluído (água desionizada acidificada)^(27,41,49,56,70). Quando a exigência de descontaminação é maior, mantém-se elevado o teor de tório no extrato orgânico durante a lavagem. Para isso usam-se agentes coadjuvantes na solução aquosa de lavagem. Conforme os trabalhos realizados por Krumholz e Brill⁽⁴⁹⁾, a adição de nitrato de tório já purificado a uma solução de lavagem composta de NaNO_3 2 M – HNO_3 0,8 M, suficiente para compensar a reversão de tório durante a lavagem, melhora a descontaminação de európio de um fator aproximado de 100; isto equivale a mais um estágio de lavagem.

III.2.6 – Reversão Seletiva de Tório

O chamado ciclo de purificação por solventes (extração, lavagem e reextração) é completado pela reversão de tório para uma fase aquosa, liberando o solvente para a próxima extração, diretamente ou após passar por um tratamento de regeneração.

Na purificação de tório, feita a partir de concentrados contendo urânio, o extrato orgânico lavado contém os dois elementos que devem ser separados. Esta separação é análoga ao reprocessamento de urânio ou de tório, pelo processo Purex⁽³⁷⁾ ou Thorex⁽⁶²⁾, respectivamente. O reprocessamento de elementos combustíveis visa o reaproveitamento dos metais pesados de valor: U, Pu, Th e sua purificação

separando-os dos produtos de fissão e entre si. Já no processamento de concentrados de tório, o urânio é, geralmente, apenas um contaminante, que deve ser separado do tório^(27,56) e reaproveitado.

Faz-se a reversão seletiva do tório numa operação composta de reversão-lavagem, mantendo-se o urânio na fase orgânica. Algum urânio transferido juntamente com o tório é mais uma vez extraído com solvente fresco. A operação composta reversão-lavagem é muito semelhante à operação composta extração-lavagem. A única diferença é a troca das fases. Os solutos são alimentados pela fase orgânica, a reversão é feita com uma fase aquosa, e a separação de urânio do tório é feita pela extração do urânio por uma fase orgânica. Nesta etapa do processo, desde que existe um único contaminante para separar, a operação é bastante simplificada. Usa-se, geralmente, HNO_3 0,2 M como solução de reversão para o tório. Afim de simplificar o processo, evitando a utilização de outro agente extrator, a extração de urânio do extrato aquoso obtido na fase de reversão é realizada usualmente com o mesmo agente extrator utilizado na etapa inicial de extração⁽²⁷⁾.

Na reversão seletiva do tório, a concentração de ácido nítrico extraído pelo solvente reduz-se a um valor baixo, em torno de 0,02 M. O urânio coextraído com o tório permanece na fase orgânica. Esta acidez baixa possibilita depois a reversão do urânio com água desionizada, usando-se um volume de apenas um terço do volume da fase orgânica. Far-se-á a reversão do urânio, já puro, se for economicamente viável. Caso contrário, o urânio poderá ser removido juntamente com os produtos de degradação do solvente, quando da sua regeneração^(27,56).

III.2.7 – Remoção de Resíduos de Agente Extrator

A solução de nitrato de tório obtida pela purificação com solventes, acha-se levemente contaminado pelo agente extrator. Além de constituir um contaminante (o próprio TBP ou sua degradação até o íon fosfato), a evaporação de soluções que contenham TBP e ácido nítrico ou nitratos, podem conduzir a explosões violentas. Remove-se o TBP por arraste com vapor ou por percolação da solução de nitrato de tório numa coluna contendo somente o diluente. Esta última opção, na prática, tem-se revelado mais fácil^(27,50,56).

III.2.8 – Reciclagem e Regeneração do Agente Extrator

Removido o urânio, o solvente orgânico pode ser reciclado sem qualquer tratamento. Estimou-se que o solvente pode ser reciclado dez vezes sem um tratamento especial⁽²⁷⁾, antes que ocorra o acúmulo de impurezas suficientes para prejudicar a purificação. As principais impurezas que devem ser retiradas do solvente são os produtos da degradação do TBP: mono e dibutil fosfato. A sua presença diminui a capacidade de extração e a seletividade, dificultando principalmente a reversão. Os métodos mais utilizados para a regeneração do solvente envolvem a combinação de lavagens com soluções aquosas alcalinas e ácidas, em concentrações próximas a 1 M. Algumas vezes faz-se o tratamento do solvente com sólidos, como o dióxido de manganês e carvão ativados. Geralmente, para baixos níveis de degradação, estas lavagens são suficientes^(27,56).

Usando ácido nítrico como único coadjuvante de extração, estimou-se uma perda de 0,5% de TBP e 0,2% do diluente, por ciclo de purificação. Esta perda é devida principalmente à pequena solubilidade do solvente na fase aquosa⁽²⁷⁾. Nos trabalhos realizados na CEQ-IEA, na usina semi-industrial de purificação de urânio⁽³²⁾ e na produção de tório de qualidade nuclear, em escala de laboratório e em colunas pulsadas de pequeno porte, a partir de soluções de baixa acidez e varsol como diluente, a concentração do TBP aumenta de 1 a 2% em volume, por ciclo de purificação, indicando maior degradação ou perdas por evaporação do diluente. Esta degradação deve-se, provavelmente, à presença de hidrocarbonetos insaturados no varsol, sendo mais instáveis em contato com ácido nítrico^(*) (27,56).

(*) ANDRADE, A. T., comunicação pessoal.

Comparando os métodos aqui descritos observa-se que, basicamente, existem dois tipos distintos de purificação de tório por solventes. O método inglês, que separa o urânio no início e o método americano, que separa o urânio no final da fase de purificação. Os outros fatores, como a concentração do TBP no solvente extrator, o tipo e a concentração do agente salino e o tipo de diluente, dependem principalmente da natureza e qualidade da matéria-prima, da disponibilidade e custo dos reagentes.

III.3 – Especificações de Pureza de Tório para Uso Nuclear

O tório metálico e seus compostos destinados ao uso em reatores nucleares deve ser de alta pureza, pois qualquer contaminante será prejudicial à economia de nêutrons, agindo como um absorvedor de nêutrons, interferindo na formação de ^{233}U . Os absorvedores mais significativos, pela sua alta seção de choque para nêutrons, são as terras raras. Destas, os elementos mais perniciosos são: gadolínio, érbio, európio, samário e disprósio, como também, os elementos boro e cádmio. Sabe-se que 1 ppm de gadolínio e 1 ppm de samário em tório irradiado resulta na perda de produção de, respectivamente, 0,8% e 0,2% de ^{233}U ⁽²⁷⁾. Além dos elementos de alta seção de choque de absorção neutrônica, muitos outros elementos deverão ser eliminados, porque prejudicam as fases de fabricação, causam danos por corrosão nos elementos combustíveis durante o funcionamento dos reatores, diminuindo a sua vida útil, e ainda dificultam o posterior reprocessamento e a refabricação dos elementos combustíveis^(10,58,71).

Os requisitos de pureza de tório metálico, ou de seus compostos, podem variar, dependendo do fim a que se destinam ou, eventualmente das transformações que irá sofrer o material. Um elemento contaminante poderá ser automaticamente eliminado nas fases seguintes de preparação dos elementos combustíveis como o boro, por exemplo. Em outras situações um elemento considerado como impureza poderá ser adicionado, controladamente, para um uso particular. Deve-se, portanto, levar em consideração, o fim particular a que se destina o material purificado.

•
Geralmente as considerações feitas para o urânio, são válidas para o tório, com exceção do ^{238}U . Este nuclídeo, apesar de ter baixa seção de choque, deve ter seu teor mantido baixo, para evitar a diluição isotópica do ^{233}U que se formará a partir do tório.

Na purificação do tório ocorre também a remoção dos seus produtos de decaimento radioativo, os quais introduzem um risco de exposição radioativa, obrigando a manipulação à distância. O tório livre de seus descendentes pode ser manipulado à curta distância durante um determinado tempo, facilitando a fabricação de elementos combustíveis⁽⁷⁹⁾.

As especificações de pureza para o tório, indicadas nas tabelas III.1 a III.5, variam devido aos fatores já citados e levam em consideração os máximos permissíveis para cada elemento e/ou a soma total das impurezas. Desde que a mera soma das quantidades das impurezas, para indicar a qualidade de um material nuclear é pouco representativa, usa-se o elemento boro como referência, conhecido pela sua absorção acentuada de nêutrons. A soma de todas as impurezas pode ser expressa em "equivalente boro", definido como sendo a quantidade deste elemento necessária para provocar a mesma absorção de nêutrons que a quantidade da soma dos elementos impurezas existentes no material⁽⁶⁸⁾. O "equivalente boro" é conveniente para se expressar a seção de choque macroscópica de absorção de nêutrons térmicos em termos de um denominador comum. Possibilita a alternativa de compensar o aumento no teor de qualquer impureza sobre o máximo especificado, pela diminuição do teor de outra impureza, de tal forma que não ultrapasse a seção de choque total permitida^(63,79). A determinação do "equivalente boro" requer o conhecimento qualitativo e quantitativo de todas as impurezas presentes em quantidades ínfimas. Na prática isso exige a determinação analítica de microquantidades de todas as impurezas, o que não é fácil.

Nos trabalhos de purificação de materiais nucleares por extração com solventes, é de uso corrente utilizar um ou mais elementos como traçador ou indicador químico para todas as impurezas

Tabela III.1

Especificação para Solução Aquosa de Nitrato de Tório Purificado, Segundo a USAEC(44). Th (g/l): > 300

Impureza	El/Th (ppm)	Impureza	El/Th (ppm)
Li	< 30	Cu	< 35
B	< 2	Fe	< 50
T.R.	< 25	Mn	< 25
Gd	< 5	Ni	< 25
Sm	< 5	Pb	< 25
Dy	< 2	Si	< 100
Na	< 100	Zn	< 25
K	< 25	Zr	< 100
Ca	< 100	C	< 100
Mg	< 50	Cl	< 100
Al	< 25	F	< 100
Be	< 100	P	< 100
Cr	< 25	SO ₃	< 100

Tabela III.2

Especificação de Pós de Óxido de Tório Purificado, Para Compactação, Segundo a USAEC(23)

Densidade Mínima "batida", g/cm ³	7,2		
Perda Máxima ao Fogo (1050°C), ppm	800		
Umidade Máxima, ppm	300		
Taxa de Dissolução, %	95		
Teor Mínimo de Tório, %	97,4		
Tamanho Máximo de Partícula			
+ 3 Mesh	0		
+ 6 Mesh	0		
- 200 Mesh	60		
Limites das Impurezas, ppm: El/Th			
C	< 100	Dy	< 2
Cl	< 100	Eu	< 0,5
Si	< 300	Gd	< 5
P	< 100	Li	< 2
Na	< 500	Sm	< 5
B	< 2	²³⁰ Th	< 1
Cd	< 0,1	²³⁸ U	< 3
Máximo em qualquer outra impureza (ppm/Th)	400		
Máximo Total (ppm/Th)	2500		

Tabela III.3

Especificação para o Nitrato de Tório Cristalizado.
Segundo o CEA⁽²⁶⁾

Teor mínimo em ThO ₂ , %	46
Solubilidade em água:	total
Limite máximo das impurezas, ppm: EI/Th	
F, Cl, S, P	traços
Terras raras	< 10
Si	< 25
Pb	< 25
Fe + Cr + Ni	< 50
Ba + Ca + Mg	< 50
Na	< 20
Al	< 15
Ti	< 15

Tabela III.4

Especificação da Pureza de Óxido de Tório para o uso no
Processo Sol-Gel, de Elk River⁽⁷⁹⁾

Impureza	EI/ThO ₂ (ppm)	Equivalente boro (ppm)
P ₂ O ₅	< 10	0,00068
CaO	< 10	0,00097
Mg	< 10	0,00029
Na + K + Li	< 100	3,19417
SiO ₂	< 50	0,00340
Sm	< 2	4,54146
Eu	< 0,2	0,17572
Gd	< 1	11,55340
Dy	< 1	0,33884
Outras terras raras	< 50	0,09951
U	< 10	0,03534
B	< 1	1,00000
SO ₂	< 50	0,00922
Fe + Cr + Ni	< 25	0,10194
Cu + Mn + Zn	< 10	0,10097
	Total	< 21,55

Tabela III.5

Especificação de Pureza de Tório Metálico Segundo a USAEC⁽⁷⁹⁾

Impureza	(ppm) EI/Th	Impureza	(ppm) EI/Th
Al	< 200	Fe	< 400
Be	< 300	Mg	< 20
B	< 2	Mn	< 50
Cd	< 2	Ni	< 100
Ca	< 100	K	< 100
C+N	< 600	Sm	< 1
Cl	< 100	Si	< 100
Cr	< 75	Na	< 100
Cu	< 50	ThO ₂	< 10000
F	< 100	U	< 100
Gd	< 1	Zn	< 100
H	< 10	Zr	< 100

que tem coeficientes de distribuição menores ou muito próximos do traçador, e/ou um traçador que tenha coeficiente de distribuição maior e próximo do elemento que se deseja purificar^(9,49). Usualmente estes elementos utilizados como traçadores estão presentes em maior quantidade que as outras impurezas. A descontaminação satisfatória destes traçadores, portanto, demonstra também a descontaminação satisfatória de outras impurezas. Este método de avaliação da qualidade de um material na purificação por extração com solventes é de fácil aplicação prática. No caso da purificação de tório com TBP, além das impurezas que têm coeficientes de distribuição menores que o tório, acha-se presente o urânio, que tem coeficiente de distribuição maior que o do tório. Portanto, devem-se usar dois elementos como traçadores ou indicadores químicos: urânio e outra impureza que tenha coeficiente de distribuição menor e próximo do tório.

Neste trabalho usou-se cério como elemento traçador. Ele pode ser determinado em quantidades muito pequenas, pelo método fluorimétrico⁽²⁵⁾, e acha-se entre os elementos do grupo das terras raras, que tem os maiores coeficientes de distribuição⁽⁵⁾, sendo menor apenas que os coeficientes de distribuição do urânio. Todos os outros elementos extraíveis por TBP sob a forma de nitratos, têm coeficientes de distribuição menores ou muito próximo ao do cério. As outras impurezas acham-se presentes em quantidades ainda menores, não apresentando dificuldades particulares na separação do tório por extração com TBP. O teor de urânio em tório purificado por extração com TBP na CEQ foi controlado pela análise por ativação e por fluorescência⁽⁶⁾, métodos que permitiram a determinação de quantidades ínfimas

III.4 – Parte Experimental

Experimentos de Purificação de Tório por Extração com TBP-Varsol

Apresenta-se nesta parte da dissertação o desenvolvimento experimental utilizado na purificação por solventes de soluções aquosas resultantes da dissolução do concentrado de tório com ácido nítrico, já descrito no capítulo anterior.

Os dados obtidos, apresentados na forma de tabelas e gráficos, serão discutidos progressivamente em cada situação, afim de propiciar um maior relacionamento entre o trabalho experimental e seu objetivo.

III.4.1 – Equipamentos

O equipamento utilizado para a coleta de dados experimentais para a determinação das curvas de equilíbrio e para a realização de experimentos que requeriam um contactador simples descontínuo, consistiu de um cilindro de vidro de 3,5 cm de diâmetro interno e 100 ml de capacidade, guarnecido com uma torneira no fundo, para drenagem dos líquidos, e com uma camisa de aquecimento com água, para manter constante a temperatura. Manteve-se a temperatura a $30 \pm 1^\circ\text{C}$, sob agitação constante, em todos os experimentos, por meio de um agitador de turbina acoplado a um motor e transformador de voltagem. Usou-se também materiais de vidro como pipetas, buretas e balões volumétricos.

Realizaram-se os experimentos de purificação de tório por extração líquido-líquido, usando um contactador descontínuo de estádios múltiplos, em pseudo contra-corrente, à temperatura ambiente. Cada estágio consistiu de um cilindro de vidro de 6 cm de diâmetro interno e 26 cm de altura, guarnecido com uma torneira no fundo para drenagem e separação das fases após cada agitação e decantação, e de um agitador de turbina acoplado a um sistema mecânico para sincronizar o movimento de todos os agitadores do contactador.

III.4.2 – Procedimento: Extração de Tório no Sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TBP} - \text{Varsol}$

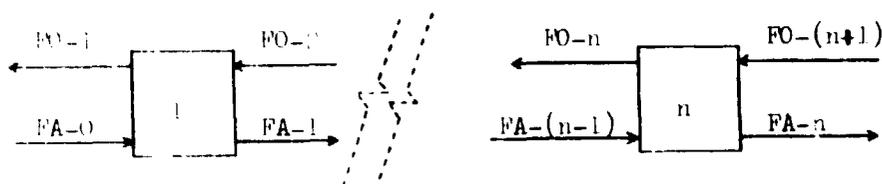
Conduziram-se os experimentos de preparação de tório puro por extração com solventes, contactando-se soluções de nitrato de tório com uma fase orgânica 50% (v/v) de TBP em varsol.

Escolheu-se aquela composição da fase orgânica baseada num trabalho anterior de estudo de fatores de extração, realizado por Ikuta e Costa⁽³⁸⁾, na CEQ-IEA. Naquele estudo determinou-se que a melhor diluição do TBP em varsol é 50% (v/v), para a extração de tório a partir de soluções nítricas da dissolução ácida do concentrado fornecido pela USAM.

Varsol é uma fração parafínica insaturada, derivada da destilação do petróleo, contendo teor variável de 12 a 20% (v/v) de hidrocarbonetos aromáticos e aproximadamente 1% (v/v) de olefinas, distribuído pela Esso Standard do Brasil. É um diluente de uso bastante divulgado nas extrações de urânio e tório com TBP, e apresenta características que o recomendam como diluente. Seu preço é mais baixo que benzeno, xileno e metil-isobutil-cetona (MIC), é de fácil aquisição e por isso usado industrialmente como diluente.

Para os experimentos de determinação dos pontos das curvas de equilíbrio, e outras, que exigiam apenas a contactação simples das duas fases, usaram-se soluções com títulos rigorosamente conhecidos, para limitar os erros experimentais. Após carregar o contactador com as duas fases e aquecê-las à temperatura de trabalho (30°C) iniciava-se a agitação constante e controlada. A cada 10 minutos, a agitação era interrompida e cronometrava-se o tempo de decantação até a separação completa das fases. Repetia-se esta operação até a estabilização do tempo de decantação, indicando então a consecução do equilíbrio, e portanto, o final da extração. A seguir efetuava-se a amostragem, filtrando-se ambas as fases em lâ de vidro, a fim de limitar o arraste de partículas de uma fase pela outra. Finda a amostragem, limpava-se e secava-se devidamente o contactador e, só então, iniciava-se o experimento seguinte.

Para a purificação de tório com solventes, no contactador descontínuo de estádios múltiplos, preparavam-se as soluções de acordo com as programações experimentais prévias. Analisavam-se todas as soluções antes de iniciar os experimentos. Usualmente iniciavam-se os experimentos com todos os estádios de extração carregados com as fases orgânica (FO) e aquosa (FA) de alimentação, de modo a atingir mais rapidamente o regime de equilíbrio⁽²⁸⁾. Depois de agitar durante 10 minutos, separavam-se as fases após decantação. Transferiam-se os líquidos para o estágio seguinte, repetindo-se o procedimento (pseudo contra-corrente), conforme o esquema seguinte:



A partir do início da operação normal de todos os estádios, começava-se a medir a densidade dos efluentes, à temperatura constante, com densímetros de imersão. Considerava-se a estabilização da densidade dos efluentes como o início da operação do sistema em regime de equilíbrio. Iniciava-se então a coleta dos extratos orgânicos, em regime de equilíbrio, para efetuar a próxima operação composta de reversão-lavagem. Obtida uma quantidade suficiente de extrato orgânico na operação extração-lavagem ou de fase aquosa na reversão lavagem, em regime de equilíbrio, separavam-se e filtravam-se em lâ de vidro as soluções orgânica e aquosa de todos os estádios. Em seguida encaminhavam-se as amostras, colhidas em frascos de vidros com tampa esmerilhada, para análise. Adotou-se, geralmente, um tempo de 2 minutos de agitação para todos os estádios, correspondendo a 88% do equilíbrio. Observou-se, nos experimentos preliminares, realizados utilizando a técnica de traçadores radioativos (com $^{152-154}\text{Eu}$) que as soluções mais concentradas requeriam 180 minutos de agitação para atingir o equilíbrio. Desde que com um tempo de agitação de 10 minutos obtinham-se 95% e 98% do equilíbrio, respectivamente, para o európio e para o tório, adotou-se este valor para todos os experimentos de extração em sistemas de estádios múltiplos.

III.4.3 – Controle Analítico

Fizeram-se as análises como indicado nos ítems II.2.4 e III.3. Fizeram-se as análises de tório, acidez livre, cério e urânio nos Laboratórios Analíticos da CEQ-IEA. Fez-se a maior parte das análises de traços de urânio em tório pela Coordenadoria de Radioquímica (CRQ) do IEA.

III.4.4 – Escolha das Unidades do Diagrama de McCabe-Thiele

Os livros textos de extração líquido-líquido recomendam o uso de diagramas de equilíbrio em termos de frações de massa, por apresentarem linhas de operações retas. O que mais afeta a forma da linha de operação é a solubilidade mútua das fases. Nos métodos radioquímicos, porém, os sistemas que exibem acentuada solubilidade mútua são basicamente indesejáveis. Se quantidades apreciáveis do solvente orgânico aparecem no resíduo de uma unidade de processamento radioquímico, é necessário considerar uma perda de reagentes caros, ou levar a cabo, uma operação de recuperação dispendiosa para soluções altamente radioativas. A solubilidade da água no solvente orgânico é menos indesejável do ponto de vista operacional. TBP diluído em solvente orgânico quase inerte, como o varsol ou querosene, dissolverá pequeno volume de água, a qual pode ser considerada como um componente menor do solvente.

Comparando o uso de diagramas de equilíbrio em termos de fração de massa e em termos de massa por volume (g/l, molaridade, normalidade), os desvios observados ficam limitados ao erro experimental, não acrescentando maior precisão nos resultados obtidos. Os resultados analíticos do controle das condições operacionais fornecem resultados em g/l, normalidade e molaridade. O uso de fração de massa requer o conhecimento das densidades das soluções analisadas, impedindo a interpretação direta dos resultados obtidos. A apresentação do diagrama de equilíbrio em termos de massa por unidade de volume é mais simples e apresenta a mesma precisão. Por estas razões, a literatura especializada no campo de processamento de tório^(28,44,70) e trabalhos radioquímicos, preferem o método gráfico de McCabe-Thiele em termos de massa por unidade de volume, também adotado nesta dissertação.

III.4.5. -- Resultados Experimentais e sua Interpretação

Dividiu-se o trabalho experimental em três partes principais: experimentos preliminares de extração, experimentos de operação composta extração-lavagem e de operação composta reversão-lavagem.

III.4.5.1 -- Experimentos Preliminares de Extração

III.4.5.1.1 -- Escolha dos Agentes Coadjuvantes de Extração e Determinação do Diagrama de Equilíbrio

Realizaram-se os experimentos preliminares de extração com o objetivo de verificar os efeitos de vários fatores que afetam a extração do tório e determinar o diagrama de equilíbrio a ser utilizado para os cálculos, pelo método gráfico de McCabe-Thiele.

Para a determinação do diagrama de equilíbrio necessita-se inicialmente escolher um ou mais agentes coadjuvantes de extração. Conforme já descrito nos itens III.1 e III.2.3, os mais importantes são: ácido nítrico, nitrato de sódio e água oxigenada.

Realizaram-se os experimentos procurando manter a concentração de íons nitrato constante na fase aquosa para facilitar a comparação do efeito dos cátions hidrogênio e sódio na extração do nitrato de tório e impurezas. Utilizou-se o nitrato de cério como traçador químico para as impurezas, utilizando o método descrito no item III.3.

Utilizaram-se, inicialmente, soluções de nitrato de tório contendo somente ácido nítrico (acidez livre = 3 M). Em outros experimentos usou-se ainda HNO_3 3 M, mas com adição de água oxigenada para reduzir o cério-IV; fizeram-se adições de H_2O_2 65% para, no final, ter-se 0,5, 2,5 e 5,0% H_2O_2 (vol/vol). Por último HNO_3 0,8 M - NaNO_3 2,2 M. Adotou-se o procedimento descrito no item III.4.2, determinando-se a quantidade de nitrato de cério extraído e a relação Ce/Th na fase orgânica e o teor de tório em ambas as fases em equilíbrio.

Em seguida, construíram-se os diagramas de equilíbrio para HNO_3 1M, HNO_3 3M e HNO_3 0,8M - NaNO_3 2,2M.

Os resultados desses experimentos estão na tabela III.6 e na figura 3.1.

Tabela III.6

Descontaminação de Cério nos Sistemas $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - HNO_3 -TBP-*varsol* e $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - HNO_3 - NaNO_3 -TBP-*varsol*. Dados de Equilíbrio

Experimento	ml de H_2O_2 65%/l de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	Ce na FO ($\mu\text{g/l}$)	(Ce/Th) na FO ($\mu\text{g/g}$)
ECE-3 (a)	0	190	1,8
ECE-11 (a)	0	200	1,8
ECE-112 (a)	0,5	110	0,9
ECE-111 (a)	2,5	100	0,8
ECE-31 (a)	5,0	70	0,6
ECE-201 (b)	0	35	0,3

(a) Fase orgânica (FO) 139 g/l em ThO_2 , HNO_3 0,47 M em equilíbrio com fase aquosa (FA) 300 g/l em ThO_2 , HNO_3 3 M, 170 mg/l em Ce.

(b) Fase orgânica 148,5 g/l em ThO_2 , HNO_3 0,35 M em equilíbrio com a fase aquosa 285 g/l em ThO_2 , HNO_3 0,8 M, NaNO_3 2,2 M e 162 mg/l em Ce.

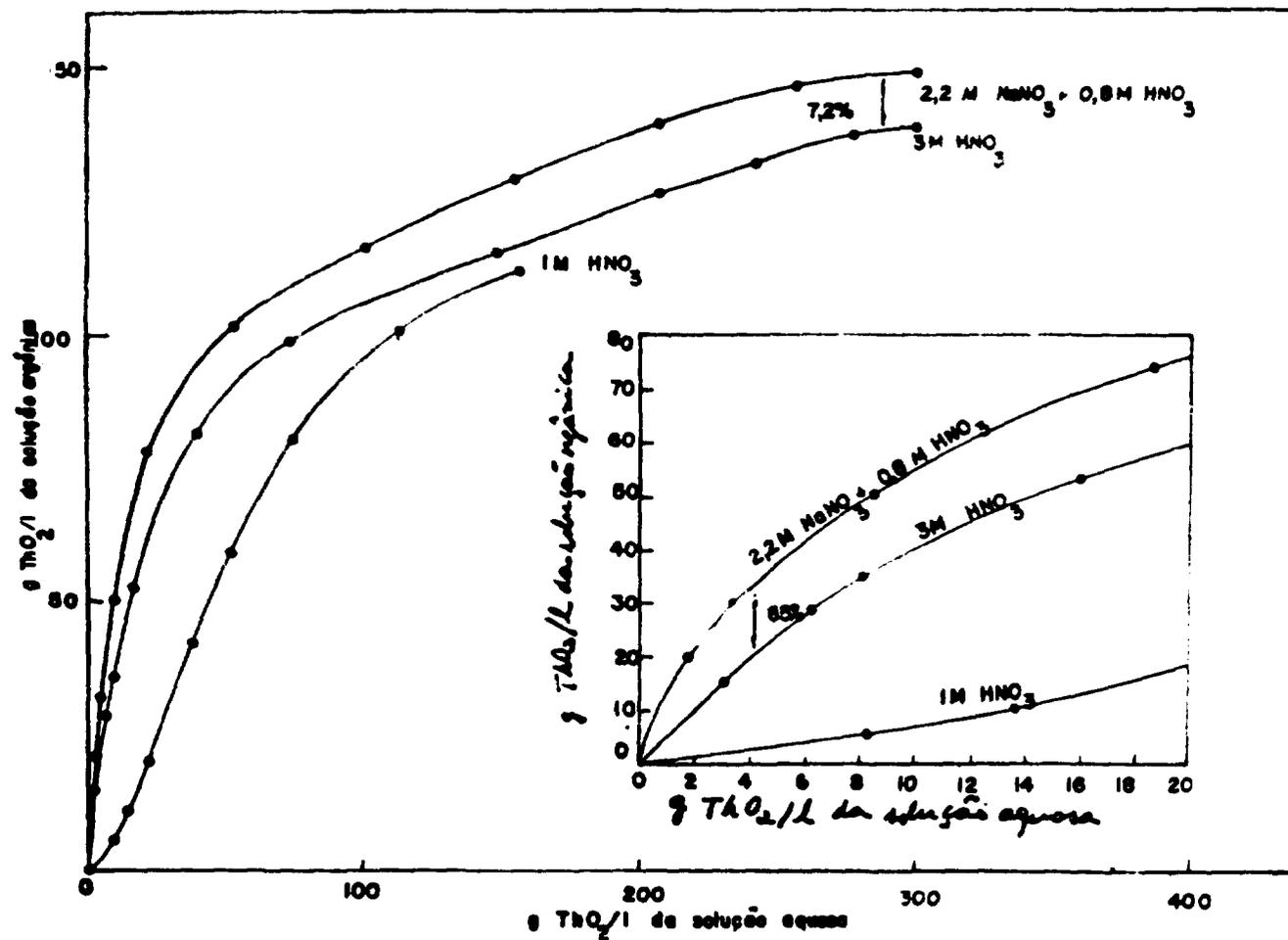


Figura 3.1 - Diagrama de Equilíbrio para HNO₃ 1M, HNO₃ 3M e HNO₃ 0,8M - NaNO₃ 2,2M na Extração de Th(NO₃)₄ com TBP 50% (v/v) - Versol.

Pela análise dos resultados, observa-se que mesmo com a adição de peróxido de hidrogênio para reduzir Ce-IV a Ce-III, com ácido nítrico como único coadjuvante de extração extrae-se mais cério e menos tório (tabela III.6 e figura III.1) que na substituição parcial do ácido nítrico pelo nitrato de sódio.

Nos experimentos de extração de nitrato de tório impuro em um sistema de estádios múltiplos, observou-se que nos estádios de menor concentração em tório, a presença de HNO₃ 3 M como único coadjuvante de extração provoca a formação de precipitados brancos. Não se observou a formação deste precipitado quando do uso de NaNO₃ 2,2 M + HNO₃ 0,8 M como coadjuvante de extração. Conforme Krumholz e Gottdenker⁽⁴⁷⁾, os íons fosfato e titânio-IV presentes como impurezas na solução aquosa provocam a precipitação pela diminuição da concentração de tório durante a extração. A retirada de tório, o qual tem forte poder complexante sobre os íons fosfato, ocasiona a formação do precipitado de fosfato de titânio.

O uso de nitrato de sódio 2,2 M + ácido nítrico 0,8 M no lugar de ácido nítrico 3 M, aumenta a concentração de tório na fase orgânica, de aproximadamente 7%, e melhora a descontaminação de cério por um fator de dois. O aumento da capacidade do solvente diminui o número de estádios necessários para realizar a extração e aumenta a pureza do extrato, exigindo assim menor número de estádios na lavagem. A substituição de uma parte do ácido nítrico pelo nitrato de sódio resulta ainda na menor degradação do solvente. Como o nitrato de sódio é prontamente disponível a baixo custo (Cr\$ 1,00/kg em 1974, no varejo) escolheu-se este sal como o melhor substituto do ácido nítrico para a purificação do tório.

III.4.5.1.2 – Preparo da Fase Orgânica Extratora: TBP (50% v/v)-Varsol e o Fenômeno da Terceira Fase

Para a fase orgânica extratora escolhida neste trabalho (50% v/v de TBP-varsol) a diluição feita com varsol de densidade 0,776 (20°C) não apresentou a formação de terceira fase durante a extração. Já a diluição com varsol de densidade 0,786 apresentou o fenômeno da terceira fase.

Como indicado na literatura⁽¹¹⁾, tentou-se a modificação da fase orgânica TBP-varsol usando-se 5% v/v de n-octanol. Eliminou-se assim o aparecimento da terceira fase na extração, porém, diminuiu a solubilidade do nitrato de tório e aumentou, significativamente, a solubilidade do nitrato de cério no extrato orgânico.

Outras alternativas experimentadas e que podem ser adotadas para eliminar o aparecimento da segunda fase orgânica seriam: a substituição parcial (20% v/v) do varsol por um diluente com maior teor de aromáticos; a manutenção do teor de tório um pouco abaixo da concentração em que ocorre o fenômeno; ou, ainda, utilizar um contactador que permita operar com a segunda fase orgânica presente. A escolha de uma destas variantes dependerá do contactador escolhido, das condições operacionais e da disponibilidade dos diluentes apropriados.

III.4.5.1.3 – Experimentos Preliminares de Descontaminação de Urânio

A descontaminação do urânio presente em pequena quantidade no nitrato de tório, descrito anteriormente no item III.1, pode ser feita antes da extração ou depois da reversão do tório. Afim de escolher a melhor alternativa, realizaram-se experimentos de extração, com 5 estádios em pseudo contra-corrente. Usou-se uma solução aquosa de alimentação condicionada, proveniente da dissolução do concentrado, e outra solução aquosa proveniente da reversão de tório puro com água desionizada, ambas apresentando uma relação (urânio/tório) = 20 µg U/g Th. As tabelas III.7 e III.8 mostram os resultados destes experimentos.

O experimento de separação de urânio antes da extração do tório é mostrado na tabela III.7. Observa-se que o teor de urânio em tório passou de 20 para 14 µg U/g Th, separando-se pequena parte

Tabela III.7

Experimento de Descontaminação de Urânio Antes da Extração de Tório.
 Extração de Nitrato de Uranilo por TBP 5% (v/v) em varsol (método inglês)

Forma de Contactação: pseudo contra-corrente

Número de estádios: 5

Fase Aquosa de Alimentação: 315,5 g/l em ThO_2 ; NaNO_3 2,2 M –
 HNO_3 0,8 M; 20 $\mu\text{gU/g Th}$.

Fase Orgânica: TBP 5% (v/v)-varsol, equilibrada previamente com
 HNO_3 0,8 M.

Relação Volumétrica (orgânica/aquosa): 0,1

Teor de Urânio no Efluente aquoso de 5º estágio: 14 $\mu\text{g U/g Th}$.

Estádio (nº)	ThO_2 (g/l)		$\mu\text{gU/gTh}$	Acidez livre (M)	
	Org.	Aq.	Aq.	Org.	Aq.
1	n.d.	315,4	19	n.d.	0,8
2	n.d.	315,4	n.d.	n.d.	0,8
3	n.d.	315,4	n.d.	n.d.	0,8
4	n.d.	315,4	n.d.	n.d.	0,8
5	n.d.	315,4	14	n.d.	0,8

n.d. = não determinado

Tabela III.8

Experimento de Descontaminação de Urânio Após a Reversão de Tório.
 Extração de Nitrato de Uranilo por TBP 50% (v/v) em varsol. (método americano)

Forma de Contactação: pseudo contra-corrente.

Número de estádios: 5

Fase Aquosa de Alimentação: 62,7 g/l em ThO_2 ; HNO_3
 0,09 M; 20 $\mu\text{gU/gTh}$.

Fase Orgânica: TBP 50% (v/v)-varsol; HNO_3 0,36 M (FO equilibrada
 com HNO_3 1 M).

Relação Volumétrica (orgânica/aquosa): 0,1

Estádio (nº)	ThO_2 (g/l)		$\mu\text{gU/gTh}$	Acidez livre (M)	
	Org.	Aq.	Aq.	Org.	Aq.
1	40,5	62,4	4,2	0,02	0,10
2	39,6	62,0	3,8	0,03	0,10
3	39,1	62,0	1,7	0,04	0,11
4	39,0	61,7	2,0	0,04	0,12
5	38,0	58,8	1,7	0,05	0,14

de urânio. Nas condições deste experimento, isto é, simulando o método inglês⁽²¹⁾, porém, com menor número de estádios e menor relação volumétrica, conclui-se pela necessidade maior número de estádios (oito) para extrair o urânio e maior volume de fase orgânica (orgânica/aquosa = 0,78), como no processo original inglês.

A fim de comparar os resultados obtidos com o experimento de separação de urânio antes da extração do tório, realizou-se o experimento da tabela III.8 mantendo-se a mesma relação volumétrica, o mesmo número de estádios e a mesma relação urânio/tório (20 µgU/gTh). Realizou-se a separação prévia das impurezas por extração, lavagem e reversão dos nitratos de tório e urânio, nas condições descritas posteriormente nos itens III.4.5.2 e III.4.5.3, realizando-se a reversão simples no lugar da operação composta de reversão-lavagem. Obtém-se assim uma eficaz descontaminação das impurezas e o mesmo teor de urânio em tório (20 µgU/gTh).

Verifica-se pela tabela III.8 que nas condições ali indicadas, já no primeiro estádio obtém-se boa separação do urânio de tório (4,3 µgU/gTh). A partir do terceiro estádio a relação U/Th na fase aquosa já se encontra abaixo da especificação de pureza mais rigorosa existente, que é 3 µgU/gTh. Portanto, necessita-se de maior número de estádios e maior volume de fase orgânica para separar-se o urânio de tório quando o urânio é extraído primeiro, comparado com o método americano que faz a extração simultânea de U e Th e reverte primeiro o tório.

Os resultados confirmaram as previsões iniciais de que a descontaminação de urânio é mais fácil após a descontaminação de outras impurezas, isto é, usando-se a técnica de extração simultânea de Th e U. A separação de urânio antes das outras impurezas e do tório em soluções contendo sílica e outros contaminantes, por extração com TBP 50% (v/v) em varsol forma na interface uma camada delgada de emulsão estável, que não permite uma separação efetiva das duas fases. Provavelmente a eficácia é principalmente limitada pela alta viscosidade e densidade da fase aquosa, devido ao alto teor de nitratos de baixo teor de urânio, dificultando a difusão do urânio. Os resultados experimentais dão uma indicação de que a cinética de extração do urânio, presente em pequenas concentrações, na presença de altas concentrações de nitrato de tório e de outros nitratos, não é favorável à extração de urânio pelo TBP.

A separação U-Th na fase orgânica já descontaminada das outras impurezas é mais fácil, simples e eficaz quando se usa água desionizada para reverter o tório (o urânio permanece na fase orgânica), apesar da baixa acidez do sistema. É a técnica aconselhada nesta dissertação.

Uma vez estabelecido que a descontaminação do urânio em nitrato de tório na fase orgânica (extração simultânea de Th e U) é a melhor alternativa, esquematizaram-se as várias fases do processamento por solventes. O fluxograma do processo de purificação por solventes estabelecido neste trabalho e a nomenclatura utilizada são apresentadas na figura 3.2. As letras maiúsculas F, P, Q, S e W referem-se ao volume das fases e as letras minúsculas x_f , x_p , x_w , y_o , y_p , y_f , y_s e y_w referem-se às concentrações de nitrato de tório nas fases aquosa (x) e orgânica (y).

III.4.5.2 – Experimentos de Operação Composta Extração-Lavagem no Sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TBP 50\% (v/v)-Varsol}$

Obteve-se o extrato orgânico lavado P com concentração y_p , contendo nitratos de tório e urânio, numa cascata de duas seções, denominada de operação composta de extração-lavagem. A alimentação F com concentração x_f constituiu-se de uma fase aquosa com 320 g/l em ThO_2 , HNO_3 0,8 M e NaNO_3 2,2 M, preparada a partir de soluções provenientes da dissolução do concentrado. Lavou-se o extrato orgânico com uma solução S com concentração $x_s = 0$, HNO_3 0,8 M NaNO_3 2,2 M. Determinou-se a relação das vazões e o número de estádios necessários para uma separação satisfatória de nitrato de tório a partir do método gráfico de McCabe-Thiele. Confirmaram-se experimentalmente os resultados obtidos determinados em função de uma perda de tório menor que 1% no resíduo aquoso,

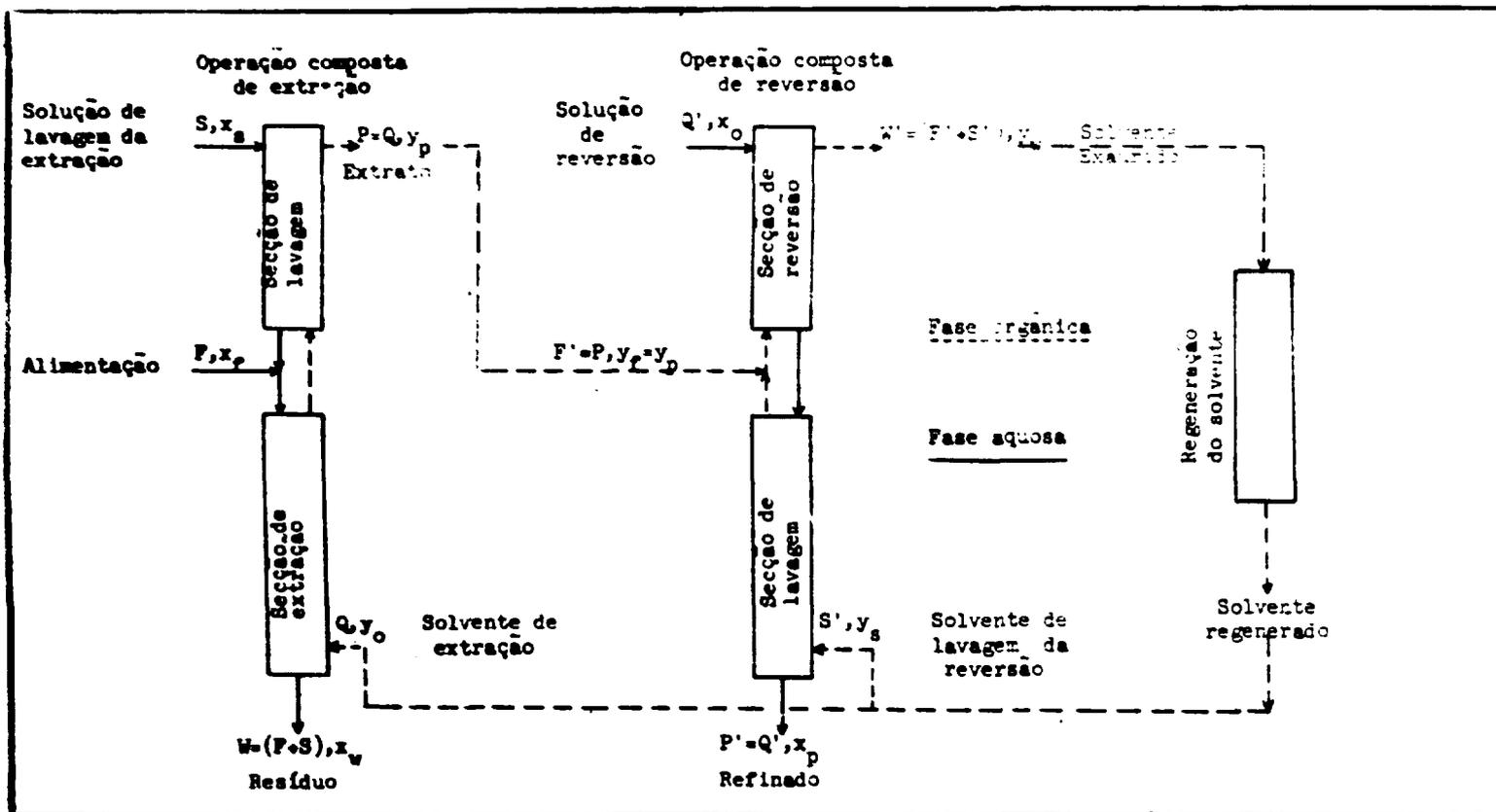


Figura 3.2 - Fluxograma do Método de Purificação de Nitrato de Tório por Extração com Solventes, adotado nesta Dissertação.

W, igual à soma dos volumes F + S e concentração x_w e a concentração no extrato orgânico lavado, de volume P e concentração y_p , maior que 80% da concentração de saturação.

O uso do diagrama de McCabe-Thiele e a nomenclatura utilizada nos trabalhos de processamento radioquímico é explicado em vários textos sobre extração por solventes, particularmente por Whatley⁽⁸⁰⁾ e a reversão seletiva do tório por Ryon⁽⁷⁰⁾. Em uma operação composta extração-lavagem, conhecidas a curva de equilíbrio, as condições da operação de lavagem e o balanço material geral, pode-se calcular o número de estádios necessários e a relação volumétrica (orgânica/aquosa) da operação de extração. Nos casos simples, os coeficientes de distribuição dos solutos envolvidos são pressupostos como independentes entre si. Entretanto, neste caso a distribuição de quantidades ínfimas de cério é fortemente afetada pela concentração do nitrato de tório na fase orgânica. Obteve-se a solução gráfica, conseqüentemente, somente para o tório, construindo inicialmente o diagrama com um número pré-determinado de estádios de lavagem. Pela análise dos resultados experimentais, escolheu-se o número de estádios de lavagem necessários para obter a desejada descontaminação de cério.

Ilustrou-se o método gráfico na figura 3.3 para uma relação de vazões, solvente de extração/solução de lavagem, (Q/S) = 10. A partir do balanço material, calcularam-se as concentrações de tório no resíduo x_w , de 2,56 g/l em ThO₂ e no extrato orgânico da secção de extração y_{fp} , de 142,5 g/l em ThO₂, considerando 95% da concentração de saturação. Pelo método gráfico de McCabe-Thiele, obteve-se a concentração no extrato orgânico lavado y_p em quatro estádios de 121 g/l em ThO₂ e uma perda menor que 1% no resíduo aquoso x_w em menos de quatro estádios de extração, com um relação volumétrica orgânica/aquosa da secção de extração, Q/(F + S), de 2,1.

As tabelas III.9, III.10 e as figuras 3.4, 3.5 e 3.6 mostram as programações experimentais e os resultados obtidos.

Pelos resultados obtidos observa-se que a concentração de saturação de nitrato de tório na fase orgânica no estádio de alimentação y_{pf} , nos três experimentos são respectivamente 98%, 100% e 97%; as perdas no resíduo x_w : 0%, 0,1% e 1,5% e a saturação obtida no extrato orgânico lavado y_p : 81%, 82% e 81%. Os resultados mostram que se obtém, facilmente, uma concentração maior que 95% da saturação no estádio de alimentação, uma perda menor que 1% e um extrato orgânico lavado de concentração maior que 80% da saturação. As condições estabelecidas asseguram, conseqüentemente, eficiente recuperação de tório com boa saturação da fase orgânica, resultando em eficiente descontaminação das impurezas e bom rendimento.

A obtenção de uma relação da ordem de 1 $\mu\text{gCe/gTh}$ era o objetivo principal no aspecto referente à pureza do produto final. Obtém-se, em 5 e 3 estádios de lavagem, uma descontaminação dez vezes maior, isto é, 0,1 $\mu\text{g/gTh}$, assegurando desta maneira, uma excepcional pureza do nitrato de tório final, após a separação do urânio na operação de reversão seletiva. Ainda pela tabela III.9 experimento 2, observa-se que apenas a secção de extração (estádios 6 a 9) é suficiente para garantir a descontaminação desejada ($0,2 < 1 \mu\text{gCe/gTh}$), concluindo-se que não há necessidade da operação de lavagem, se for assegurada a saturação da fase orgânica na extração. Como nas operações de extração contínua o fenômeno de arraste de uma fase pela outra está sempre presente, em contactadores que não disponham de um meio eficaz de eliminá-lo, pelo menos um estádio de lavagem se fará necessário.

III.4.5.3 – Experimentos de Operação Composta de Reversão-Lavagem

Usa-se, habitualmente, HNO₃ 0,02 a 0,2 M para a reversão seletiva do nitrato de tório⁽²⁷⁾. Por outro lado, o ácido nítrico tem a função de manter o urânio na fase orgânica. A presença do ácido nítrico, porém, dificulta a recuperação quantitativa do tório. Os experimentos preliminares realizados com água desionizada, o solvente mais barato disponível, indicarem uma eficiente recuperação de tório e efetiva descontaminação de urânio. Usou-se, portanto, água desionizada, nos experimentos subsequentes. Os resultados confirmaram os experimentos preliminares.

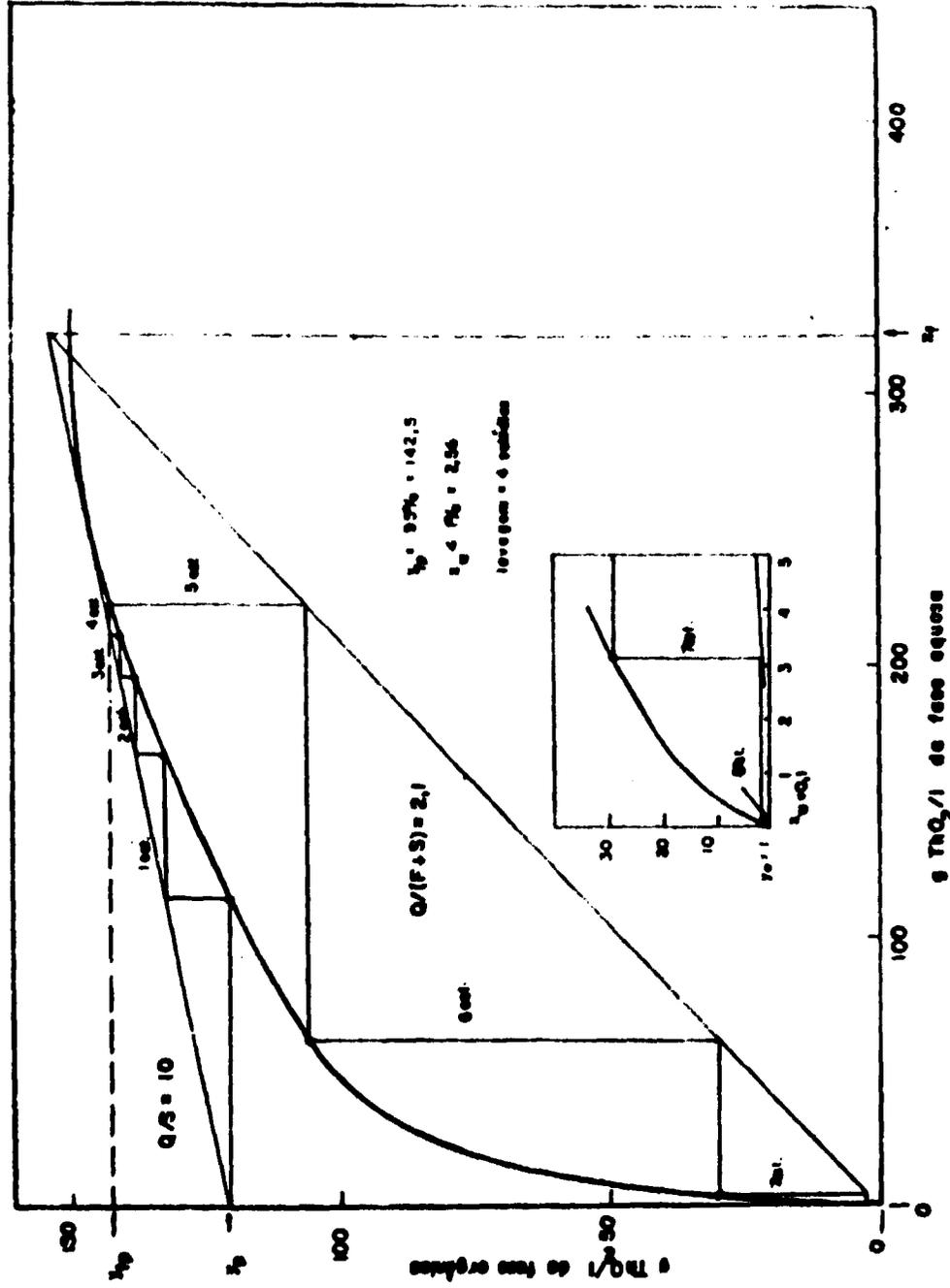


Figura 3.3 - Diagrama de Equilíbrio para Operação Composta de Extração-Levagem. Cálculo da Relação Volumétrica e do Número de Estádios da Secção de Extração para perda menor que 1%.

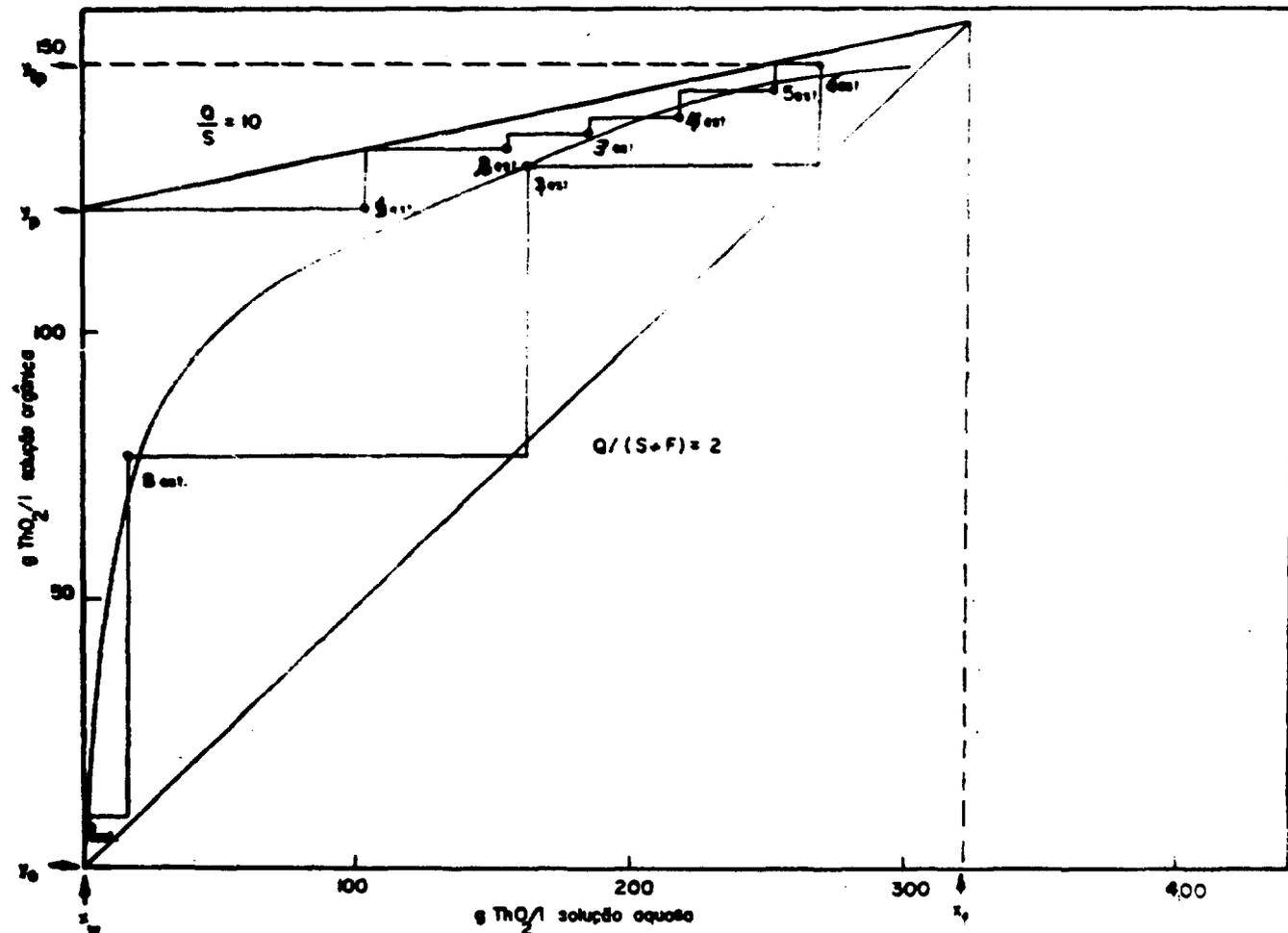


Figura 3.5 - Diagrama de Operação Composta de Extração-lavagem. Experimento em pseudo-contracorrentes.

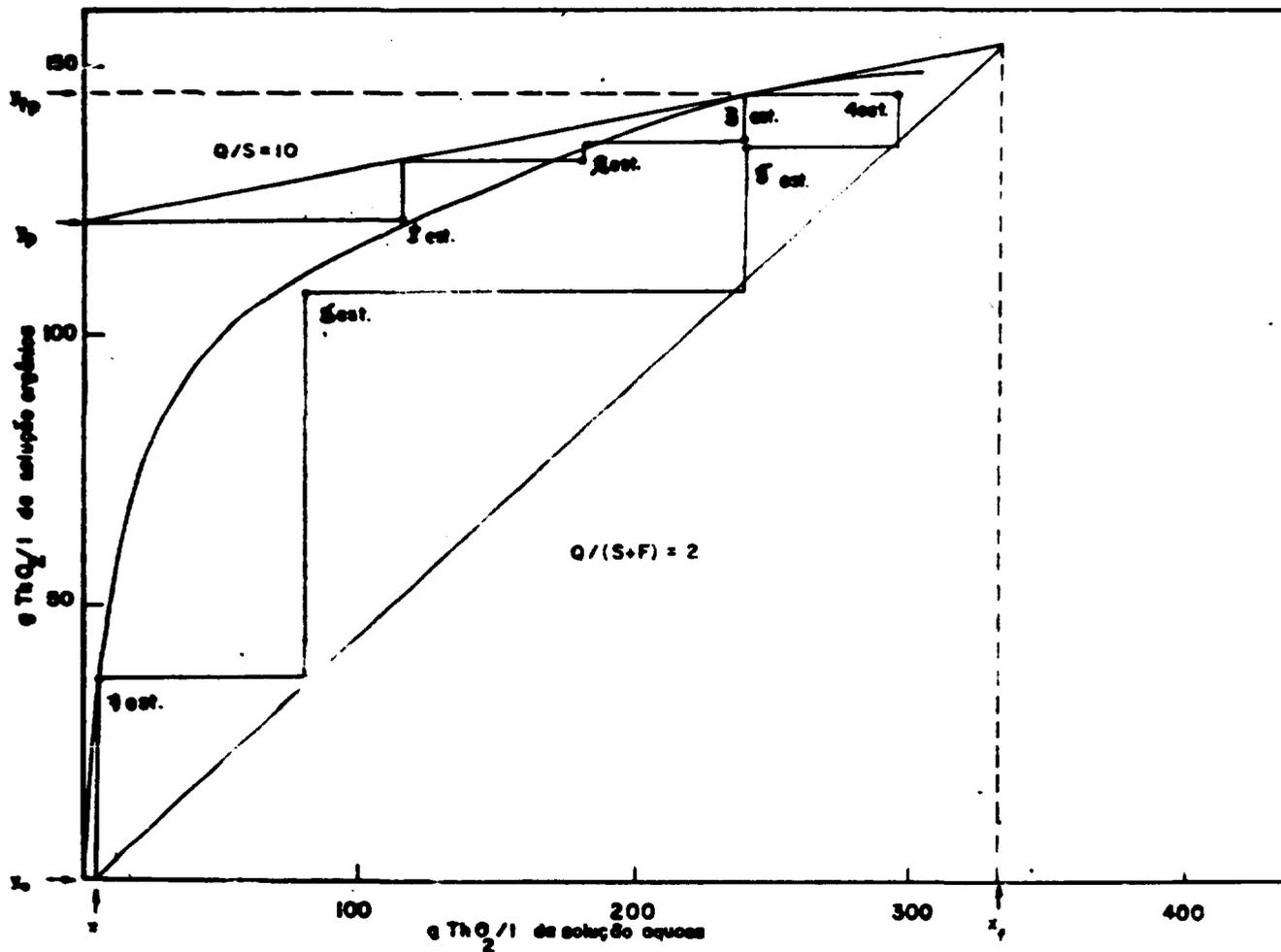


Figura 3.6 - Diagrama de Operação Composta de Extração-lavagem. Experimento em pseudo-contracorrente.

Tabela III.9

Experimentos de Operação Composta Extração-Lavagem

Forma de Contactação: Pseudo Contra-corrente

Número de Estádios: 4 de extração e 5 de lavagem

Fase Aquosa de Alimentação: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{HNO}_3$ 0,8M
- NaNO_3 2,2MFase Aquosa de Lavagem: HNO_3 0,8M- NaNO_3 0,36M

Fase Orgânica: TBP 50% (v/v) varsol contendo

 HNO_3 0,36 M

Relações Volumétricas: Q/S = 10; Q/(S+F) = 2

Experimento 1. Fase aquosa de alimentação: 312g/l em ThO_2

Estádio (nº)	ThO_2 (g/l)		$\mu\text{gCe/gTh}$		Acidez livre (M)	
	Org.	Aq.	Org.	Aq.	Org.	Aq.
1	121	97	0,1		0,16	0,65
2	132	143	n.d.		0,16	0,75
3	133	158	n.d.		0,18	0,90
4	138	201	n.d.		0,18	0,92
5	137	204	n.d.		0,20	1,25
6	147	167	n.d.		0,18	1,30
7	103	117	n.d.		0,45	2,40
8	47	7	n.d.		0,77	2,10
9	2	0	n.d.		0,80	1,10

Experimento 2. Fase aquosa de alimentação: 319g/l em ThO_2

Estádio (nº)	ThO_2 (g/l)		$\mu\text{gCe/gTh}$		Acidez livre (M)	
	Org.	Aq.	Org.	Aq.	Org.	Aq.
1	123	103	0,1	0,3	0,02	0,71
2	134	154	0,1	0,5	0,02	0,71
3	137	185	0,2	1,1	0,02	0,75
4	140	217	0,2	2,7	0,03	0,85
5	145	254	0,2	17,2	0,04	0,93
6	150	268	0,2	813,3	0,04	1,13
7	131	162	n.d.	n.d.	0,06	1,10
8	77	17	n.d.	n.d.	0,13	0,96
9	9	0,4	n.d.	n.d.	0,15	1,10

n.d. = não determinado

Tabela III.10

Experimentos de Operação Composta Extração-Lavagem

Forma de Contactação: pseudo contra-corrente
 Número de Estádios: 4 de extração e 3 de lavagem
 Fase Aquosa de Alimentação: 329g/l em ThO_2 , HNO_3 0,8M
 NaNO_3 2,2M
 Fase Aquosa de Lavagem: HNO_3 0,8M – NaNO_3 2,2M
 Fase Orgânica: TBP 50% (v/v) – varsol contendo HNO_3 0,36M
 Relações Volumétricas: $Q/S = 10$; $Q/(S + F) = 2$

Estádio (nº)	ThO ₂ (g/l)		µgCe/gTh		Acidez livre (g/l)	
	Org.	Aq.	Org.	Org.	Aq.	
1	121	115	0,1	0,16	0,62	
2	132	180	n.d.	0,14	0,75	
3	136	239	n.d.	0,16	0,88	
4	145	294	n.d.	0,19	1,12	
5	135	239	n.d.	0,24	1,51	
6	108	80	n.d.	0,40	2,18	
7	37	4	n.d.	0,67	1,52	

n.d. = não determinado

A escolha das melhores condições para a operação composta reversão-lavagem fez-se de maneira análoga à operação composta extração-lavagem, pois o comportamento do urânio é significativamente alterado pela variação da acidez livre durante a operação reversão-lavagem⁽⁷⁰⁾. Determinaram-se as condições experimentais pelo método gráfico de McCabe-Thiele a partir do diagrama de equilíbrio determinado experimentalmente e da concentração no extrato orgânico lavado $y_p = y_1$, de 120 g/l em ThO₂, proveniente da operação extração-lavagem.

Ilustra-se o método gráfico na figura 3.7, para as relações volumétricas solvente de lavagem/solução aquosa de reversão, S'/Q' , de 0,1 e solução aquosa de reversão/extrato orgânico de alimentação + solvente de reversão, $Q'/(F' + S')$, de 0,9. A partir do balanço material de tório, obteve-se a concentração da solução aquosa purificada de tório descontaminada de urânio, x_p , de 94 g/l em ThO₂ no efluente lavado. Traçou-se a linha de operação da lavagem a partir do ponto x_p , com inclinação S'/Q' . Em seguida escalonaram-se os estádios de lavagem a partir de x_p , e observou-se que se obtém a concentração máxima de tório em menos de 4 estádios. Para determinar o número de estádios da reversão traçou-se a linha de operação a partir do ponto (y_w, x_0) com inclinação $Q'/(F' + S')$ e escalonaram-se os estádios de reversão a partir do ponto de encontro da linha de operação da lavagem com a curva de equilíbrio. Verificou-se que para recuperar 98 a 99% de tório, são necessários 4 estádios, obtendo-se ainda uma pequena reciclagem do tório e favorecendo a permanência do urânio na fase orgânica. Como a completa reversão de tório para a fase aquosa requer um grande número de estádios e impossibilita a separação efetiva de urânio do tório, e a reciclagem do tório da ordem de 1 a 2% não afeta a sua purificação, usaram-se 4 estádios nos experimentos de reversão de tório. As tabelas III.11 e III.12 e a figura 3.8 mostram os resultados.

Nestes dois experimentos de operação composta de reversão-lavagem visou-se a escolher a melhor relação volumétrica (orgânico/aquoso) e o número de estádios necessários na secção de lavagem para a descontaminação do urânio, e ainda, comprovar, na prática, os resultados obtidos pelo método gráfico de McCabe-Thiele.

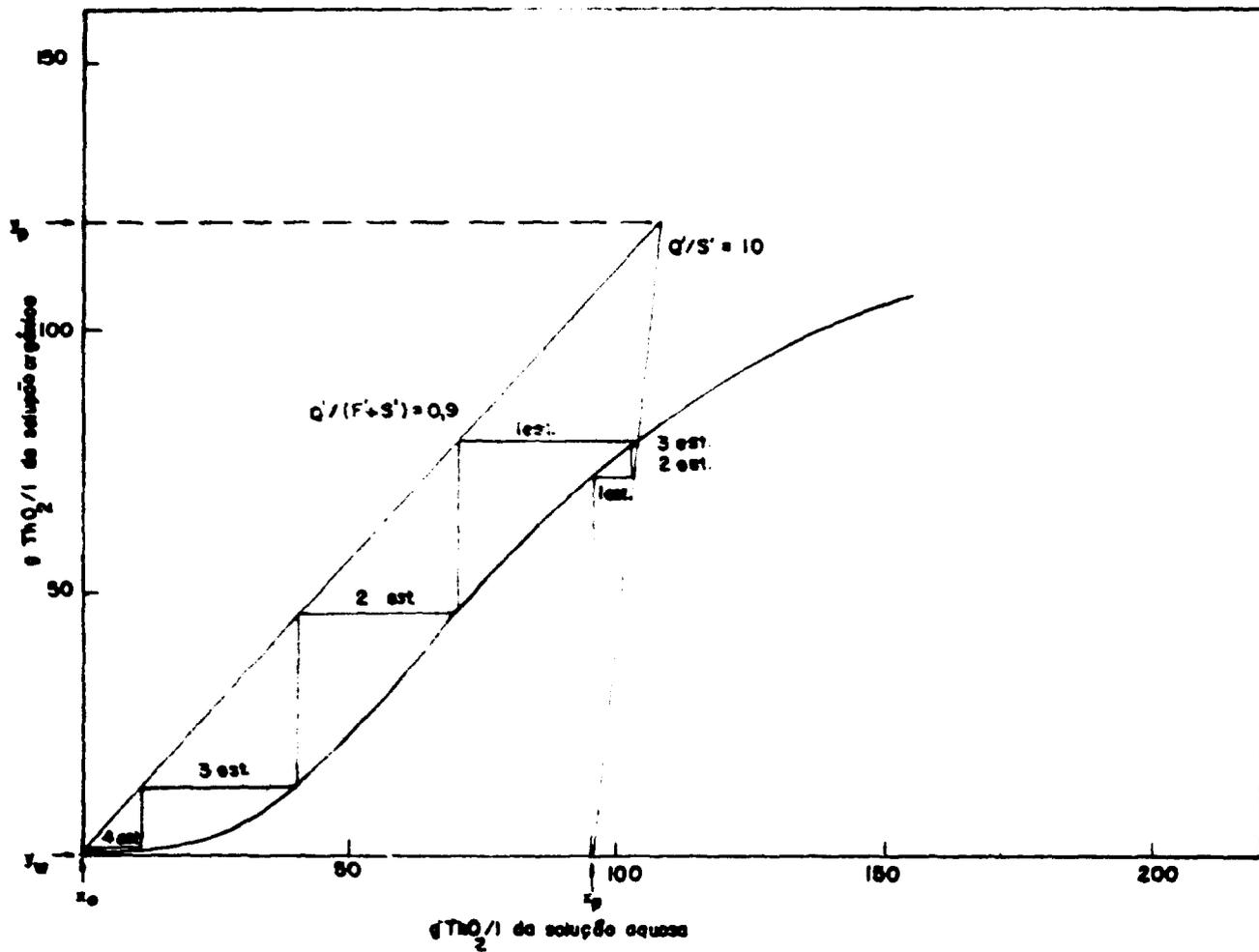


Figura 3.7 — Diagrama de Operação Composta de Reversão-lavagem. Cálculo da Relação Volumétrica e do Número de Estádios da Secção de Reversão para recuperação maior que 99%.

Tabela III.11

Experimento de Operação Composta Reversão-Lavagem

Forma de Contactação: pseudo contra-corrente
 Número de Estádios: 4 de reversão e 5 de lavagem
 Fase Orgânica de Alimentação: 120g/l em ThO₂; HNO₃ 0,18M
 Fase Orgânica de Lavagem: TBP 50% (v/v)-varsol contendo
 HNO₃ 0,36M
 Fase Aquosa de Reversão: água desionizada
 Relação Volumétrica: Q'/S' = 5; Q''/(F' + S') = 0,9

Estádio (nº)	ThO ₂ (g/l)		µgU/gTh Aq.	Acidez livre (M)	
	Org.	Aq.		Org.	Aq.
1	2,8	24	n.d.	0,00	0,01
2	28	55	n.d.	0,01	0,01
3	66	83	n.d.	0,03	0,04
4	72	119	n.d.	0,04	0,13
5	85	117	1,1	0,04	0,14
6	83	115	0,9	0,05	0,16
7	84	113	0,6	0,05	0,15
8	82	112	0,5	0,05	0,16
9	75	98	0,5	0,09	0,19

n.d. = não determinado

Tabela III.12

Experimento de Operação Composta Reversão-Lavagem

Forma de Contactação: pseudo contra-corrente
 Número de Estádios: 5 de lavagem e 4 de reversão
 Fase Orgânica de Alimentação: 120g/l em ThO₂; HNO₃ 0,18M
 Fase Orgânica de Lavagem: TBP 50% (v/v)-varsol; HNO₃ 0,36M
 Fase Orgânica de Reversão: água desionizada
 Relações Volumétricas: Q'/S' = 10; Q''/(F' + S') = 0,9

Estádio (nº)	ThO ₂ (g/l)		µgU/Th Aq.	Acidez livre (M)	
	Org.	Aq.		Org.	Aq.
1	1,1	1,3	n.d.	0,00	0,01
2	17	44	n.d.	0,00	0,03
3	50	72	n.d.	0,03	0,04
4	83	104	n.d.	0,05	0,14
5	78	104	1,7	0,06	0,13
6	79	105	1,5	0,05	0,16
7	76	105	1,3	0,05	0,15
8	77	105	0,9	0,04	0,15
9	70	97	0,8	0,06	0,17

n.d. = não determinado

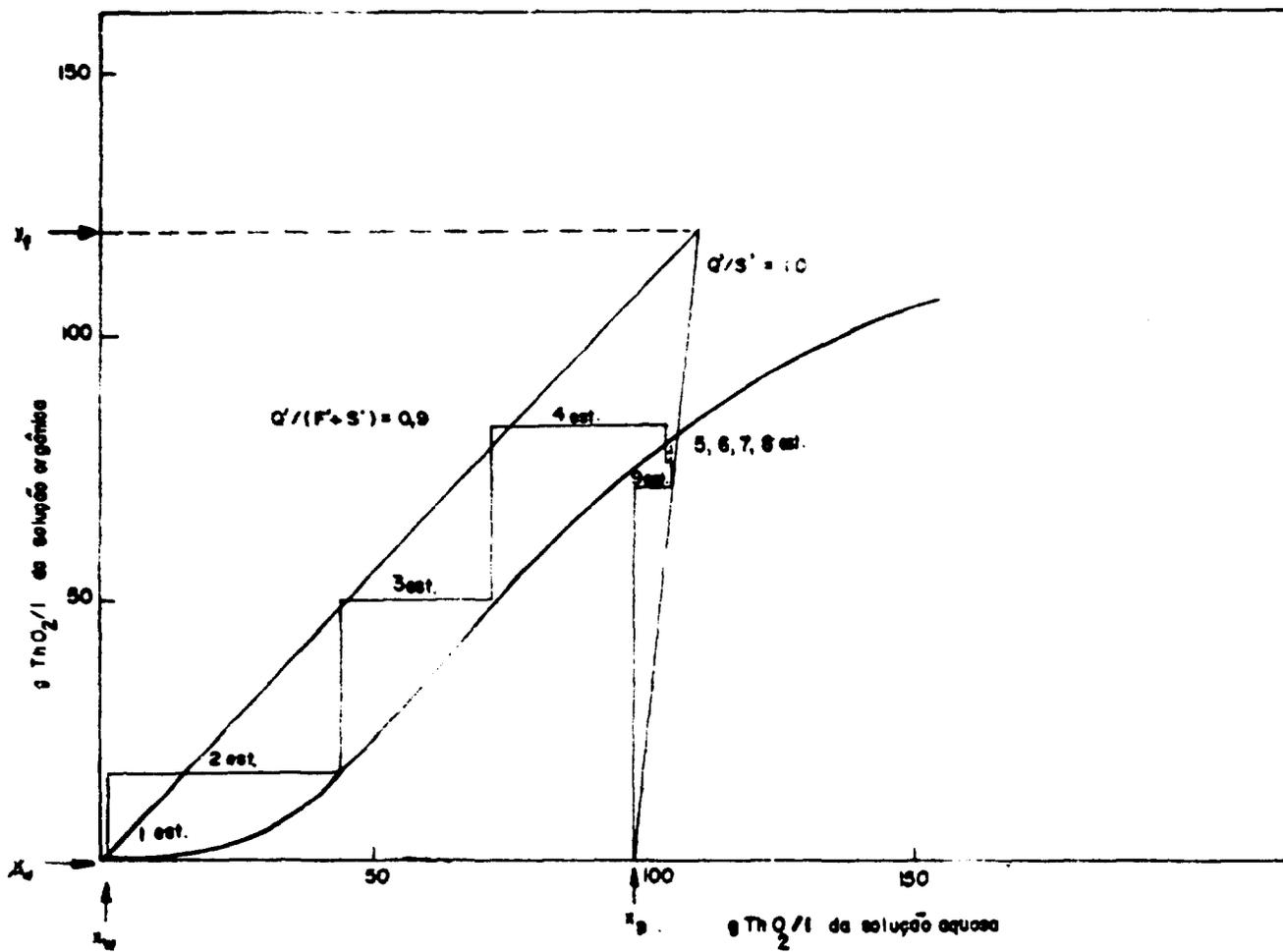


Figura 3.8 – Diagrama de Operação Composta de Reversão-lavagem. Experimento em pseudo-contracorrente.

A figura 3.8 mostra que o experimento realizado nas condições estabelecidas graficamente na figura 3.7 se ajusta perfeitamente, encontrando-se os desvios observados na concentração de tório no produto refinado e no solvente exaurido, efluentes y_p e y_w , dentro do erro experimental. Comparando os resultados obtidos nas tabelas III.11 e III.12 chega-se à conclusão que para se obter uma relação menor que $3 \mu\text{gU/gTh}$, de acordo com a especificação de pureza mais rigorosa existente, apenas um estágio de lavagem com o menor volume do agente extrator de urânio utilizado, $Q'/S' = 10$, é suficiente. Estes experimentos confirmaram os ensaios preliminares.

III.4.5.4 – Qualidade do Nitrato de Tório Purificado

Após a purificação do nitrato de tório com TBP-varsol, nas condições estabelecidas neste trabalho, percolou-se, continuamente, a solução aquosa de nitrato de tório numa coluna de vidro com 6 cm de diâmetro, contendo varsol puro até a altura de 20 cm, para eliminar o TBP residual arrastado. Analisou-se a solução de nitrato de tório obtida desta forma, e os resultados são mostrados na tabela III.13.

Tabela III.13

Análise da Solução de Nitrato de Tório Purificada pelos Métodos Descritos neste Trabalho.
Teor de ThO_2 : 97g/l. Acidez livre: 0,17 M

Impureza	$\mu\text{gEI/gTh}$	Impureza	$\mu\text{gEI/gTh}$	Impureza	$\mu\text{gEI/gTh}$
U	1	Er	< 0,15	Sm	< 0,1
B	< 0,1	Lu	< 0,06	Al	< 0,1
Cd	< 0,1	Tm	< 0,015	Ni	< 0,1
Ce	0,13	Cu	< 0,1	Mo	< 1
Dy	< 0,3	Zn	< 50	V	< 10
Eu	< 0,15	Sn	< 0,1	Cu	0,1
Gd	0,03	Fe	1	Si	< 100
Sm	0,15	Mn	< 0,1	Ca	< 100
Yb	0,015	Mg	0,1	Na	< 100
Y	0,015	Cr	< 0,1	P	< 10

Como exposto no item III.3 pode-se concluir que a qualidade do nitrato de tório obtido pelo método descrito e recomendado nesta dissertação está de acordo com as especificações internacionais.

III.5 – Conclusões sobre a Purificação de Tório por Extração com TBP-Varsol

A suposição de que a operação de extração é realizada como uma combinação de estádios discretos utilizada neste trabalho, tem limitações óbvias quando aplicado a equipamentos que operam diferencialmente onde não há separação física entre os estádios. A deturpação não é, entretanto, geralmente grosseira, e decresce à medida que o número de estádios aumenta. Há um método alternativo de resolver problemas de extração por solventes mediante os coeficientes de transferência de massa e unidades de transferência. O método fundamenta-se num tratamento matemático diferencial e é considerado, por alguns autores, superior ao método de estádios teóricos. Não se fez uso dele porque se

considerou que é menos proveitoso na interpretação dos vários fatores da extração que o método de estádios teóricos. O uso do diagrama de operação de McCabe Thiele, facilitou a compreensão dos fatores do sistema de extração estudado.

O método americano modificado, substituindo parcialmente o ácido nítrico pelo nitrato de sódio na operação composta extração-lavagem e o uso de água desionizada no lugar de ácido nítrico diluído na reversão-lavagem, mostrou-se simples e econômico. As concentrações próximas à saturação no extrato orgânico, obtido em quatro estádios de extração, asseguram uma eficiente descontaminação das impurezas. A reversão com água desionizada assegura uma recuperação quase total do tório, resultando numa solução de nitrato de tório de concentração aproximada de 97 g ThO_2/l . Desta maneira os equipamentos para a purificação de tório por extração com TBP varsol podem ser de menor tamanho.

O método de purificação de tório apresentado neste trabalho mostrou-se simples e eficaz, obtendo-se, a partir do concentrado produzido pela USAM, nitrato de tório como produto final de pureza nuclear, de acordo com as especificações internacionais^(23,26,44-49).

CAPÍTULO IV

PRECIPITAÇÃO DO OXALATO DE TÓRIO

IV.1 – Introdução

A precipitação do oxalato de tório a partir de soluções aquosas ácidas de nitrato de tório é uma fase intermediária geralmente, introduzida na produção de óxido de tório de grau nuclear. Os requisitos de alta pureza e baixo custo de produção fazem com que seja necessário estabelecer condições apropriadas de precipitação, a fim de obter um precipitado de fácil separação por filtração e que possa ser facilmente lavado das suas impurezas solúveis.

Quando se faz a precipitação do oxalato de tório em condições inadequadas, frequentemente resulta uma pasta dilatante ou uma lama grossa, ou mesmo uma suspensão fina deste sal. Este precipitado é de difícil manejo e pode causar muitos problemas na separação subsequente e na lavagem. A precipitação do oxalato de tório pela adição do ácido oxálico a uma solução de nitrato de tório pode ocorrer sob várias condições, mas a estrutura e as características físicas do oxalato resultante são fortemente afetadas pelas condições de precipitação. O sal formado nas condições usuais de precipitação, descritos posteriormente, é o hexahidratado, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com uma estrutura que varia de um pó amorfo a prismas quadráticos, ou frequentemente misturas de ambas as formas com tamanho variável de cristal.

Uma breve revisão histórica da preparação deste sal é apresentada por Pascal⁽⁴⁾. Sua preparação foi inicialmente descrita por Berzélius, por volta de 1829. Recentemente, com relação à produção de materiais férteis, a preparação de oxalato de tório de grau nuclear foi descrita por Lipkind e Newton⁽⁵⁵⁾, Ayers⁽⁷⁾, Tucker e Wilhelm⁽⁷⁸⁾, Haas e col⁽⁶³⁾ e Kinoshita e col⁽⁴³⁾.

De acordo com o trabalho de Lipkind e Newton⁽⁵⁵⁾, obtém-se oxalato de tório com boas características de filtração ajustando-se convenientemente a concentração inicial de HNO_3 livre, conforme a concentração de Th^{4+} , e ajuste da temperatura de precipitação, aconselhando-se um excesso de 5% de ácido oxálico. Por exemplo, o tório de uma solução de 43 g Th^{4+}/l poderia ser satisfatoriamente precipitado a 25 ou 75°C, ajustando-se a acidez para ácido nítrico 8 M e um excesso de 5% de ácido oxálico.

Ayers⁽⁷⁷⁾ estudou a influência do excesso de ácido oxálico na precipitação do oxalato a partir de soluções 0,1 a 2,4 M de HNO_3 e 5 a 7,5 g Th^{4+}/l . Fez-se a precipitação a quente (ebulição). De acordo com seus estudos, para uma solução de tório de acidez 0,2 M em HNO_3 é adequado um excesso de 100% de ácido oxálico. Já uma solução ajustada para 1,8 M em HNO_3 requer um excesso de 400%.

Tucker e Wilhelm⁽⁷⁸⁾, no decorrer do desenvolvimento de um método de purificação de tório, obtiveram precipitados cristalinos a partir de soluções de concentrações variando de 0,9 a 1,65 lb/gal, usando uma relação $(\text{HNO}_3/\text{Th}) = 4/1$ (mol/mol) e um excesso de 10% de ácido oxálico, agitando-se a mistura durante 1,5 h. Para soluções de concentrações acima ou abaixo do intervalo, resultavam precipitados tixotrópicos de difícil filtração e manejo.

Mais recentemente, Haas e col⁽⁶³⁾ descreveram a precipitação de oxalatos de tório com tamanho de partícula controlada, em pesquisa desenvolvida para a produção de ThO_2 destinado como "blankets" de reatores homogêneos. Seus resultados indicaram que se obtém precipitados satisfatórios pela precipitação de uma solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 1 M com ácido oxálico 1 M, nas temperaturas 10 a 15°C, durante 3 horas, com digestão durante 6 horas a 75°C.

Kinochita e col⁽⁴³⁾ estudaram o efeito da temperatura de precipitação na distribuição do tamanho das partículas do oxalato de tório. Precipitações a 6, 23 e 50°C, a partir de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 1 M com ácido oxálico 1 M, indicaram que a 6 e 23°C a distribuição máxima das partículas se achava em 0,8 μ ; a 50°C o máximo estava na vizinhança de 2 μ ; a 100°C o tamanho médio das partículas era muito maior e variava de 5 a 10 μ .

Comparando as condições de precipitação propostas pelos diferentes investigadores, conforme descrito, vê-se que não há concordância alguma. Entretanto, há uma certa conciliação na escolha das grandezas das variáveis.

No presente trabalho procurou-se estabelecer, inicialmente, as melhores condições de precipitação do oxalato de tório, usando-se as soluções de nitrato de tório preparadas pela técnica de extração com TBP-varsol, descrita nos primeiros capítulos.

Procurou-se obter precipitados de oxalato de tório cristalinos, de fácil filtração e com característico apropriado para a sua transformação em ThO_2 destinado à produção de óxido cerâmico para uso nuclear.

Uma análise da literatura existente no campo^(4,7,39,43,55,63,78) indica que a natureza do precipitado formado a partir de uma solução de determinada concentração é, principalmente, uma função de 4 variáveis: temperatura de precipitação, tempo de precipitação-digestão, concentração inicial de HNO_3 livre e excesso de ácido oxálico sobre a quantidade estequiométrica. Fez-se uma programação experimental baseada nestas variáveis⁽³⁹⁾.

IV.2 – Experimental

Fizeram-se as precipitações, em escala de laboratório, partindo-se de solução de nitrato de tório de 60 g/l em ThO_2 e ácido oxálico de 100 g/l. Adicionou-se o ácido oxálico sobre a solução de tório, sob agitação constante. Fez-se a adição do ácido oxálico à velocidade de 70 ml/min. Para efeito de comparação, precipitaram-se, em cada experimento, 58 g de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sem a germinação artificial; manteve-se o volume da solução após a adição de ácido oxálico em 1250 ml. Usou-se como reator um copo de 3 litros, provido de agitador e termômetro, imerso em um banho de água à temperatura constante. Controlou-se a temperatura de precipitação em $\pm 1^\circ\text{C}$ do valor desejado.

Fizeram-se as filtrações e as lavagens do precipitado na mesma temperatura de precipitação. Para isso usou-se um funil de Büchner, de 11 cm de diâmetro, aplicando-se vácuo de 51 ± 3 mm Hg. No final

da direita, entornava-se o conteúdo do reator. Se uma vez no fundo iniciava-se a sucção imediatamente. Media-se o tempo de filtração a partir deste momento. Como meio filtrante usou-se papel filtro azul, de um mesmo lote, da Schleicher & Schüll. A altura do precipitado era quase constante (6 mm) em todos os experimentos. Resultavam sempre filtrados limpos e totalmente isentos de tório.

Realizaram-se alguns experimentos preliminares com soluções preparadas a partir de nitrato de tório cristalizado, ácido nítrico e ácido oxálico de pureza técnica. Em seguida continuou-se o estudo, utilizando-se soluções de tório previamente purificadas por extração com solventes, como já descrito nesta dissertação.

IV.3 - Resultados e Considerações sobre a Precipitação de Oxalato de Tório

O trabalho experimental teve como objetivo primário o estabelecimento das condições necessárias para a obtenção de precipitados de oxalato de tório que apresentassem maior velocidade de filtração. Usaram-se soluções de 60 g/l em ThO_2 , correspondendo à solução mais diluída obtida na purificação de tório. Neste primeiro estudo⁽³⁹⁾ usou-se o "método de ascensão rápida" e programação experimental fatorial. Achou-se que a velocidade máxima de filtração, para soluções de 60 g/l em ThO_2 é alcançada pela precipitação a $60 \pm 4^\circ\text{C}$, para soluções com acidez livre HNO_3 $3,1 \pm 0,3 \text{ M}$ e excesso de ácido oxálico de $20 \pm 3\%$ e um período de precipitação-digestão de $28 \pm 2 \text{ min}$. Os resultados, entretanto, são válidos somente para soluções de nitrato de tório de 60 g/l em ThO_2 , não se aplicando para outras concentrações. Além disso, verifica-se também a necessidade de se usar grande excesso de ácido oxálico e grande consumo de ácido nítrico, tornando a precipitação anti-econômica. A precipitação do oxalato de tório em escala industrial exige uma instalação adicional para recuperar os reagentes caros e melhorar a economia.

Com base nestas considerações fizeram-se novos experimentos, fixando-se o excesso de ácido oxálico sobre o estequiométrico, em 5% para soluções de nitrato de tório com acidez livre $0,1-0,2 \text{ M HNO}_3$, aproximando-se das condições reais da purificação de tório descrito nesta dissertação. Estudaram-se como variáveis o tempo de precipitação x_1 , o tempo de digestão x_2 , e a temperatura de precipitação-digestão x_3 . Fez-se uma programação fatorial completa a dois níveis baseada nestas variáveis. Os níveis e os fatores selecionados para a segunda programação são apresentados na tabela IV.1. A tabela IV.2 mostra a segunda programação baseada nestes fatores e os resultados experimentais obtidos.

Tabela IV.1

Precipitação de Oxalato de Tório.
(Níveis dos Fatores da Segunda Programação)

Fator	Níveis		Nível de base	Unidade
	-	+		
x_1 tempo de adição do ácido oxálico, min.	10	20	15	5
x_2 tempo de digestão, min.	30	90	60	30
x_3 temperatura, $^\circ\text{C}$	70	90	80	10

A análise da tabela IV.2 indica que os níveis mais altos da temperatura e do tempo de digestão e o nível mais baixo do tempo de adição do ácido oxálico favorecem a filtração. Como a temperatura está no limite máximo utilizável em reatores abertos (90°C) e o tempo de adição é satisfatório, partiu-se para uma terceira programação a fim de observar o efeito do tempo de digestão, mantendo as outras condições constantes. A tabela IV.3 mostra a terceira programação e os resultados obtidos.

Tabela IV.2

Precipitação de Oxalato de Tório.
(Segunda Programação e Resultados)

Acidez livre inicial da solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,1 M					
Exp.	x_1	x_2	x_3	Velocidades observadas (ml/min.)	
				Filtração	Lavagem
1	-1	-1	-1	400	97
2	+1	-1	-1	455	79
3	-1	+1	-1	683	110
4	+1	+1	-1	530	81
5	-1	-1	+1	680	115
6	+1	-1	+1	581	146
7	-1	+1	+1	767	143
8	+1	+1	+1	767	118

Tabela IV.3

Precipitação do Oxalato de Tório. Efeito do Tempo de Digestão.
(Terceira Programação e Resultados)

Acidez livre inicial da solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$: 0,2 M Temperatura: 90°C Tempo de adição do ácido oxálico: 10 minutos			
Exp.	x_2	Velocidades Observadas (ml/min.)	
		Filtração	Lavagem
9	42	893	156
10	45	906	148
11	60	977	153
12	80	1087	121
13	90	1087	129
14	130	1168	183
15	142	1250	17
16	160	1168	154

A tabela IV.3 indica que a velocidade de filtração é crescente com o aumento do tempo de digestão. O aumento da velocidade de filtração é pequeno a partir de 80 a 90 minutos de digestão, para apresentar vantagens significativas na utilização de tempos mais longos. Pelas tabelas IV.2 e IV.3, observa-se que um acréscimo de 0,1 M na acidez livre inicial da solução de nitrato de tório aumenta aproximadamente 40% a velocidade de filtração, comparando os experimentos 7 e 13 realizados nas mesmas condições, com exceção da acidez livre inicial.

Pela análise dos resultados obtidos, com as limitações impostas de pequeno excesso de ácido oxálico (5%) e a concentração inicial de ácido nítrico igual à concentração de saída no processo de purificação por solventes (HNO_3 0,1 -- 0,2 M), concluiu-se que para uma solução de nitrato de tório de 60 g/l em ThO_2 , as melhores condições de precipitação do oxalato são:

Tempo de adição do ácido oxálico, minutos:	< 10
Tempo de digestão, minutos:	> 80
Temperatura de adição-digestão, °C:	90

Para investigar a aplicabilidade destas condições otimizadas às soluções de nitrato de tório de concentrações diferentes precipitou-se oxalato de tório em soluções de 50 a 110 g/l em ThO_2 . A tabela IV.4 mostra a quarta programação experimental e os resultados obtidos.

Tabela IV.4

Precipitação de Oxalato de Tório. Efeito da Concentração de Tório.
(Quarta Programação e Resultados)

Acidez livre inicial da solução de nitrato de tório: 0,2 M HNO_3 Temperatura de adição-digestão: 90°C Concentração de ácido oxálico: 100 g/l Tempo de adição: 10 minutos Tempo de digestão: 90 minutos		
Exp.	ThO_2 (g/l)	Velocidade de Filtração (ml/min.)
17	50	938
18	60	974
19	70	1056
20	80	1087
21	90	1103
22	100	1087
23	110	1087

Os resultados indicam que a velocidade de filtração aumenta no intervalo de 50 a 80 g/l em ThO_2 e se mantém quase constante no intervalo de 80 a 110 g/l em ThO_2 . As velocidades de lavagem do precipitado com água desionizada quente (90°C) logo após a filtração, variam de 10 a 30% do valor da velocidade de filtração do precipitado.

IV.4 – Conclusões sobre a Precipitação do Oxalato de Tório

As principais conclusões resultantes deste estudo de precipitação de oxalato de tório são:

- 1) Para uma solução de nitrato de tório de 60 g/l em ThO_2 , obtém-se a velocidade máxima de filtração, observando as condições de precipitação seguintes:

temperatura de precipitação-digestão:	$60 \pm 4^\circ\text{C}$
tempo de precipitação-digestão:	28 ± 2 minutos
concentração inicial de HNO_3 livre:	$3,1 \pm 0,3$ N
excesso de ácido oxálico sobre o estequiométrico:	$20 \pm 3\%$

- 2) Para uma solução de nitrato de tório de 60 g/l em ThO_2 , acidez inicial livre da solução de nitrato de tório entre 0,1 a 0,2 N HNO_3 e 5% de excesso de ácido oxálico, as melhores condições de precipitação são:

temperatura de precipitação-digestão:	90°C
tempo de adição de ácido oxálico:	< 10 minutos
tempo de digestão:	> 80 minutos

- 3) A velocidade de lavagem do precipitado com água desionizada a 90°C é de 70 a 90% mais baixa que a velocidade de filtração do oxalato de tório. Geralmente, quanto mais rápida a separação do precipitado resultante, por filtração, melhor é a sua lavagem.

CAPÍTULO V

CRISTALIZAÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO

V.1 – Introdução

A utilização de tório de alta pureza no ciclo do combustível correntemente faz-se a partir de soluções aquosas de nitrato de tório de concentrações maiores que 300 g/l em $\text{Th}^{(44)}$, ou de precipitados como oxalato de tório, obtido logo após a purificação, como descrito no capítulo anterior. Se o tório purificado não tem utilização imediata, é armazenado na forma de solução concentrada de nitrato de tório para reduzir o volume de estocagem ou de transporte. Quando se pretende a comercialização estoca-se o tório na forma de nitrato cristalizado.

^{232}Th decai gerando vários radioisótopos, cuja radioatividade introduz riscos de exposição, o que obriga à manipulação remota e dificulta as fases posteriores de fabricação dos elementos combustíveis. Por este motivo se tornam necessárias repurificações periódicas para descontaminar o tório de seus descendentes. A desvantagem de se estocar tório sob a forma de dióxido, obtido comumente como produto final, está no fato de ser este óxido altamente insolúvel. A inconveniência de armazená-lo sob a forma de oxalato de tório provém de necessidade de transformá-lo antes em hidróxido para que possa ser solubilizado com ácido nítrico⁽²¹⁾. Por estas razões e como na purificação de tório os custos se devem principalmente ao consumo de ácido nítrico, é conveniente armazenar o próprio nitrato, quando a utilização não é imediata.

A concentração das soluções de nitrato de tório, retiradas da fase orgânica e livres dos últimos traços de UO_2 , que pode provocar explosões quando se faz a evaporação, não apresenta dificuldades sérias. Os evaporadores devem ser construídos em aço inoxidável 304 L, devido ao caráter ácido dessas soluções.

A cristalização fracionada pela concentração por evaporação a vácuo, de soluções ácidas, seguida de separação dos cristais por centrifugação, estudado na França por Braun e col.⁽¹¹⁾, apresenta a vantagem de uma descontaminação adicional de impurezas como o ferro -- um contaminante usualmente presente devido ao emprego de aço inoxidável como material de construção dos equipamentos utilizados na etapa de purificação. A solução mãe é continuamente reciclada até que o teor de ferro atinja o limite tolerado, quando então é encaminhada para o início do processo de purificação. Este é o conhecido método "Krystal" o qual fornece uma mistura de nitrato de tório tetrahidratado e nitrato de tório hexahidratado.

A acidez da solução é o principal fator na obtenção de cristais. A evaporação de soluções ácidas provoca a retirada progressiva do ácido nítrico, levando à formação de sólido maciço, sem que ocorra a cristalização fracionada. Deve-se manter uma acidez livre de 0,7 M HNO_3 na solução sob evaporação, pela adição cuidadosa de ácido, para que ocorra a cristalização fracionada.

Obtém-se o nitrato de tório de grau comercial ou técnico como uma massa granular, com composição grosseiramente correspondente a $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Koppel e Holtkamp⁽²⁷⁾ prepararam um nitrato de tório dodecahidratado pela evaporação de soluções do sal comercial. Entretanto, não há alguma conclusão definitiva da existência do tetrahidratado.

Faz-se, na USAM, a obtenção do nitrato de tório sólido por meio de uma única operação de evaporação da solução ácida. O produto é granulado e de grau técnico. Faz-se a evaporação sob agitação contínua à pressão ambiente, até a formação de uma massa consistente, que por resfriamento, ainda sob agitação, forma grumos secos. A USAM solidifica também cloretos de terras raras, concentrando a solução por evaporação à pressão ambiente até a formação de uma mistura pastosa, despejada, ainda quente, em tambores metálicos, onde se solidifica por resfriamento.

A obtenção de soluções de nitrato de tório com teor maior que 300 g Th/l não apresenta, sob os aspectos mencionados, dificuldade séria alguma. A cristalização fracionada de nitrato de tório, apesar de resultar na boa aparência e na purificação adicional do produto, requer várias operações e equipamentos complexos, como os centrifugadores. Escolheu-se o método de solidificação porque o equipamento permite também a obtenção de soluções concentradas e constitui uma operação simples de evaporação. Faz-se o resfriamento em um recipiente de polietileno, que é a própria embalagem do produto do nitrato de tório.

Fizeram-se vários experimentos para a coleta de dados sobre a solidificação. Procurou-se conhecer a temperatura final da solução sob evaporação à pressão ambiente, que produzisse uma boa solidificação pelo resfriamento em um recipiente cilíndrico de polietileno.

V.2 – Experimental e Análise dos Resultados

Realizaram-se experimentos de evaporação de soluções de nitrato de tório puras, de 97 g/l em ThO_2 e 0,17 M em HNO_3 , provenientes dos estudos de purificação. O evaporador consistiu de um copo de 250 ml provido de um agitador mecânico e termômetro, imerso em um banho de óleo. Manteve-se constante uma diferença de temperatura de $10 \pm 2^\circ\text{C}$ entre o banho de óleo e a solução sob evaporação quando a temperatura da solução se aproximava da temperatura final desejada, evitando desta forma a ebulição violenta. Os resultados estão na tabela V.1.

Tabela V.1

Dados Experimentais para a Solidificação de Nitrato de Tório.
 Concentração Inicial da Solução de Nitrato de Tório: 97g/l em ThO_2 .
 Acidez Livre Inicial: 0,17 M em HNO_3

Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	Relação $\text{H}_2\text{O}/\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (mol/mol)	HNO_3 no coagulado (%)	Aspecto do produto Obtido
120	9,3	2,1	50% v/v de cristais na mistura
125	8,5	2,1	90% v/v de cristais na mistura
130	7,3	2,3	95% v/v de cristais na mistura
135	6,5	2,1	úmido
140	6,1	1,9	seco
145	5,8	1,7	translúcido
150	4,9	1,5	seco
155	4,4	1,4	translúcido
160	3,8	1,3	seco
			branco

Obtém-se facilmente nitrato de tório solidificado no intervalo de 140 a 150 $^{\circ}\text{C}$. Porém, deve-se manter a agitação contínua, sem nenhuma interrupção, depois que a solução atinge 138 $^{\circ}\text{C}$. Acima desta temperatura a interrupção e reinício da agitação provoca um violento desprendimento de vapores nitrosos no seio da solução, resultando em transbordamento e imediata solidificação da massa espumante.

Observou-se que o fenômeno de transbordamento ocorre mais facilmente quanto maior é a temperatura. A partir de 160 $^{\circ}\text{C}$ qualquer perturbação da solução sob evaporação, como a introdução de termômetro, resultou no transbordamento da solução. Devido a estas ocorrências, uma vez atingida a temperatura desejada, aumentava-se, cuidadosamente, a velocidade de agitação durante 2 minutos, sem aquecimento do banho e logo despejava-se cuidadosamente, a solução no recipiente de polistileno imerso em água à temperatura ambiente. Até 155 $^{\circ}\text{C}$, era possível realizar essa operação sem percalços. Acima dessa temperatura, durante a operação de transferência do líquido, o fenômeno ocorria. Se a agitação sem aquecimento fosse prolongada, resultava na solidificação da solução em um bloco no copo.

Como se obtém uma boa solidificação a 140 °C, adotou-se essa temperatura final da solução para as solidificações posteriores.

Durante o decorrer dos experimentos observou-se que o nitrato de tório solidificado é muito solúvel em água, liquefazendo-se pela simples exposição à umidade ambiente. O tempo para que isso ocorra depende do tamanho do sólido formado. A retirada do nitrato de tório solidificado da embalagem, para posterior utilização, faz-se pela introdução de água desionizada quente. Pode-se também, simplesmente, cortar o recipiente de polietileno.

V.3 – Conclusões sobre a Cristalização do Nitrato de Tório

O método de solidificação realizado em experimentos de laboratório, provou ser simples, desde que se mantenham as condições estabelecidas: temperatura máxima = 140 a 145 °C, agitação constante e transferência cuidadosa da solução concentrada para o recipiente de solidificação imerso em água à temperatura ambiente. Como o recipiente de solidificação pode ser um frasco comum de polietileno, facilita-se a embalagem e estocagem do produto. Um recipiente de polietileno contendo nitrato de tório solidificado nas condições aqui descritas, após dois anos, não apresentou vazamento ou sinais de deterioração.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Considerou-se a existência de uma indústria que beneficia as areias monazíticas, em funcionamento no país, para a realização deste trabalho. A USAM produz um produto de pureza técnica conhecido como "oxicarbonato de tório" como fase intermediária na produção de nitrato de tório de pureza técnica e como forma conveniente para estocagem no depósito da CNEN.

Os estudos iniciais de implantação de uma usina piloto no IEA-CEQ, com a finalidade de produzir sais de tório de alta pureza para fins nucleares, exigiu a definição das características da matéria prima de partida. Fez-se uma consulta à USAM e estabeleceu-se, de comum acordo, que esta passaria a fornecer o "oxicarbonato de tório". Utilizou-se nos estudos, portanto, como descrito, somente o "oxicarbonato de tório".

Deu-se maior ênfase nesta pesquisa ao esforço de se conseguir sais puros de tório para atender as necessidades dos programas de pesquisas em desenvolvimento no IEA. Conseguiu-se este objetivo principal, obtendo-se solução aquosa de nitrato de tório, nitrato de tório coagulado e oxalato de tório com características adequados para utilização na tecnologia de combustíveis atômicos, a partir de concentrado de tório produzido pela USAM (SP).

Seguiu-se com êxito a programação experimental, nas suas seis fases.

- 1) Dissolução do "oxicarbonato de tório" com ácido nítrico concentrado técnico e separação dos insolúveis por filtração, obtendo-se soluções clarificadas de nitrato de tório de concentração e características próprias para a purificação por extração com solventes.

- 2) Extração seletiva de tório e urânio com TBP 50% (v/v) em varsol e lavagem do extrato orgânico para complementação da descontaminação das impurezas.
- 3) Reversão seletiva de tório com água desionizada e descontaminação de urânio com TBP 50% (v/v) em varsol na solução aquosa de nitrato de tório.
- 4) Precipitação do oxalato de tório com ácido oxálico 100 g/l a partir da solução aquosa de nitrato de tório purificado e separação do oxalato de tório por filtração.
- 5) Cristalização de nitrato de tório purificado pela concentração por evaporação e embalagem em recipientes de polietileno.
- 6) Reaproveitamento de pequenos teores de urânio que acompanha o tório no oxicarbonato de tório original.

c) fluxograma proposto (figura 6.1) nesta dissertação possibilita ainda, o reaproveitamento das terras raras que acompanham o tório no seu concentrado original bem como a recuperação de radioisótopos naturais descendentes da família do tório, como o mesotório (^{228}Ra) e ^{212}Pb .

A separação dos insolúveis em suspensão, principalmente o ácido silícico, pelo ajuste das condições de dissolução com ácido nítrico e pela separação por filtração, permitiu a obtenção de soluções concentradas estáveis e de fácil decantação na fase seguinte de purificação por extração com solventes. Simplificou ainda a operação contínua de purificação, evitando a utilização de agentes inibidores de emulsões, como descrito por Krumholz e Brill⁽¹⁸⁾.

A substituição parcial de ácido nítrico pelo nitrato de sódio como agente salificador (NaNO_3 2,2 M – HNO_3 0,8 M) e a manutenção da concentração de nitrato de tório próxima da saturação no extrato orgânico, evitou a utilização de agentes redutores como a água oxigenada na fase de extração de tório. A adição de água oxigenada e outros redutores para reduzir o cério e, conseqüentemente, diminuir a sua extractabilidade, é um artifício frequentemente utilizado na purificação de tório com TBP. A presença do próprio tório e seus descendentes radioativos aumenta ainda mais a degradação do solvente já prejudicado pelo uso de alta concentração de ácido nítrico⁽²⁷⁾.

Como descrito, em sistemas que usam somente o ácido nítrico como agente salificador, o ácido é apreciavelmente extraído pelo TBP, diminuindo conseqüentemente a capacidade extratora do solvente em relação ao nitrato de tório. Observa-se também que a formação da segunda fase orgânica é mais pronunciada neste sistema do que naquele que faz a substituição parcial do ácido nítrico pelo nitrato de sódio.

O uso de TBP 50% (v/v) em varsol de baixa densidade aplicado ao sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ – HNO_3 0,8 M – NaNO_3 2,2 M permitiu a manutenção da alta capacidade do agente extrator e a ausência da segunda fase orgânica. Possibilitou também a disposição do resíduo de extração (rafinado) sem uma instalação adicional, onerosa, para a recuperação de ácido nítrico. Resultou, conseqüentemente, em menor degradação do TBP. Este fluxograma permite a produção de nitrato de tório de alta pureza a custos menores (economia de ácido nítrico).

A lavagem do extrato orgânico contendo tório e urânio com uma solução aquosa, após a fase de extração, é prática corrente. No caso particular da matéria prima utilizada nos experimentos contendo várias impurezas (tabela I.1), o método aqui estabelecido permite a obtenção de um produto mais puro que o exigido pelas especificações internacionais sem a operação de lavagem. A operação simples de extração, sem recorrer à operação composta de extração-lavagem assegurará, portanto, a descontaminação eficiente das terras raras, principais impurezas acompanhantes do tório.

O extrato orgânico com alta concentração de tório, obtido na extração, permite a obtenção de uma solução aquosa concentrada de nitrato de tório após a reversão.

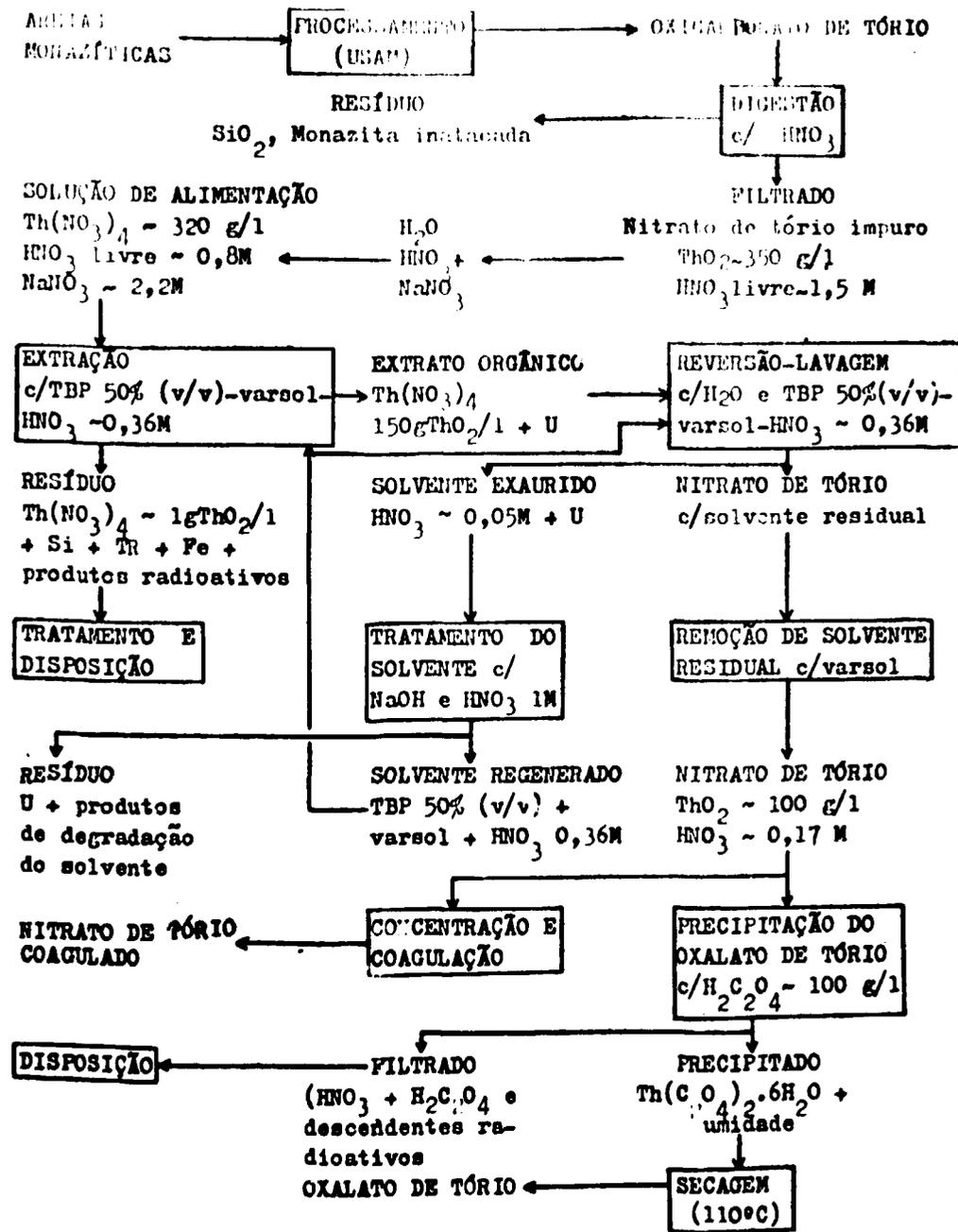


Figura 6.1 - Fluxograma sugerido nesta Dissertação para a Operação da Usina Piloto.

As duas operações, a reversão e a separação de urânio do nitrato de tório, realizadas conjuntamente em uma operação composta de reversão-lavagem permitiu a reversão de mais de 99% de nitrato de tório descontaminado de urânio e a obtenção de uma solução concentrada de nitrato pura apropriada para as fases seguintes de transformação em oxalato de tório e nitrato de tório coagulado.

A utilização do mesmo agente extrator usado na extração, TBP 50% (v/v) varsol-HNO₃ 0,36 M, para extrair o urânio da solução aquosa de nitrato de tório após a reversão, simplificou o método, evitando o uso de duas concentrações diferentes do TBP em varsol. Esta simplificação possibilitou a utilização da operação composta de reversão-lavagem.

O método aqui estabelecido permitiu a utilização de água desionizada, o solvente mais barato disponível, como solução de reversão.

A regeneração do solvente pela lavagem com soluções de NaOH ou Na₂CO₃ 1 M e seguida de lavagem com HNO₃ 1 M, conforme descrito na literatura^(27,52) e utilizada neste trabalho, mostrou ser eficiente para a remoção do urânio nele retido. O solvente assim tratado está em condições de voltar ao ciclo, sem nenhum inconveniente.

A remoção do TBP residual da solução aquosa de nitrato de tório purificada, pela percolação dessa solução numa coluna contendo varsol, mostrou-se eficiente, não apresentando resíduos de fósforo acima das especificações internacionais e não causando problemas durante a concentração, por evaporação, na operação de coagulação de nitrato de tório.

Na precipitação de oxalato de tório, a partir de soluções purificadas de nitrato de tório, obteve-se um sal de fácil filtração e com características apropriadas para a sua transformação em óxido de tório destinado à produção de óxido cerâmico para uso nuclear. Evitou-se a utilização de grandes excessos de ácidos oxálico e nítrico, os quais demandariam equipamentos adicionais para melhorar economia do método. Conseguiu-se, assim, uma economia adicional sobre os métodos empregados em outros países^(7,43,55,63,78), que utilizam grandes excessos de ácidos oxálico e nítrico para a mesma finalidade.

O método de acondicionamento de nitrato de tório pela solidificação nas condições aqui descritas, em recipientes de polietileno, provou ser simples. Após dois anos não apresentou vazamentos ou sinais de deterioração.

Os dados coletados nas várias fases de purificação de tório permitiu estabelecer o fluxograma geral do método, desde a dissolução do concentrado até o produto final puro, acondicionado.

Na realização deste trabalho encontrou-se grande dificuldade no controle analítico de baixas concentrações de impurezas importantes como as terras raras, cádmio, boro e urânio. Desenvolveram-se os métodos analíticos à medida que as necessidades se apresentavam. Estabeleceu-se praticamente a maioria dos métodos analíticos mais importantes durante o decorrer deste trabalho, como a determinação direta de cério em tório por espectrofotometria na região ultravioleta, e por espectrofluorimetria⁽²⁵⁾, análise de urânio em tório purificado, por ativação neutrônica⁽⁵⁾ (CRQ), determinação de cádmio por absorção atômica e de boro por espectrofotometria.

A realização deste trabalho motivou, portanto, o desenvolvimento e o estabelecimento de métodos analíticos adaptados especialmente para o método de purificação aqui estabelecido e treinamento de uma equipe familiarizada com os diversos aspectos da tecnologia de purificação de tório.

Estabeleceu-se, portanto, um infra-estrutura especializada, capaz de dar suporte ao funcionamento da planta piloto de purificação de tório, ora em vias de conclusão, projetada e em implantação com o subsídio fornecido por este trabalho.

ABSTRACT

This work describes an experimental study for the purification of thorium concentrate by solvent extraction ending in a product appropriate for utilization in nuclear reactor fuel element fabrication. The starting material was thorium concentrate furnished by Usina Santa Amaro (Nuclebras), S. Paulo.

The primary purpose of the study was to gain experience in the technology of thorium concentrate purification, and to establish the best conditions which would allow installation and operation of a pilot plant for training, and low scale production.

The experiments were carried out on a laboratory scale and the following operations were studied: dissolution, extraction scrubbing compound operation, stripping scrubbing compound operation, thorium oxalate precipitation, and thorium nitrate coagulation.

The best operating conditions were fixed from the data of the present experimental studies and the available literature.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante*. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento).
2. _____ & FRANÇA JR., J. M. *Usina piloto de purificação de urânio por troca iônica em funcionamento no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1970. (IEA-219).
3. ADLER, H. H. The economic mineralogy and geology of thorium. In: PROCEEDINGS of the thorium fuel cycle symposium, Gatlinburg, Tennessee, December 5-7, 1962. Oak Ridge, USAEC, s.d. (TID-7650). v.1, p.19-28.
4. ALBERT, A. et alii. Dérivés organiques du thorium. In: PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale, v.9: Titane, zirconium, hafnium, thorium*. Paris, Masson, 1963. p.1153-66.
5. ATALLA, L. T. *Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos*. São Paulo, 1973. (Tese de doutoramento).
6. AUDSLEY, A. et alii. The extraction of thorium from monazite. In: EXTRACTION and refining of the rarer metals: a symposium... held on 22nd and 23rd March, 1956, in London. The Institution of Mining and Metallurgy, 1957. p.351-72.
7. AYERS, A. S. Precipitation of thorium oxalate from nitric acid solutions. In: KATZIN, L. I., ed. *Production and separation of U²³³*. Oak Ridge, USAEC, Technical Information Service Extension, 1952. (TID-5223). pt.1. p.405-8.
8. BENEDICT, M. & PIGFORD, T. H. *Nuclear chemical engineering*. New York, McGraw-Hill, 1957.
9. BLACKMORE, T. H. et alii. *Distribution of rare-earth tracers between aqueous and tributyl phosphate-diluent phases: final report*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Jun. 1952. (BMI-261).
10. BOSWELL, J. M. et alii. Production of ²³³U with low ²³²U content. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge. *Thorium fuel cycle: proceedings of Second international symposium, Gatlinburg, Tennessee, May 3-6, 1966*. Oak Ridge, 1968. (CONF-660624). p.145-63.

11. BRAUN, C. et alii. The manufacture of pure thorium nitrate at Le Bouchet Plant. In: UNITED NATIONS, Geneva. *Proceedings of the Second United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 Sep. - 13 Sep. 1958, v.4: Production of nuclear materials and isotopes*. Geneva, 1958. p.202-7.
12. BRIDGER, G. L. et alii. *Production of pure thorium and uranium compounds by the acid dissolution of monazite sand*. Ames, Iowa, Ames Lab., Sep. 1951, decl. Mar. 1957. (ISC-170).
13. BRIL, K. J. Mass extraction and separation. *Prog. Sci. Technol. rare Earths*, Oxford, 1:30-61, 1964.
14. _____ & CAMARGO, N. U. *Estudo da filtrabilidade do produto da dissolução de hidróxido de tório em ácido nítrico, II*. São Paulo, ORQUIMA, Lab. Pesquisas, 1960. (LPO-3).
15. _____ & CAMARGO, N. U. *Sobre a estabilização de diluentes orgânicos usados no processo de extração de tório e urânio com tributilfosfato*. São Paulo, ORQUIMA, Lab. Pesquisas, 1959. (LPO-5).
16. _____ & KRUMHOLZ, P. *Développements récents dans la technologie du thorium*. S. n. t. [Datilografado].
17. _____ & KRUMHOLZ, P. *Estudo da transformação de sulfato de tório em óxido de tório*. São Paulo, ORQUIMA, Lab. Pesquisas, 1961. (LPO-4).
18. _____ & KRUMHOLZ, P. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1965. (IEA-115).
19. _____ & KRUMHOLZ, P. *Produção de urânio nuclearmente puro: estudo da descontaminação do urânio de tório e das terras raras pelo processo de extração com tributilfosfato*. In: 3rd INTER-AMERICAN symposium on the peaceful application of nuclear energy, Rio de Janeiro, 1960. Washington, D. C., Pan American Union, 1961. p.38-59.
20. _____ et alii. *Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório*. São Paulo, ORQUIMA, Lab. Pesquisas, 1959. (LPO-2).
21. BRODSKY, M. et alii. Production of thorium nitrate from uranothorianite ores. *Prog. nucl. Energy, ser. 3, Process Chem.*, London, 2:68-76, 1958.
22. BURKART, C. A. et alii. *Purification of thorium nitrate by solvent extraction with tributyl phosphate. 2. Mixer-settler pilot plant investigations: final report*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Jul. 1952, decl. Feb. 1957. (BMI-263).
23. BURKHARDT, W. et alii. *Production of dense thoria*. Cincinnati, Ohio Nuclear Systems Programs, Jul. 1969. (NLCO-1029).
24. CALKINS, G. D. et alii. *Recovery of thorium and uranium from monazite sand, v.1-2: final report*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Sep. 1950, decl. Feb./May, 1957. (BMI-243 e 243-A).
25. CAZZOTTI, R. I. & ABRÃO, A. *Direct spectrofluorimetric determination of cerium and other rare earth elements in thorium solution*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1973. (IEA-294).
26. COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE, Paris. *L'industrie minière de l'uranium*. Paris, s.d.
27. CUTHBERT, F. L. *Thorium production technology*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958.

28. EWING, R. A. et alii. *Purification of thorium nitrate by solvent extraction with tributyl phosphate: final report*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Jul 1952, decl. Feb. 1957. (BMI-262).
29. _____ et alii. *Refining of thorium by solvent extraction*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Oct. 1954, decl. Mar. 1957. (BMI-955).
30. FAREEDUDDIN, S. et alii. Production of nuclear grade thorium nitrate. In: UNITED NATIONS, Geneva. *Proceedings of the Second United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 Sep. - 13 Sep. 1958, v.4: Production of nuclear materials and isotopes*. Geneva, 1958, p.208-14.
31. FULDMAN, M. L. *Solvent extraction of aqueous solutions of rare earths: solvent extraction of thorium and rare earths from aqueous solution of monazite sand decomposed with sulphuric acid*. Ames, Iowa State College, Sep. 1949. (ISC-67).
32. FRANÇA JR., J. M. *Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, out. 1972. (IEA-277).
33. GINZBURG, F. L. & SHEIDINA, L. D. State of silicic acid in nitric solutions. *Radiokhimiya*, Moskva, 15(3):410-5, 1973.
34. GRAINGER, L. *Uranium and thorium*. London, G. Newnes, 1958.
35. GRESKY, A. T. et alii. *Laboratory development of the thorex process: progress report*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Dec. 1952, decl. Mar. 1957. (ORNL-1367, rev.).
36. _____. _____. *progress report for February 1, 1953 to July 31, 1953*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Apr. 1954, decl. Mar. 1957. (ORNL-1610, rev.).
37. HARRINGTON, C. D. & RUEHLE, A. E., eds. *Uranium production technology*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1959.
38. IKUTA, A. & COSTA, E. C. An experimental approach to the optimization of solvent extraction processes. In: SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE, San Antonio, Tex. *II Interamerican conference on materials technology, August 24-27, 1970, Mexico City, Mexico, v.1: Materials technology*. New York, ASME, 1970. p.175-84.
39. _____ & COSTA, E. C. *An optimization study of the precipitation of thorium oxalate*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, s.d. 1969. (IEA-183).
40. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Geology of uranium and thorium*. Vienna, 1962. (Bibliographical series, 4).
41. JAMRACK, W. D. *Rare earth extraction*. New York, Macmillan, 1963.
42. KAPLAN, G. E. Metallurgy of thorium. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the International conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955, v.6: Production technology of the materials used for nuclear energy*. New York, 1958. p.184-7.
43. KINOSHITA, H. et alii. *Fabrication of thorium oxide fuel element. 1. Thermal decomposition of thorium oxalate and particle size growth of thorium oxide by heating*. Tokai, Japan Atomic Energy Research Institute, Dec. 1965. (NSJ-Tr-50).

44. KISPERT, R. C. et al. Development of a thorium purification system. In: BUREAU OF MINES, *Summary technical report for the period October 1 - December 31, 1965*. Cincinnati, Ohio, National Lead Co. of Ohio, Feb. 1966. (NLCO-970) p.1.1-22.
45. KREMES, H. E. Recovery of thorium from monazite. *Prog. nucl. Energy ser. 3, Process Chem.*, London, 2:56-60, 1958.
46. KRUMHOLZ, P. Aspectos da industrialização da monazita. *Bolm Ass. bras. Metais*, São Paulo, 5:545-51, 1949.
47. _____ & GOTTDENKER, F. The extraction of thorium and uranium from monazite. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1966*, v. 8: *Production technology of the materials used for nuclear energy*. New York, 1956. p.126-8.
48. _____ et alii. *Estudo da filtrabilidade do produto da dissolução de hidróxido de tório em ácido nítrico, 1*. São Paulo, ORQUIMA, Lab. Pesquisas, 1959. (LPO-2-A).
49. _____ et alii. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro: estudo das condições que determinam o grau de pureza de nitrato de tório obtido por extração com tributilfosfato*. São Paulo, ORQUIMA, Lab. Pesquisas, 1959. (LPO-1).
50. KUMAR, S. V. *Removal of entrained tributyl phosphate in aqueous streams using a spray column*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1973. (BARC-657).
51. LANE, J. Jr. ORNL studies of thorium utilization economics. In: PROCEEDINGS of the thorium fuel cycle symposium, Gatlinburg, Tennessee, December 5-7, 1962. Oak Ridge, USAEC, s.d. (TID-7650). v.2, p.738-61.
52. LEROY, P. *Étude du solvant phosphate tributylque 30% dodecane*. Fontenay-aux-Roses, Fr., CEA, Centre d'Études Nucléaires, 1967. (CEA-R-3207).
53. LIMA, F. W. & ABRÃO, A. *Produção de compostos de urânio atômicaamente puros no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abr. 1961 (IEA-42).
54. LIMA, G. R. *Indústria de terras raras no Brasil: palestra realizada na XXI Reunião anual da SPBC*. Porto Alegre, Jul. 1969. [Mimeografado].
55. LIPKIND, H. & NEWTON, A. S. Precipitation of thorium oxalate. In: KATZIN, L. I., ed. *Production and separation of U²³³*. Oak Ridge, USAEC, Technical Information Service Extension, 1952. (TID-5223).
56. LONG, J. T. Separation processes. In: _____, *Engineering for nuclear fuel reprocessing*. New York, Gordon and Breach, 1967. p.161-272.
57. McKAY, H. A. C. The partition of uranyl nitrate between water and organic solvents. *Trans. Faraday Soc.*, London, 47:428-36, 1951.
58. _____. Tributyl phosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinide elements. *Prog. nucl. Energy, ser. 3, Process Chem.* 1:122-9, 1956.
59. McNAMEE, R. I. & WISCHOW, R. P. *Murex process: terminal report*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jan. 1956, decl. Mar. 1957. (ORNL-1873).
60. MÄRCUS, Y. & KERTES, A. S. *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*. London, Interscience, 1969.

61. MELLO, J. C. & URRAN, C. W. *Necessidades em combustíveis nucleares*. Belo Horizonte, CNEN, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1966. (CNEN-CERP 66/1).
62. OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge *Thorium fuel cycle: proceedings of the Second international symposium, Gatlinburg, Tennessee, May 3-6, 1966*. Oak Ridge, 1968. (CONF.660524).
63. PEARSON, R. L. et alii. *Preparation of ThO₂ for homogeneous reactor blanket use*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jun. 1958. (ORNL-2509).
64. PRAKASH, B. et alii. *Metallurgy of thorium production*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1962. (Review series, 22).
65. PREÇO de custo da monazita. In: COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, Rio de Janeiro. *Relatório anual, 1971*. Rio de Janeiro, 1972. p.434.
66. PROGRESS report for the period covering August 16 – September 15, 1960. Cambridge, Mass., Ionics Inc., 1960. (TID-6839).
67. PROGRESS report in metallurgy. Ames, Iowa State College, May 1947, decl. Mar. 1957. (ISC-6).
68. RODDEN, C. J. The role of the analyst in the preparation of high purity nuclear materials. *J. Chem. Educ.*, Easton, Pa., 36:458-62, 1962.
69. ROHDEN, C. & PELTIER, M. U. S. Pat. 2,783,125 (Feb. 26, 1957) assigned to Société de Produits Chimiques des Terres Rares apud KREMERS, H. E. Recovery of thorium from monazite. *Prog. nucl. Energy, ser. 3, Process Chem.*, London, 2:59, 1958.
70. RYON, A. D. *McCabe-Thiele graphical solution of uranium-thorium partitioning from 30% TBP-AMSCO solvent*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jan. 1961. (ORNL-3045).
71. SANTOS, T. D. S. *Combustíveis cerâmicos e grafita*. Rio de Janeiro, Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1961. (CNEN-1-EN).
72. SHEPHERD JR., M. J. & REIN, J. E., eds. *Manual of the analytical methods used by the control laboratory at the chemical processing plant, pts. 1-2*. Idaho Falls, Idaho, Phillips Petroleum Co., Atomic Energy Div., Jan. 1955. (IDO-14316).
73. SIEKIERSKI, S. The influence of diluent on extraction of europium and thorium nitrates by tri-n-butylphosphate. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 24:205-14, 1962.
74. SOLVENT, extn symposium Gatlinburg, Tenn., Oct. 23-26, 1962 apud BRIL, K. J. & KRUMHOLZ, P. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1965. (IEA-115). p.24.
75. SPEDDING, F. H. et alii. *Extraction and purification of thorium*. USAEC report CC-2393, 1945 apud KRUMHOLZ, P. et alii. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro: estudo das condições que determinam o grau de pureza de nitrato de tório obtido por extração com tributilfosfato*. São Paulo, ORQUIMA, Lab. Pesquisas, 1959. (LPO-1). p.1.
76. TAYLOR, C. W. et alii. *Solvent extraction of thorium from Brazilian sludges*. Cincinnati, National Lead Co. of Ohio, Jun. 1954. (FMPC-435).
77. TEMPLETON, C. C. & HALL, N. F. *J. Phys. Colloid Chem.*, 51:1441, 1947 apud BEARSE, A. E. et alii. The refining of thorium by solvent extraction. *Prog. nucl. Energy, ser. 3, Process Chem.*, London, 2:61, 1958.

78. TUCKER, W. D. & WILHELM, H. A. Production of thorium metal. 1. Purification of thorium nitrate and the subsequent production of thorium oxalate. In: NUCLEAR science and technology: extracts from Journal of metallurgy and ceramics, issue numbers 1-6, July 1948 - January 1961. Ames, Iowa, Ames Lab., s.d. (TID-2501). p.163-72.
79. WEISSERT, L. R. & SCHILEO, G. *Fabrication of thorium fuel elements*. Hinsdale, Ill., American Nuclear Society, 1968.
80. WHATLEY, M. E. *A summary of the separation operations*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Apr. 1958. (ORNL-2477).
81. _____ & BRIDGER, G. L. *Solvent extraction of solutions containing rare earths: preparation of thorium compounds from monazite by sulfuric acid decomposition and solvent extraction*. Ames, Iowa, Ames Lab., Jun. 1950, decl. Feb. 1957. (ISC-115).
82. _____ et alii. *Purification of thorium by solvent extraction*. Ames, Iowa, Ames Lab., Jul. 1953, decl. Feb. 1957. (ISC-415).
83. WHICH PROCESS to free rare earths from raw monazite ore? *Chem. Eng.*, Albany, N. Y., 66(15):62-4, 1959.
84. YAFEE, L. *Canad. J. Res., B.* 27:638, 1949 apud BEARSE, A. E. et alii. The refining of thorium by solvent extraction. *Prog. nucl. Energy, ser. 3, Process Chem*, London, 2:61, 1958.

