

# TRANSFORMAÇÃO VIA PERÓXIDO DE UM HIDRÓXIDO BRUTO DE TÓRIO EM NITRATO PARA CAMISAS DE LAMPIÃO

Antonio Alves de Freitas, Fátima Maria Sequeira de Carvalho, João Coutinho Ferreira, Alcídio Abrão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Av. Lineu Prestes 2.242  
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

## RESUMO

Apresenta-se neste trabalho um processo alternativo para a recuperação e purificação de tório partindo-se de um hidróxido bruto como precursor, cuja composição média é 60,1% em óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ), 18,6% em óxidos de terra raras ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ) e impurezas comuns como silício, ferro, titânio, chumbo, sódio e outros. Este material foi produzido industrialmente da monazita processada no Brasil e estocado há alguns anos. Este hidróxido de tório bruto é tratado com ácido nítrico a quente e, depois da digestão e adição de floculante, é filtrado para a separação da fração insolúvel. Usando-se esta solução de nitrato de tório, precipitou-se o peróxido após o ajuste do pH e a adição controlada de peróxido de hidrogênio. O peróxido de tório assim obtido foi dissolvido com ácido nítrico e o nitrato de tório resultante tem qualidade para ser usado na fabricação de camisas para lampião a gás. Os elementos das terras raras são recuperados totalmente no filtrado do peróxido de tório.

Keywords: crude thorium hydroxide dissolution; thorium peroxide; mantle grade thorium nitrate

## I. INTRODUÇÃO

Recentemente foi relatado pelos autores [1] um processo para a separação de tório das terras raras para a obtenção de um nitrato de tório de alta pureza, por precipitação controlada de peróxido de tório, com peróxido de hidrogênio. Partiu-se da dissolução de um sulfato de tório hidratado, grau comercial, contendo os elementos das terras raras como as principais impurezas, estando presentes também quantidades menores de silício, ferro, titânio, chumbo, sódio e outros.

O peróxido de tório pode ser obtido de soluções alcalinas, neutras ou levemente ácidas, formando compostos de composições variadas. Para uma solução neutra, o peróxido formado é gelatinoso e transparente; o obtido em soluções levemente alcalinas é menos gelatinoso e possui um menor teor de peróxido de tório. Já o preparado de soluções levemente ácidas é opaco e apresenta boa filtrabilidade [2], sendo precipitado quase completamente.

Trabalhos recentes [3,4] apresentam a precipitação do tório com hidróxido de amônio e pirofosfato de sódio a partir de um licor da lixiviação da xenotima, ocorrendo também a precipitação conjunta das terras raras leves. Embora o trabalho clássico de Rodden [2] apresente os aspectos e procedimentos para a precipitação do peróxido de tório com vista ao trabalho analítico, nenhuma outra publicação foi encontrada sobre a separação do tório das terras raras por meio da precipitação com peróxido de hidrogênio,

envolvendo quantidades substanciais dos mencionados elementos.

O concentrado de tório utilizado neste trabalho é proveniente do tratamento das areias monazíticas encontradas em várias regiões da costa brasileira. A areia é tratada com hidróxido de sódio, em autoclave, obtendo-se do minério o fosfato trissódico solúvel, misturado com hidróxidos dos elementos de terras raras e de tório. Este processo foi feito em escala industrial, processando 2000 toneladas de monazita por ano, desde 1949 até 1992. Durante estes vários anos de operação da fábrica foram obtidos diversos tipos de concentrados de tório, entre eles um oxocarbonato de tório (OCTO), um sulfato de tório hidratado na forma de  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , um hidróxido denominado de "Torta II" e alguns outros concentrados também na forma de hidróxido bruto de tório.

No presente trabalho relata-se um processo para a recuperação de tório e das terras raras contidos num hidróxido bruto, aqui identificado como HTBR, cuja composição média apresenta 60,1% em óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ), 18,6% em óxidos de terras raras ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ) e impurezas comuns como silício, ferro, titânio, chumbo, sódio e outros elementos.

O objetivo da pesquisa relatada é o aproveitamento do tório e das terras raras contidos no mencionado hidróxido bruto de tório, por meio da precipitação seletiva do peróxido de tório em meio ácido, culminando com a preparação de nitrato de tório de qualidade para uso em camisas

incandescentes para lampião a gás. As terras raras, como um grupo, são reaproveitadas no filtrado do peróxido de tório.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

**Materiais.** Foram utilizados na pesquisa os materiais listados a seguir:

HTBR – hidróxido bruto de tório, produzido pela Administração da Produção da Monazita ( APM ), depois Nuclemon ( Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda ) que sucederam às Indústrias Químicas Orquima. S/A produziram o hidróxido de tório bruto com teores médios de 60,1% ThO<sub>2</sub>, 18,6% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,4 % umidade, e elementos menores Si, Fe, Ti, Na.

Ácido Nítrico grau comercial. Floculante: M –11,3108-G

Peróxido de hidrogênio, grau comercial, 30% em massa ( 100 volumes ).

O processo consiste nas seguintes etapas:

**Dissolução do HTBR.** Pesam-se aproximadamente 50g do hidróxido de tório bruto. Dissolvem-se em cerca de 150mL de ácido nítrico 7M, com agitação mecânica, mantendo-se a temperatura de digestão ao redor de 95°C. Em seguida, adicionam-se 150 mL de floculante 0,1% para a separação da sílica. Mantém-se a agitação por mais cinco minutos e filtra-se a vácuo. Lava-se o precipitado com pouca água. Após filtração e lavagem, o filtrado é levado à precipitação com peróxido de hidrogênio.

**Precipitação do Peróxido de Tório.** Ao filtrado da sílica, adicionam-se 100 mL de hidróxido de sódio 200 gL<sup>-1</sup>, para manter o pH em 2,0-2,5. Em seguida adicionam-se, lentamente, 120 mL de água oxigenada a 30% em massa ( 100 volumes ), obtendo-se um precipitado branco, volumoso, de peróxido de tório. Terminada a adição da água oxigenada, mantém-se a agitação por mais 40 - 50 minutos e filtra-se a vácuo. Lava-se o precipitado várias vezes com água destilada.

**Preparação do Nitrato de Tório.** Para a obtenção da solução de nitrato de tório, dissolve-se o precipitado de peróxido em 140 mL de ácido nítrico 7 mol L<sup>-1</sup>, sob constante agitação. A solução de nitrato de tório assim preparada tem concentração de 107 g L<sup>-1</sup> de ThO<sub>2</sub> e acidez livre 3,5 M.

**Recuperação das Terras Raras.** A quase totalidade das terras raras encontra-se no filtrado do peróxido de tório. Aquece-se o filtrado até a fervura para eliminar o excesso de peróxido de hidrogênio. A seguir precipitam-se as terras raras por meio da adição de solução de ácido oxálico. Deixa-se em repouso para esfriar e em seguida filtra-se o precipitado dos oxalatos de terras raras. A partir deste concentrado, faz-se o tratamento para o fracionamento e purificação dos elementos das terras raras [5,6].

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de tório e terras raras no hidróxido de tório HTBR foram feitas por gravimetria e por titulação complexométrica com EDTA. Os valores médios para tório, terras raras totais e umidade estão na Tabela 1. Utilizou - se o método de determinação da concentração de tório por titulação [7], e para a determinação da concentração de óxidos totais de terras raras em solução [8].

TABELA 1. Análise do HTBR Via Úmida

| Componente                     | Teor ( % ) |
|--------------------------------|------------|
| ThO <sub>2</sub>               | 60,1       |
| TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18,6       |
| H <sub>2</sub> O               | 10,4       |

O teor das terras raras individuais no HTBR foi determinado por fluorescência de raios-X, cujos resultados estão na Tabela 2.

| Óxido                           | Teor ( % ) | Óxido                          | Teor ( µg/g ) |
|---------------------------------|------------|--------------------------------|---------------|
| CeO <sub>2</sub>                | 5,52       | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 872           |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3,83       | PbO                            | 794           |
| Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 1,63       | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 753           |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 1,61       | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 541           |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1,61       | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | 496           |
| TiO <sub>2</sub>                | 1,27       | Na <sub>2</sub> O              | 383           |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1,12       | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 382           |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,81       | K <sub>2</sub> O               | 351           |
| SiO <sub>2</sub>                | 0,67       | CuO                            | 300           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,19       | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 242           |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,17       | MgO                            | 222           |
| CaO                             | 0,15       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 217           |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,12       | ZrO <sub>2</sub>               | 128           |
|                                 |            | MnO                            | 43            |

TABELA 2. Análise dos Óxidos de Terras Raras no HTBR pelo Método de Fluorescência de Raios – X [9].

Os elementos em concentrações menores no HTBR foram analisados por espectrografia de emissão óptica, cujos resultados estão na Tabela 3.

TABELA 3. Análise das Impurezas Metálicas do HTBR por Espectrografia de Emissão Óptica [10].

| Elemento | Teor ( $\mu\text{g/g}$ ) |
|----------|--------------------------|
| Cd       | <0,2                     |
| B        | 1,5                      |
| Fe       | >200                     |
| Cr       | <2                       |
| Zn       | <50                      |
| Si       | <20                      |
| Al       | <2                       |
| Mn       | 1                        |
| Mg       | 10                       |
| Pb       | >200                     |
| Sn       | <1                       |
| Bi       | <5                       |
| V        | <0,5                     |
| Cu       | <2                       |
| Ba       | 1                        |
| Ca       | 20                       |
| Sb       | <2                       |
| Ti       | 4                        |

Neste trabalho, em vários outros experimentos, precipitou-se o peróxido de tório em pH's 1 a 3, obtendo-se melhores resultados em pH=2, sendo que nesta condição o precipitado era mais volumoso e de filtração melhor. Acima de pH=3, inicia-se a precipitação dos hidróxidos, correndo-se o risco da precipitação conjunta das terras raras.

Fez-se o controle analítico do peróxido de tório obtido nos diversos experimentos por meio do método de fluorescência de raios-X. A composição final do óxido de tório obtido pela calcinação do peróxido de tório em 900°C por uma hora, está na tabela 4.

TABELA 4. Análise por Fluorescência de Raios - X do Óxido de Tório Obtido por Calcinação do Peróxido [9].

| Oxido                          | Teor ( % ) | Óxido                          | Teor $\mu\text{g/g}$ ) |
|--------------------------------|------------|--------------------------------|------------------------|
| ThO <sub>2</sub>               | 96,60      | ZrO <sub>2</sub>               | 966                    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2,30       | CeO <sub>2</sub>               | 789                    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,62       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 416                    |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,12       | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 328                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,10       | CuO                            | 281                    |
|                                |            | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 251                    |
|                                |            | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 194                    |
|                                |            | Na <sub>2</sub> O              | 173                    |
|                                |            | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 159                    |
|                                |            | MgO                            | 91                     |
|                                |            | PbO                            | 63                     |
|                                |            | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 31                     |
|                                |            | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | 18                     |
|                                |            | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <10                    |
|                                |            | MnO                            | <10                    |
|                                |            | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | <10                    |

Nos vários experimentos não se detectou a presença de tório no filtrado do peróxido, garantindo-se então que a precipitação do peróxido, nas condições aqui descritas, é quantitativa.

O peróxido de tório obtido pelo método de precipitação descrito neste trabalho apresentou-se sempre com um teor de tório acima de 96%, adequado à fabricação de nitrato de tório para uso em camisas incandescentes para lâmpadas a gás. A dissolução do peróxido de tório para a obtenção da solução de nitrato de tório, pela adição de ácido nítrico, é simples e rápida.

#### IV. CONCLUSÃO

A precipitação do peróxido de tório deve ser realizada em um pH rigorosamente controlado na faixa de 2,0-2,5, para se obter um produto de melhor filtrabilidade e precipitação completa do tório. A pureza obtida por este processo atinge teores de tório superiores a 96%, tornando-se um método simples e prático para a purificação do hidróxido de tório bruto de forma a se obter uma solução de nitrato de tório adequado à comercialização para camisas incandescentes para lâmpadas a gás.

É possível, também, obter um peróxido de tório de maior pureza, sacrificando-se o aspecto quantitativo, isto é, deixando uma fração do tório passar para o filtrado juntamente com as terras raras. Como o objetivo do trabalho era a obtenção de nitrato de tório para uso em camisas incandescentes de lâmpada, o processo aqui descrito é adequado.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os pesquisadores e técnicos dos laboratórios de química analítica, fluorescência de raios - X, e espectrografia de emissão óptica, do Centro de Química e Meio Ambiente que realizaram as análises e a todos que direta ou indiretamente muito contribuíram para a execução deste trabalho.

#### REFÊRENCIAS

- [1] Abrão, A., Freitas, A. A., and Carvalho, F. M. S., **Preparation of Highly Pure Thorium Nitrate Via Thorium Sulfate and Thorium Peroxide**, Journal of Alloys and Compounds, 323-324, 53-56 (2001)
- [2] Rodden, C. J., and Warf, J. C., **Analytical Chemistry of the Manhattan Project**, MacGraw-Hill Book Company, p.168 (1950)
- [3] Vijayalakshmi, R., Mishra, S. L., Singh, H., and Gupta, C.K., **Processing of Xenotime Concentrate by Sulphuric Acid Digestion and Selective Thorium Precipitation for Separation of Rare Earths** Hydrometallurgy, 61, 75-80 (2001)

[4] Alex, P., Suri, A. K., and Gupta, C. K., **Processing of Xenotime Concentrate**, Hydrometallurgy, 50, 331-338 (1998)

[5] Queiroz, C. A. S., Figueiredo, A. M., e Abrão, A., **Obtenção de Óxidos de Lantânio e Neodímio para Uso como Padrões Espectroquímicos**, Publicação ACIESP N.89, vol. I, 1994, p.1165-179.

[6] Abrão, A., **Recent Advances and Actual Status of Actinides and Lanthanides Research** at the IPEN-CNEN/SP, Brasil., Inorganic Chimica Acta, 140, 207-213,1987.

[7] Manual de Métodos Analíticos IPEN, **Determinação da Concentração de Tório por Titulação . Procedimento IPEN QI 052.**

[8] Manual de Métodos Analíticos IPEN, **Determinação da Concentração de Óxidos Totais de Terras Raras em solução. Procedimento IPEN QI 053.**

[9] Manual de Métodos Analíticos IPEN, **Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WD - XRF) Método de Parâmetros Fundamentais.** Equipamento RIX 3000 - Rigaku. Preparação de amostra - pastilha prensada de dupla camada, usando cera Wax como aglutinante.

[10] Manual de Métodos Analíticos IPEN, **Determinação de Impurezas em Urânio e seus Compostos. Procedimento IPEN QI 001.**

## ABSTRACT

An alternative process for the recovery and purification of thorium starting from a crude thorium hydroxide as the precursor is outlined in this paper. Its composition is 60.1% thorium oxide ( $\text{ThO}_2$ ), 18.6% rare earth oxides ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ), and common impurities like silicium, iron, titanium, lead and sodium. This material was produced industrially from the monazite processing in Brazil and has been stocked since several years.

The crude thorium hydroxide is treated with hot nitric acid and after the digestion and addition of flocculant it is filtered for the separation of the insoluble fraction. Using this nitrate solution, the thorium peroxide is precipitated after adjustment of pH and controlled addition of hydrogen peroxide. The final thorium peroxide is dissolved with nitric acid and the resulting thorium nitrate is mantle grade quality. Rare earth elements are recovered from the thorium peroxide filtrate.

The main process parameters for the peroxide precipitation, like pH and temperature and main the results are presented and discussed.