



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

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

LUCIANO FERRONI GOMES

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:
Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho

**São Paulo
2004**



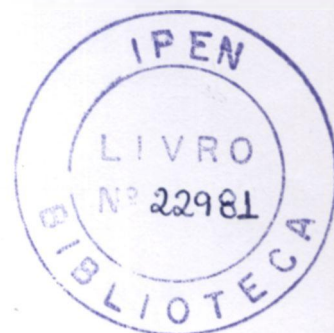
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Faltam páginas: 43 e 44

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

LUCIANO FERRONI GOMES



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho

**São Paulo
2004**

Exemplar revisado pelo autor

*Aos meus pais
À Rosângela*

AGRADECIMENTOS

À Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho, pela amizade, confiança, orientação e pelas oportunidades no desenvolvimento profissional junto à pesquisa.

Aos técnicos da Divisão de Tecnologia Química e Ambiental, do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, pela colaboração que possibilitou o funcionamento dos misturadores-decantadores, em especial ao Sr. Geraldo Magela de Azevedo.

Às bolsistas de iniciação científica Débora, Lídia e Lílian, pela ajuda prestativa no laboratório.

Ao Vladimir, pela amizade, incentivo e sugestões na realização desse trabalho.

Ao Dr. Alcídio Abrão, pela amizade, ensinamentos transmitidos e atenção.

Ao Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti, chefe da Divisão de Tecnologia Química e Ambiental, do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, pela oportunidade e colaboração.

À Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, pelas sugestões dadas no Seminário de Área.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima e a Marilene Morelli Serna do Laboratório de Difractometria de Raios-X, do Centro de Ciência de Tecnologia de Materiais do IPEN, pela realização das análises de difração de raios-X e auxílio na interpretação dos dados.

À Vera Lúcia Ribeiro Salvador e a Marcos Antônio Scapin do Laboratório de Fluorescência de Raios-X, do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, pela execução das análises de fluorescência de raios-X.

Ao Dr. José Luís Pires Camacho da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, pela ajuda na preparação do diagrama de McCabe-Thiele.

A todas os meus amigos que me ajudaram e incentivaram em diversos momentos.

À CAPES pela bolsa concedida.

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

RESUMO

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

UTILISATION OF MIXER-SETTLER ON THORIUM PURIFICATION FROM RAW THORIUM HYDROXIDE

ABSTRACT

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

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	x
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	
1.1 Introdução	2
1.2 Objetivo	3
2. GENERALIDADES DO TÓRIO	
2.1 Ocorrência	6
2.2 Propriedades Químicas e Físicas	9
2.3 Usos e Aplicações	12
2.3.1 Aplicações Nucleares	12
2.3.2 Aplicações Não-Nucleares	13
2.4 Química Analítica do Tório	14
2.4.1 Gravimetria	15
2.4.2 Volumetria	16

2.4.3 Colorimetria	17
2.5 Obtenção de Concentrados de Tório	17
2.6 Efeitos Deletérios do Tório	20

3. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

3.1 Extração Líquido-Líquido	22
3.2 Razão de Distribuição e Porcentagem de Extração	23
3.2.1 Razão de Distribuição	23
3.2.2 Porcentagem de Extração	24
3.3 Os Agentes Extratores	24
3.3.1 A Escolha do Fosfato de Tri-N-Butila (TBP) como Agente Extrator	25
3.4 A Escolha do Diluente	27
3.5 Lavagem da Fase Orgânica Carregada	29
3.6 Tratamento e Pré-Equilíbrio da Fase Orgânica	29
3.7 O Misturador-Decantador	27

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Equipamentos	34
4.1.1 Reagentes	34
4.1.2 Equipamentos	35

4.1.2.1 O Misturador-Decantador de Bancada	37
4.1.2.2 Ensaios Semi-Piloto	37
4.2 Métodos Analíticos	41
4.2.1 Determinação da Concentração de Tório por Titulação Complexante	41
4.2.2 Determinação de Tório e Terras Raras por Gravimetria	42
4.2.3 Determinação da Acidez Livre	42
4.2.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	42
4.2.5 Espectrometria de Difração de Raios-X	42

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do HTBR	45
5.2 Estudo da Dissolução do HTBR	46
5.3 Estudo do Tempo de Equilíbrio	48
5.4 Estudo da Influência da Concentração de Ácido Nítrico	49
5.5 Estudo da Influência da Concentração dos Solutos na Extração	50
5.6 Estudo da Influência da Relação FA/FO	53
5.7 Reversão	55
5.8 Estudo Dinâmico na Bateria de Misturadores-Decantadores	56
5.8.1 Ensaios no Misturador-Decantador de Bancada	56
5.8.2 Ensaios no Misturador-Decantador Semi-Piloto	60

5.8.2.1 Arranjo 1	60
5.8.2.2 Arranjo 2	62

6. CONCLUSÕES

Conclusões	77
------------	----

APÊNDICE

Apêndice	81
----------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas	86
----------------------------	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	Análise típica da monazita brasileira, indiana e americana	7
TABELA 2.2	Anuário mineral brasileiro de 2000 das areias monazíticas	8
TABELA 2.3	Propriedades físico-químicas do tório	11
TABELA 3.1	Propriedades do TBP não diluído	26
TABELA 3.2	Principais propriedades do Varsol	29
TABELA 4.1	Reagentes utilizados nos experimentos	34
TABELA 5.1	Teores médios de tório, terras raras e impurezas no HTBR. Dados obtidos pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X	46
TABELA 5.2	Estudo cinético da dissolução de 50g do HTBR em relação à concentração de ácido nítrico em 150mL a 90°C	47
TABELA 5.3	Porcentagens de extração em função do tempo de contato, em um estágio, em minutos. Volume de FA = FO: 50mL; FA: 97,3g.L ⁻¹ em ThO ₂ ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO ₃]: 4mol.L ⁻¹	48
TABELA 5.4	Estudo da concentração mássica de tório e da porcentagem de TBP sobre a porcentagem de extração. Volume de FA = FO: 50mL; [HNO ₃]: 4mol.L ⁻¹	51
TABELA 5.5	Extração de tório em função da relação FA/FO. FA: 97,3g.L ⁻¹ em ThO ₂ ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO ₃]: 4mol.L ⁻¹	53

TABELA 5.6	Estudo da influência da concentração de HNO_3 na reversão em um estágio. FA/FO: 1/1	55
TABELA 5.7	Comportamento teórico da contatação de volumes iguais de fase aquosa e fase orgânica obtidos a partir da equação 13, no qual n de 1 a 3, $r = 1$ e $D = 2,13$. FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol	57
TABELA 5.8	Comportamento da contatação da fase aquosa com a fase orgânica, no qual $n = 1, 2$ e 3 , $r = 1$. Volume de FA = FO: 50mL; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1}	58
TABELA 5.9	Relações de vazão das soluções no sistema	59
TABELA 5.10	Teores médios de tório e impurezas do refugado. Dados obtidos pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X	59
TABELA 5.11	Composição dos efluentes da bateria de misturadores-decantadores com o arranjo 1. Relação FA/FO: 1/4; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1}	61
TABELA 5.12	Influência da concentração mássica de tório sobre a porcentagem de extração. Volume de FA = FO: 50mL; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1}	64
TABELA 5.13	Composição da fase aquosa nos decantadores da seção de extração da bateria de misturadores-decantadores com o arranjo 2. Relação FA/FO: 1/4; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1}	67

TABELA 5.14	Teores médios de tório, terras raras e impurezas na saída do estágio 1 na TAB. 5.13. Dados obtidos pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X	69
TABELA 5.15	Composição da fase aquosa nos decantadores da seção de lavagem da bateria de misturadores-decantadores com o arranjo 2. Relação FA/FO: 1/4; FA: 97,3g.L ⁻¹ em ThO ₂ ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO ₃]: 4mol.L ⁻¹	70
TABELA 5.16	Composição da fase aquosa nos decantadores da seção de reversão da bateria de misturadores-decantadores com o arranjo 2. Relação FA/FO: 1/4; FA: 97,3g.L ⁻¹ em ThO ₂ ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO ₃]: 4mol.L ⁻¹	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Produtos de decaimento do Th^{232} e do U^{232}	10
FIGURA 2.2	Diagrama simplificado do processo brasileiro de digestão alcalina da monazita	19
FIGURA 4.1	Arranjo 1 das unidades do misturador-decantador	36
FIGURA 4.2	Vista superior de dois estágios da bateria de misturadores-decantadores. FA – fase aquosa, FO – fase orgânica	37
FIGURA 4.3	Vista lateral (AA) de dois estágios da bateria de misturadores-decantadores. FA – fase aquosa, FO – fase orgânica	38
FIGURA 4.4	Foto da vista lateral (AA) da bateria de misturadores-decantadores em funcionamento	39
FIGURA 4.5	Arranjo 2 das unidades do misturador-decantador	40
FIGURA 4.6	Conjunto de peagâmetro e bureta utilizado na determinação de tório	41
FIGURA 5.1	Porcentagens de extração em função da concentração de HNO_3 . Volume de FA = FO: 50mL; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol	49
FIGURA 5.2	Estudo da concentração mássica de tório e da porcentagem de TBP sobre a porcentagem de extração. Volume de FA = FO: 50mL; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1}	52
FIGURA 5.3	Extração de tório em função da relação FA/FO. FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1}	54

FIGURA 5.4	Concentração de óxido de tório (g.L^{-1}) da fases aquosa e orgânica da seção de extração da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2. Relação FA/FO:1/4; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO = 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]= 4\text{mol.L}^{-1}$	65
FIGURA 5.5	Diagrama de McCabe-Thiele da seção de extração da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2. Relação FA/FO: 1/4; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]: 4\text{mol.L}^{-1}$	66
FIGURA 5.6	Perfil da concentração de óxido de tório, óxido de terras e óxidos totais (g.L^{-1}) da fase aquosa da seção de extração da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2	68
FIGURA 5.7	Perfil da concentração de óxido de tório, óxido de terras e óxidos totais (g.L^{-1}) da fase aquosa da seção de lavagem da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2	71
FIGURA 5.8	Perfil da concentração de óxido de tório, óxido de terras e óxidos totais (g.L^{-1}) da fase aquosa da seção de reversão da bateria demisturadores-decantadores do arranjo 2	72
FIGURA 5.9	Perfil da concentração de óxido de tório, óxido de terras e óxidos totais (g.L^{-1}) da fase aquosa das seções de extração. Lavagem e reversão da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2	73
FIGURA 5.10	Difratograma de raios-X de uma alíquota levada à óxido do efluente da saída do estágio 9	74
FIGURA 5.11	Óxido de tório (estágio 9, A) e óxido de terras raras (estágio 1, B), respectivamente	75
FIGURA A.1	Foto com vista completa dos misturadores-decantadores utilizados em funcionamento.	81

FIGURA A.2	Recolhimento dos efluentes do sistema. No detalhe: solução de ácido nítrico utilizado no pré-equilíbrio da fase orgânica (1), solução de carbonato de sódio utilizado (2) e solução de nitrato de tório (3).	81
FIGURA A.3	Vista dos mecanismos de agitação.	82
FIGURA A.4	Câmaras de decantação. No detalhe: tratamento da fase orgânica utilizada (1), pré-equilíbrio da fase orgânica (2).	82
FIGURA A.5	Vista lateral do misturadores-decantadores.	83
FIGURA A.6	Vista do misturador ou câmara de agitação.	83
FIGURA A.7	Fim da câmara de decantação seguida pela separação das fases.	84
FIGURA A.8	Ajustador hidráulico.	84

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 INTRODUÇÃO

A produção industrial de tório, proveniente do processamento das areias monazíticas, iniciou-se em meados de 1890, quando as primeiras cidades foram iluminadas por mantas incandescentes a gás, inicialmente Viena (1892), Berlim (1893) e Paris (1893). Contudo, a utilização de tório na confecção de mantas foi sendo gradativamente abandonada até a metade do século XX, em detrimento do advento da iluminação elétrica ^[63].

Com o surgimento do interesse pela aplicação do tório como combustível em reatores nucleares, e visando o desenvolvimento de indústrias processadoras de areias monazíticas no Brasil, o governo brasileiro, a exemplo do indiano, embargou a exportação do minério. Na década de 1950, deu-se início ao processamento das areias monazíticas, tendo em vista a exploração de terras raras, urânio e tório, com os trabalhos de Krumholz e colaboradores ^[1, 31, 108].

Em 1954, a então Orquima S.A., que se tornara a estatal Nuclemon – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda, entrou em plena produção de diuranato de sódio e carbonato básico de terras raras, aliada ao interesse da CNEN na aquisição de tecnologia própria na produção de urânio.

Um subproduto desse processo era um concentrado de tório constituído principalmente por hidróxidos de tório, de terras raras, de ferro, de chumbo, de cálcio, sílica, entre outras impurezas, conhecido como hidróxido de tório bruto (HTBR) ^[99].

Atualmente, existem aproximadamente 14,0 toneladas do HTBR estocadas na INB (Indústrias Nucleares do Brasil S.A.) em Poços de Caldas, Minas Gerais, e mais 3,3 toneladas salvaguardadas no IPEN. O aproveitamento desse material permitirá economia de espaço no estoque e futura comercialização das terras raras resultantes da separação, além de solucionar problemas de proteção radiológica decorrentes da radioatividade natural associada ao tório e seus descendentes.

Na década de 1970, estabeleceu-se no IPEN o projeto de uma instalação piloto de purificação de compostos de tório que se enquadrassem nos padrões de pureza exigidos pela tecnologia nuclear. O método utilizado foi o da purificação por extração por solventes em colunas pulsadas. A fase aquosa desse processo químico era precipitada na forma de um hidróxido, gerando um rejeito rico em terras raras, contendo quantidades apreciáveis de tório (RETOTER) que, ao longo do tempo, acumulou-se em 12,0 toneladas.

Ainda que vários trabalhos já tenham sido conduzidos para a purificação do tório ^[19, 20, 23, 30, 31, 34, 46-48, 74], existe sempre a possibilidade do estudo de novas tecnologias que possam ser utilizadas na otimização do processo brasileiro.

1.2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um método de obtenção de nitrato de tório de alta pureza pelo processamento do hidróxido de tório bruto. Baseia-se na extração por solventes em meio nítrico desse material, utilizando como agente extrator o fosfato de tri-n-butila (TBP), em

uma bateria de misturadores-decantadores. Ao final do processo, além do nitrato de tório puro, obtém-se um concentrado rico em terras raras, praticamente isento de tório.

2. GENERALIDADES DO TÓRIO

2.1 OCORRÊNCIA

Encontram-se traços de tório em mais de 100 minerais em quantidades variadas, sendo normalmente associado com urânio e terras raras; por outro lado, somente a torianita, a torita e a monazita são importantes o bastante para serem mencionadas. A torianita e a torita são os únicos minerais nos quais o tório é o componente principal. Outros minerais, como a monazita, a xenotima, a gadolinita e a alanita, têm terras raras e zircônio como componentes principais e tório como componente secundário [5, 75].

A torianita é um óxido de tório com quantidades variadas de UO_2 e UO_3 . É o mineral mais rico em tório, podendo chegar a 90% de ThO_2 e 33% de U_3O_8 . Ocorre especialmente em Madagascar e em depósitos de areia no Ceilão, Sibéria e Nova Zelândia.

A torita é o segundo mineral no qual o tório é o componente principal, composto sobretudo por ThSiO_4 . Pode conter até 80% de ThO_2 e 25% de U_3O_8 , assemelha-se ao zircão em forma e comportamento. Seus principais depósitos estão na Nova Zelândia. Todavia, tanto a torianita como a torita apresentam-se na natureza em depósitos pequenos, não podendo ser explorados industrialmente [1, 10].

A única fonte comercialmente significativa de tório provém das areias monazíticas. Juntamente com Índia, Austrália, China, Madagascar e Estados Unidos, o Brasil possui um dos maiores depósitos de areias monazíticas do mundo [1, 10, 52]. Na TAB. 2.1, são apresentados os teores médios dos elementos químicos na forma de óxidos da monazita oriunda do Brasil, Índia e Estados Unidos.

TABELA 2.1 – Análise típica da monazita brasileira, indiana e americana [31].

Óxidos	Brasil Teor (%)	Índia Teor (%)	Estados Unidos Teor (%)
ThO ₂	6,8	9,9	3,4
Ce ₂ O ₃	25,9	27,5	19,5
P ₂ O ₅	25,5	29,5	20,5
SiO ₂	2,51	1,5	8,5
ZrO ₂	3,5	1-3	0,1-1,0
TiO ₂	1,1	0,4	2,1
Fe ₂ O ₃	0,5	0,9	4,5
Al ₂ O ₃	-	-	12,5
TR ₂ O ₃ *	60,5	59,8	40,1
U ₃ O ₈	0,18	0,27	0,15
MoO ₃	0,01	0,01	-

*Óxido de terras raras, incluindo cério.

As areias monazíticas – caracterizadas como ortofosfatos de terras raras, podendo conter de 1 a 18% de tório – cristalizam-se no sistema monoclinico. Sua cor varia nas diversas tonalidades entre o amarelo e o castanho avermelhado. Provêm da decomposição de pegmatitos, granitos e gnaisses, geralmente associadas à ilmenita, zircão e magnetita.

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Brasil possui atualmente mais de 700 mil toneladas do minério de areias monazíticas (TAB. 2.2). Dentre as empresas que detêm boa parte da monazita, estão a INB, a SAMITRI S.A. – Mineração da Trindade e a Mineração Terras Raras ^[18].

TABELA 2.2 – Anuário mineral brasileiro de 2000 das areias monazíticas ^[18].

Local	Teor (%)	Minério Medido (t)
Bahia		
Alcabala	60.0	4.248
Prado	20.6	2.735
Una	59.0	10.083
Espírito Santo		
Anchieta	8.7	74.698
Aracruz	16.1	426.443
Guarapari	9.6	129.155
Serra	8.9	67.086
Minas Gerais		
Conceição de Ipanema	60.0	1.475
Cordislândia	56.3	10.059
Pouso Alegre	55.8	5.273
Santana do Manhuaçu	60.0	3.264
São Gonçalo do Sapucaí	51.8	9.631
São Sebastião da Bela Vista	57.6	2.376
Silvianópolis	53.8	5.989
Rio de Janeiro		
São Francisco de Itabapoana	60.0	15.082
Total		767.597

Até meados dos anos de 1950, o Brasil proveu aproximadamente metade da produção mundial de monazita. Desta produção, boa parte veio dos estados da Bahia, Rio de Janeiro e Espírito Santo, concentrada principalmente ao longo de aluviões e da costa, notadamente do Rio de Janeiro ao Rio Grande do Norte.

2.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

O tório foi descoberto em 1828 pelo químico sueco Jöhn Jacob Berzelius, valendo-se de uma pesquisa com um mineral preto (conhecido atualmente como torita), oriundo da ilha de Langesund, na Noruega. Seu nome deriva de Thor, deus do trovão na mitologia escandinava.

O isótopo natural do tório possui massa molar 232,05, com uma meia-vida de $1,41 \cdot 10^{10}$ anos. Por desintegrações sucessivas, forma uma série de elementos conhecidos como família do tório: tório, rádio, actínio, polônio, radônio, bismuto, tálio e chumbo (FIG. 2.1). De número atômico 90, é o segundo elemento na série dos actínídeos na Tabela Periódica. É um metal prateado, brilhante, dúctil, estável ao ar, mas, quando contaminado por ThO_2 e em contato com o ar perde lentamente seu brilho, tornando-se cinza e finalmente preto ^[82].

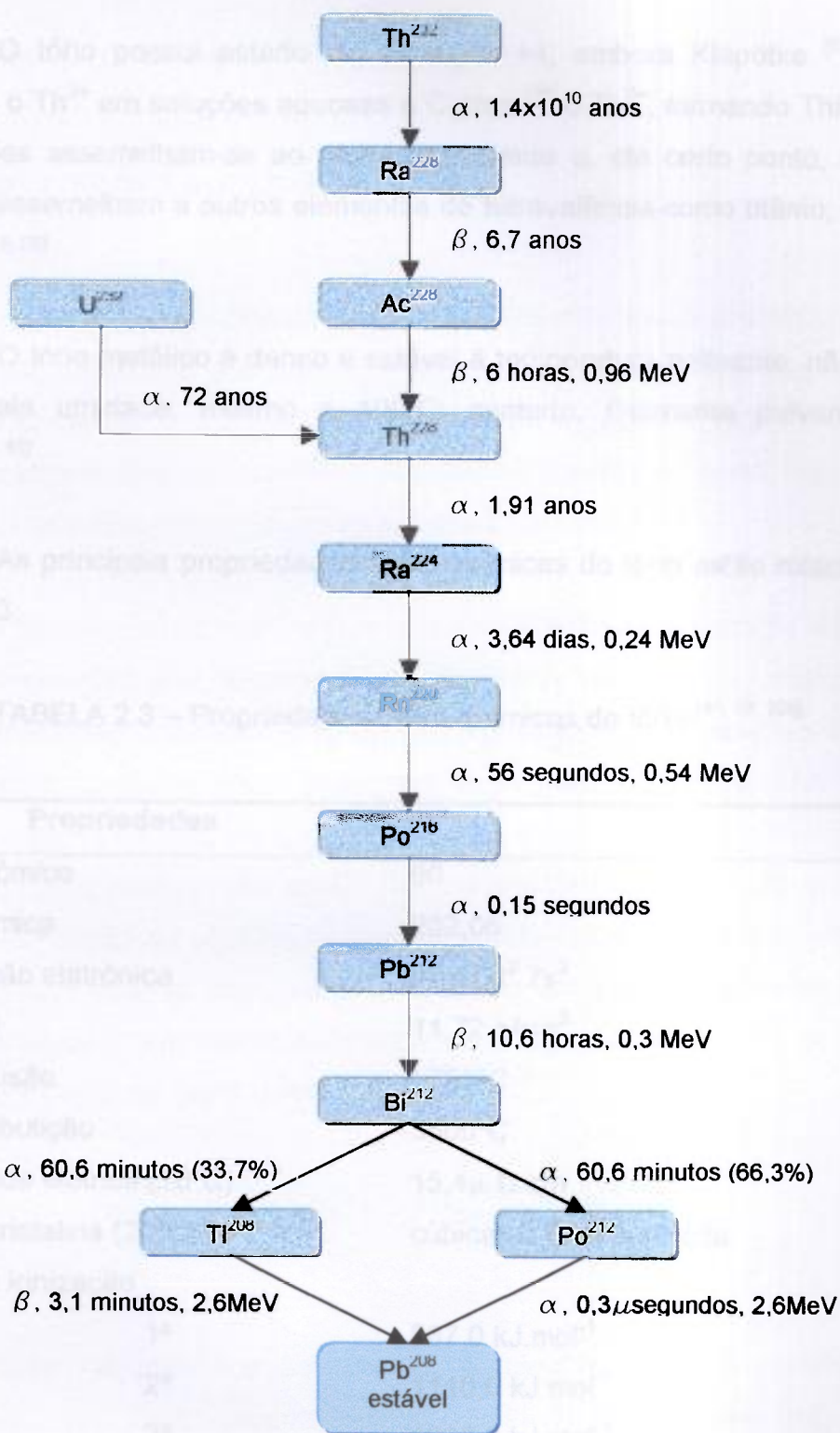


FIGURA 2.1 – Produtos de decaimento do Th^{232} e do U^{235} [67].

O tório possui estado de oxidação +4, embora Klapötke ^[57] tenha observado o Th^{3+} em soluções aquosas e Cotton ^[28] o Th^{2+} , formando ThI_2 . Suas combinações assemelham-se ao cério tetravalente e, até certo ponto, também ambos se assemelham a outros elementos de tetravalência como titânio, zircônio e háfnio ^[4, 5, 28].

O tório metálico é denso e estável à temperatura ambiente, não sendo afetado pela umidade, mesmo a 100°C; contudo, finamente pulverizado é piróforo ^[31, 41].

As principais propriedades físico-químicas do tório estão relacionadas na TAB. 2.3.

TABELA 2.3 – Propriedades físico-químicas do tório ^[41, 53, 105].

Propriedades	
Número atômico	90
Massa atômica	232,05
Configuração eletrônica	$[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$
Densidade	11,72 g/cm ³
Ponto de fusão	1750°C
Ponto de ebulição	3500°C
Resistividade elétrica (20°C)	15,4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
Estrutura cristalina (20°C)	cúbica de face centrada
Energia de ionização	
1°	587,0 kJ.mol ⁻¹
2°	1110,0 kJ.mol ⁻¹
3°	1930,0 kJ.mol ⁻¹
4°	2780,0 kJ.mol ⁻¹
Eletronegatividade (Pauling)	1,3
Calor específico (20°C)	0,12 J.g ⁻¹ .K ⁻¹
Raio atômico empírico	1,8 Å

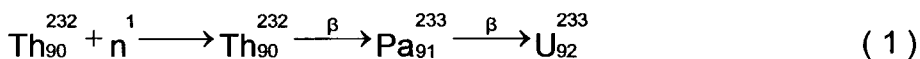
2.3 USOS E APLICAÇÕES

2.3.1 APLICAÇÕES NUCLEARES

Atualmente a tecnologia nuclear é questionada devido à proliferação de armas atômicas, rejeitos e descendentes de longa duração e problemas técnicos com o excesso de Pu^{239} . Sabe-se também que os impactos à saúde e ao meio ambiente, e a performance econômica das usinas geradoras, serão fatores que influenciarão na política energética nas próximas décadas ^[94].

A tecnologia nuclear sempre esteve fundada na utilização de U^{235} e Pu^{239} , provavelmente pela disponibilidade geológica de recursos naturais, pois reservas consideráveis de tório encontram-se em países em desenvolvimento e reservas consideráveis de urânio encontram-se em países desenvolvidos ^[98].

O tório, mesmo não sendo físsil, poder ser transformado em U^{233} a partir de uma reação de captura neutrônica e desintegrações beta (Equação 1), propriedade esta que faz com que o tório ocupe um lugar de vanguarda como combustível nuclear em reatores *breeders* ou regeneradores, isto é, onde o combustível é capaz de gerar o material físsil ^[3, 10, 24].



Essa característica permite um aproveitamento mais racional dos combustíveis nucleares, proporcionando diminuição no custo da energia produzida e aumentando a vida das reservas nucleares do País ^[10].

Parâmetros técnicos obtidos mostram claramente que o tório poderia ser usado na maioria dos diferentes tipos de reatores em operação, sem qualquer modificação notável ^[98].

Por esses pontos de vista, o tório apresenta as seguintes vantagens [56, 65, 98].

- Os actínídeos resultantes da utilização do tório como combustível são gerados em menores quantidades do que nos reatores que utilizam urânio e plutônio. Esta é uma vantagem importante no que diz respeito à proteção ambiental;
- As características físicas do tório e seus compostos são melhores do que outros materiais físséis utilizados como combustível, o que conduz a recomendar o tório em reatores nucleares que trabalham em altas temperaturas;
- Os reatores nucleares a base de tório como combustível são considerados completamente não proliferadores de armas atômicas, pois há baixíssima produção de Pu^{239} ;
- Os custos no ciclo combustível serão reduzidos a aproximadamente 25%, devido especialmente à eliminação do enriquecimento de isótopos;
- Nos reatores à base de tório como combustível, será possível queimar Pu^{239} e urânio enriquecido, oriundos de armas nucleares desmanteladas, na geração de nêutrons.

Sendo assim, no futuro, o tório provavelmente será um material nuclear muito mais valioso que o urânio.

2.3.2 APLICAÇÕES NÃO-NUCLEARES

Pelas suas propriedades físico-químicas, o tório é considerado ineficiente como material estrutural. Não obstante, ligas de magnésio contendo de 2 a 3% de tório mostram leveza e resistência ao trabalho em altas temperaturas e a mudanças bruscas de temperatura, sendo utilizadas em foguetes e satélites artificiais [3, 54].

Entre os usos não nucleares do tório, cita-se a aplicação em tubos eletrônicos – dada a sua alta emissão termiônica – e em soldas com eletrodo de tungstênio. Seu óxido é utilizado em vitrificação de cerâmica e como refratário, podendo ainda ser utilizado como suporte para catalisadores e como trocador inorgânico. Mas foi impregnando-se tecidos numa combinação de tório com aproximadamente 1 a 2% de cério que se concebeu sua principal aplicação: a fabricação de mantas incandescentes a gás ^[63].

2.4 QUÍMICA ANALÍTICA DO TÓRIO

Por apresentar estado de oxidação +4, os íons de tório não fazem parte de reações que envolvem mudanças de carga, e conseqüentemente, há relativamente poucas reações que possam identificá-los ^[84].

A escolha da técnica que será utilizada envolve princípios clássicos: por exemplo, o tempo exigido de cada análise, a quantidade de amostra que será usada, o nível de interferência que as impurezas exercem, os custos e a verificação da relação exatidão-precisão.

Deve-se atentar ao fato de que a determinação de um elemento pode ser mais demorada e complicada na presença de outros elementos. Na maioria dos métodos propostos para o tório, uma separação preliminar dos outros elementos presentes na amostra pode ser necessária ^[8, 15, 45, 107].

Encontram-se na literatura métodos sensíveis, como técnicas radiométricas, eletroanalíticas, espectrometria de emissão por plasma (ICP) e espectroscopia de massas com plasma acoplado (ICP-MS); entretanto, tais técnicas requerem instrumentação específica de custo elevado ^[9, 44, 106].

Ainda hoje, a gravimetria, a colorimetria e a volumetria são as técnicas analíticas mais estudadas e que oferecem maior praticidade na hora de identificar e quantificar compostos de tório.

2.4.1 GRAVIMETRIA

Este é um método normalmente preferido quando algumas amostras serão analisadas e exige-se alta precisão ^[82].

Bril e colaboradores ^[19] citam que o tório é prontamente precipitado com ácido oxálico, iodeto de potássio, água oxigenada, pirofosfato de sódio, ácido fluorídrico, 8-hidroxiquinolina e cupferrom. A esse respeito, o comportamento do tório é semelhante ao titânio, zircônio, háfnio e terras raras. Normalmente, completa-se o método com a calcinação a óxido (ThO_2), acima de 900°C , resultando em um composto não higroscópico ^[4, 84].

Durante a escolha do agente precipitante para o tório, deve-se levar em conta que a co-precipitação de elementos interferentes deve ser evitada. Contudo – em geral para o tório – procedimentos para a determinação gravimétrica deste elemento normalmente são caracterizados pela intercombinação de reagentes ^[39, 104].

Com os íons sulfatos pode-se conseguir densos precipitados, mas que acabam inibidos pela falta de controle da acidez; por isso, o método de precipitação homogênea é empregado com freqüência ^[39, 40].

O lantânio, o cério, o praseodímio, o neodímio e traços de terras raras podem ser separados do tório utilizando métodos que empreguem reagentes como ácido sebácico, ácido fumárico, tiosulfato de sódio, trinitrato de sódio e peróxido de hidrogênio ^[103].

O ácido tetracloroftálico forma com tório um precipitado denso, cristalino e de excelente filtrabilidade, sendo utilizado com sucesso na separação deste elemento das terras raras ^[37].

Iodeto de tório é precipitado a partir de soluções nítricas, constituindo um procedimento útil para a separação do tório de soluções

contendo fosfato. O iodeto de tório não é usualmente calcinado diretamente a óxido, mas pode ser redissolvido a quente em ácido clorídrico 5mol.L^{-1} , e a determinação é completada pela precipitação do hidróxido.

Obtém-se precipitados de hidróxido e sais básicos de tório com hidróxidos de metais alcalinos, hidróxido de amônio e uréia. Alguns permitem uma separação bem sucedida de vários elementos, inclusive terras raras, mas não de urânio, zircônio ou titânio. A precipitação de hidróxido de tório é feita em pH 6 e pode ser completa na ausência de íons sulfato ^[4].

Vários outros reagentes orgânicos têm sido propostos, como o ácido benzóico e difênico, sendo em alguns casos mais específicos que os inorgânicos. Além do mais, com o ácido benzóico tem-se precipitados que podem ser filtrados e secados a uma temperatura satisfatória e pesados diretamente ^[19].

2.4.2 VOLUMETRIA

Rápidos e convenientes, os métodos volumétricos são utilizados em análises rotineiras e quando alta precisão não é requerida, como nos métodos gravimétricos.

Devido ao estado de oxidação constante do tório, os métodos titrimétricos envolvem a precipitação ou a combinação de tório insolúvel. O excesso do agente precipitante é determinado com um indicador ou por princípios eletrométricos, como mostrou Bril e colaboradores ^[21]. Na maioria dos casos, determina-se indiretamente lavando-se o precipitado formado e, posteriormente, com alguma reação do radical ácido do sal formado ^[16, 21, 36, 82].

Destaca-se a titulação complexométrica com o sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), a utilização do iodeto de potássio e outros ligantes orgânicos que formam complexos fortes com o tório ^[19].

2.4.3 COLORIMETRIA

Concentrações muito pequenas de tório, de $2,0 \cdot 10^{-4}$ a $1,0 \cdot 10^{-2} \text{g.L}^{-1}$, são convenientemente determinadas por métodos colorimétricos. O número de tais métodos pode até ser considerado pequeno – se comparado a outros elementos químicos – em razão da insuficiência de derivados coloridos de tório [82, 84, 89].

No grupo de reagentes bisazo, destaca-se o Arsenazo III na determinação de tório, urânio e metais pesados, formando um complexo azul. O espectro de absorção do complexo encontra-se na região de 600 a 680nm. Possui boa sensibilidade e baixa estabilidade, aproximadamente 20 minutos. Só pode ser utilizado em meio clorídrico [83, 97, 107].

Conhecido também como Naftarson e APANS, o Thoron forma um complexo vermelho com o tório, que absorve fortemente em 545nm, recomendando-se a utilização das amostras em até duas horas após o seu preparo. Apresenta uma absorção constante em pH 0,8 [4, 26, 73].

Entretanto, na literatura há diversas citações de métodos que envolvem reações com outros agentes cromogênicos menos utilizados [9, 62, 64, 68, 101, 106].

2.5 OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE TÓRIO

Depois da extração nas jazidas, as areias monazíticas são transportadas às usinas, onde ocorrerá a separação dos diferentes minerais de interesse comercial.

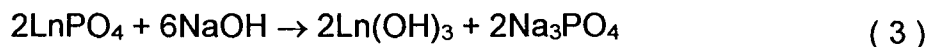
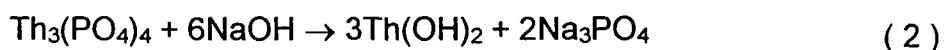
Em primeiro lugar, o minério é levado a separadores hidrogravimétricos (ou espirais de Humphrey) que fazem a segregação da fração pesada, onde estão contidas a monazita, a zirconita, o rutilo e a ilmenita, da fração leve. A fração pesada passa por rolos eletrostáticos, que permitem a separação dos minérios

condutores de eletricidade (ilmenita e rutilo) dos não-condutores (monazita e zirconita) ^[12, 99].

Valendo-se das propriedades magnéticas dos minérios, têm-se concentrados de ilmenita, rutilo, monazita e zirconita, alcançando-se mais de 90% de pureza ^[31].

A monazita é considerada quimicamente inerte, por esta razão o processo de abertura, ou dissolução do minério, exige meio enérgico. Isto é realizado pela digestão à quente com solução concentrada de ácido sulfúrico estequiometricamente em excesso para completar a dissolução do fosfato de tório, resultando em uma mistura de sulfatos metálicos, ácido fosfórico e insolúveis; ou pelo tratamento com solução concentrada de hidróxido de sódio ^[13, 17, 20, 22].

A indústria brasileira adotou a abertura alcalina (FIG. 2.2), que, comparada à dissolução ácida, é mais vantajosa, com rendimento praticamente quantitativo. Moído à granulometria de 270 – 300mesh, o minério é levado à autoclave a aproximadamente 185°C, acarretando a dissolução do fosfato de tório e fosfato de terras raras, mostradas nas equações 2 e 3, respectivamente. Condições mais extremas podem aumentar a taxa de transformação, mas acabam por dissolver o urânio que deverá ser separado por filtração ^[31, 41].



Os hidróxidos metálicos e o diuranato de sódio formam um precipitado que é separado por filtração da solução de fosfato trissódico e silicato de sódio. Estes contêm substancialmente todo o tório, urânio e lantanídeos que é então dissolvido em um ácido apropriado para a purificação intermediária. Uma solução nítrica é preferível se o tório for purificado por extração por solventes ^[2, 19, 30, 99].

O filtrado pode ser concentrado por evaporação e deixado resfriar naturalmente, possibilitando a separação do fosfato trissódico por cristalização.

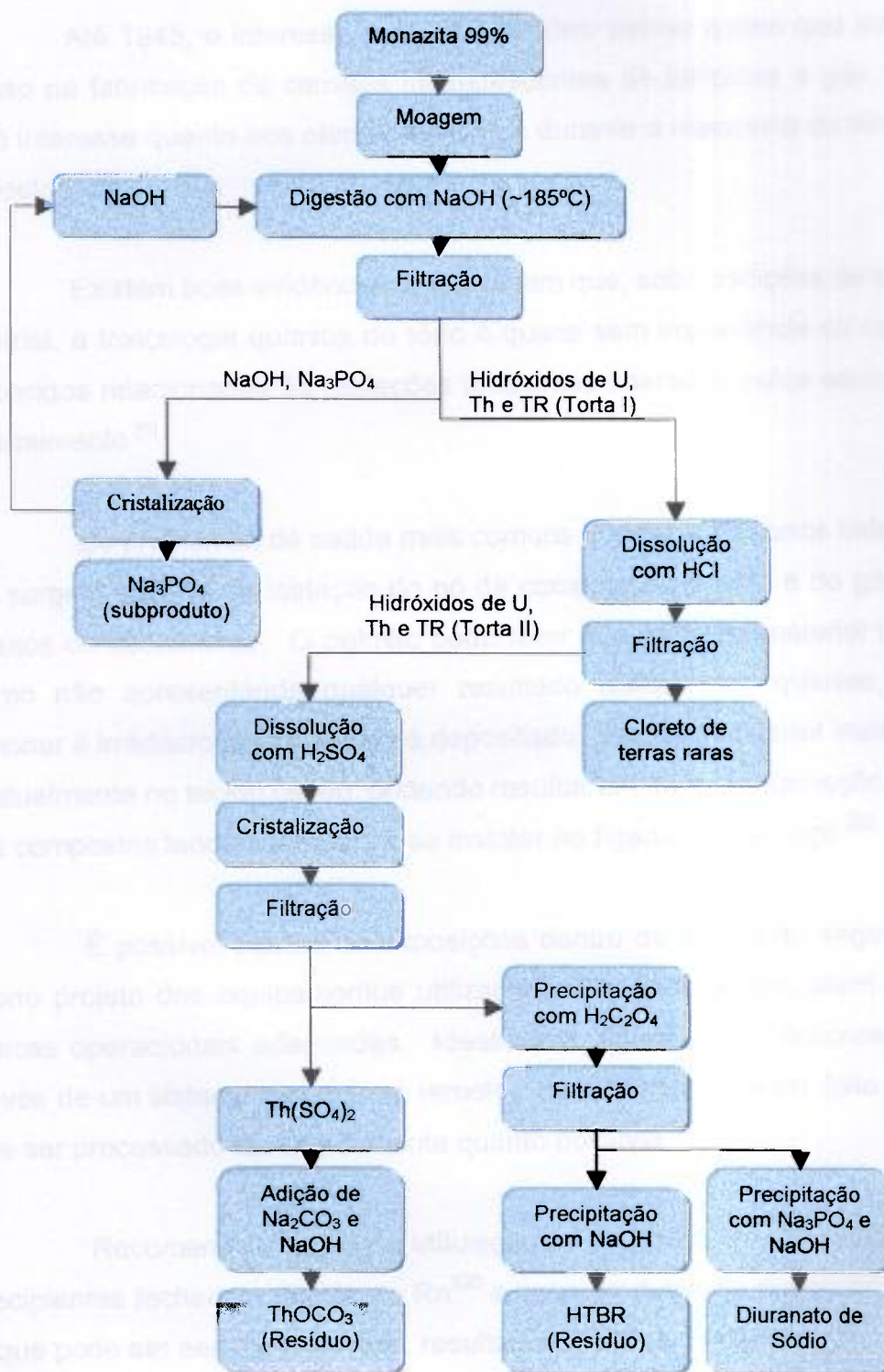


FIGURA 2.2 – Diagrama simplificada do processo brasileiro de digestão alcalina da monazita [12, 30, 41, 99]

2.6 EFEITOS DELETÉRIOS DO TÓRIO

Até 1945, o interesse industrial do tório esteve quase que limitado ao seu uso na fabricação de camisas incandescentes de lampiões a gás, havendo pouco interesse quanto aos efeitos deletérios durante o manuseio do tório e seus compostos ^[103].

Existem boas evidências que indicam que, sob condições de exposição industrial, a toxicologia química do tório é quase sem importância se comparada aos perigos relacionados às radiações ionizantes liberadas pelos seus produtos de decaimento ^[5].

Os problemas de saúde mais comuns à maioria dos usos industriais de tório surgem através da inalação do pó de compostos de tório e do gás de seus produtos de decaimento. O pulmão pode reter boa parte de material inalado, e, mesmo não apresentando qualquer resultado toxicológico químico, o tecido pulmonar é irradiado pelo material lá depositado. Parte do material inalado se fixa eventualmente no tecido ósseo, podendo resultar em dano por radiação. O tório e seus compostos tendem também a se instalar no fígado, rins e baço ^[62, 78].

É possível manter as exposições dentro de limites de segurança pelo próprio projeto dos equipamentos utilizados e das instalações, além do uso de técnicas operacionais adequadas. Idealmente, opera-se um processo contínuo através de um sistema de controle remoto. Se isto não pode ser feito, o material deve ser processado tão rapidamente quanto possível ^[95].

Recomenda-se ainda a utilização de exaustão em todo o equipamento e recipientes fechados, devido ao Rn²²⁰ e seus produtos de decaimento, além do pó que pode ser aerotransportado, resultado de ações mecânicas ^[95].

3. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

3.1 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O tório usado para aplicações nucleares requer alta pureza, principalmente porque elementos absorvedores de nêutrons – gadolínio, samário, disprósio, boro, cádmio, dentre outros – que interferem na transformação de Th^{232} a U^{233} .

Na purificação, vem-se utilizando o método de extração líquido-líquido, ou extração por solventes, provavelmente uma das tecnologias de separação mais eficientes.

A importância da extração por solventes está no mérito de se realizarem operações contínuas de estágios múltiplos, sem o consumo crescente de reagentes. É empregada quando os elementos a serem separados possuem propriedades químicas bastante semelhantes e uma simples precipitação, ou uma cristalização, não forneceria o grau suficiente de separação das impurezas [14, 90].

A separação de elementos químicos se dá pela transferência de espécies químicas organossolúveis da fase aquosa (FA) para a fase orgânica (FO), causada pela diferença de solubilidade dentro das duas fases imiscíveis. A técnica é particularmente aplicável à hidrometalurgia e à química analítica, podendo ser classificada pelos mecanismos de extração envolvidos: quelatos, pares iônicos, compostos não-dissociados e solvatados [71, 84].

Na área nuclear, as altas taxas de recuperação e fatores de separação são de grande importância^[7], especialmente porque:

- É facilmente manipulada por controle remoto;
- Gera baixa quantidade de rejeitos;
- A degradação radiolítica do solvente é facilmente compensada em um processo contínuo.

3.2 RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO E PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO

Obedecendo a lei de distribuição de Nernst, a razão de distribuição (D) e a porcentagem de extração (%E) são grandezas que caracterizam a extração de um soluto de uma solução aquosa para um sistema orgânico (mistura do diluente e do agente extrator).

3.2.1 RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO

Quando um cátion metálico M^{n+} se distribui entre duas fases não miscíveis colocadas em contato, este aparece sob formas químicas diferentes nas duas fases do equilíbrio. Sendo assim, em termos práticos, definiu-se, no equilíbrio, a razão de distribuição adimensional, D_M , igual à razão das concentrações analíticas do cátion metálico (M) sob todas as formas na fase orgânica ($[M]_{org}$) e na fase aquosa ($[M]_{aq}$) em uma relação FA/FO: 1/1^[74] (Equação 4).

$$D_M = \frac{\Sigma[M]_{org}}{\Sigma[M]_{aq}} \quad (4)$$

3.2.2 PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO

Embora a razão de distribuição seja mais vantajosa do ponto de vista termodinâmico do equilíbrio de distribuição, é muito comum expressar-se a extração em porcentagem de extração (%E), definida pela equação 5, onde V_{org} e V_{aq} representam o volume da fase orgânica e aquosa, respectivamente.

$$\%E = \frac{100V_{org} [M]_{org}}{V_{org} [M]_{org} + V_{aq} [M]_{aq}} \quad (5)$$

A porcentagem de extração, ou eficiência de extração do metal para a fase orgânica, está relacionada com a razão de distribuição pela equação 6.

$$\%E = \frac{100D_M}{D_M + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \quad \text{ou} \quad D = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (6)$$

3.3 OS AGENTES EXTRATORES

O composto orgânico escolhido deve atender a alguns pré-requisitos, a maioria comum a todos os processos industriais de separação, alguns específicos da indústria nuclear [24, 65].

- Deve extrair seletivamente o elemento de interesse (tório) sob boas condições, separando-o das impurezas;
- O solvente deve ter estabilidade contra ataques químicos ou, mais especificamente, radiolíticos, e qualquer degradação que possa por ventura ocorrer não deve interferir significativamente no processo antes da purificação;

- Densidade, viscosidade e tensão superficial devem permitir uma pronta mistura com a fase aquosa e uma rápida separação das fases depois do processo, permitindo a reutilização do solvente;
- A volatilidade e a solubilidade em água devem ser baixas para prevenir perdas indesejáveis e possíveis reações paralelas na fase aquosa ou gasosa;
- O ponto de fulgor deve estar bem acima da temperatura de operação, para não atingi-lo por acidente. Isso é particularmente importante porque, além do perigo normal, cria dificuldades para se controlar o espalhamento de material radioativo;
- O solvente deve ser convenientemente disponível e não muito caro nas quantidades necessárias;
- Baixa capacidade de corrosão, algo ainda mais crítico quando se trata de materiais radioativos;
- O solvente deve apresentar baixa toxicidade.

3.3.1 A ESCOLHA DO FOSFATO DE TRI-N-BUTILA (TBP) COMO AGENTE EXTRATOR

Após sua descoberta como agente extrator na purificação de nitrato de urânio em 1942, o éter dietílico ganhou destaque na indústria nuclear, sendo abandonado algum tempo depois devido aos problemas causados pela inflamabilidade que apresenta ^[32, 66].

Optou-se pelo fosfato de tri-n-butila (TBP), que, desde os anos de 1950, com o trabalho de Warf ^[100], é o principal agente extrator na indústria nuclear. Constata-se seu uso na produção de urânio e tório, na separação dos produtos de fissão, na recuperação do combustível nuclear queimado e em uma série de processos nucleares célebres como: Purex (*Plutonium Uranium Refining by Extraction*), Thorex (*Thorium Uranium Extraction*) e Truex (*Transuranium Extraction*) ^[5, 85, 87].

A aplicabilidade do TBP permanece apoiada em algumas de suas propriedades físico-químicas (TAB. 3.1) e nas seguintes vantagens em relação a outros possíveis solventes [24, 30, 35, 76, 88].

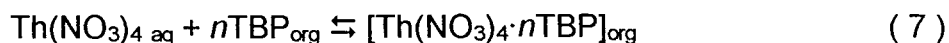
- Altos fatores de descontaminação $\beta - \gamma$;
- Maior ponto de fulgor;
- Maior estabilidade química em relação a altas concentrações de HNO_3 ;
- Menor solubilidade mútua entre as fases e maior seletividade na extração dos actínídeos, sendo o agente mais eficaz na recuperação do tório;
- Produto comercial obtido em grandes quantidades;
- Fácil recuperação;
- Estabilidade satisfatória perante a radiação;
- Alta capacidade de extração;
- Possibilidade de uso em equipamentos construídos em aço inoxidável (de baixo custo e fácil aquisição).

TABELA 3.1 – Propriedades do TBP não diluído [5, 6, 35, 88]

Fórmula	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{PO}$
Densidade	0,973 g.cm ⁻³
Massa molar	266,32g.mol ⁻¹
Viscosidade a 25°C	33,2 mP
Solubilidade em água a 25°C	0,39g.L ⁻¹
Solubilidade da água no TBP a 25°C	64g.L ⁻¹
Constante dielétrica	7,97
Ponto de fulgor	146°C
Índice de refração	1,4245

Encontram-se trabalhos – como o de Hesford ^[42] – que descrevem o mecanismo de extração que evidencia a presença quase exclusiva da forma não ionizada do TBP que extrai solutos da fase aquosa.

Neste trabalho, a reação de extração é equivalente à formação de um composto com tório solvatado pelo TBP. A equação 7 ilustra a reação envolvida na extração do tório com TBP, onde n varia entre 2 e 3 ^[43, 46, 59, 88].



A solubilidade do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ em alguns dos extratores mais utilizados foi vista por Templeton e Hall ^[96].

3.4 A ESCOLHA DO DILUENTE

Entre os agentes extratores, prepondera o elevado custo e as dificuldades práticas decorrentes da alta viscosidade e densidade. Convém a utilização de diluentes específicos adequados ao sistema de extração utilizado, visando-se, em particular, uma coalescência que evite a formação da terceira fase (emulsão) ^[85, 90].

Por motivos práticos, tem-se a densidade teórica da solução resultante da mistura do diluente com o agente extrator pela equação 8 ^[88], onde AE e D referem-se ao agente extrator e ao diluente, na devida ordem:

$$\delta_{\text{mistura}} = \delta_{\text{AE}} \cdot \%_{\text{AE}} + \delta_{\text{D}} \cdot \%_{\text{D}} \quad (8)$$

Idealmente, certos requisitos devem ser preenchidos na escolha do diluente ^[35, 58], como:

- Baixo custo;
- Compatibilidade com o agente extrator e o complexo agente extrator-metal;
- Insolubilidade com a água;
- Baixa viscosidade;
- Fácil aquisição no mercado.

Egorov ^[33] e colaboradores reuniram o estudo de dados físico-químicos que podem influenciar a escolha de hidrocarbonetos como diluentes.

Os diluentes considerados são geralmente hidrocarbonetos selecionados com base em um ponto de fulgor maior que 60°C, para minimizar a perda por evaporação e o risco de fogo, e densidade específica de aproximadamente 0,8g.cm⁻³, para ajudar a separação das fases. Em geral, os diluentes usados são uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftênicos.

Siekierski ^[92] traz o estudo da influência de diversos hidrocarbonetos utilizados para diluir o TBP na extração de Th(NO₃)₄. Cita-se o dodecano, o benzeno, ciclohexano, o tolueno e misturas como o querosene.

No presente trabalho, deu-se preferência ao Varsol[®], nome comercial de uma mistura composta basicamente de hidrocarbonetos alifáticos. Produzido pela Esso, a partir da destilação do petróleo, está entre os mais utilizados pela sua densidade, viscosidade e estabilidade perante o ácido nítrico ^[24, 35, 45]. Na TAB. 3.2, seguem algumas das suas principais propriedades.

TABELA 3.2 – Principais propriedades do Varsol ^[24, 35, 46].

Densidade	0,790 g.cm ⁻³
Viscosidade a 25°C	11,52 mP
Aromáticos (% aproximada)	12-20
Olefinicos (% aproximada)	1
Ponto de fulgor	42°C
Índice de refração	1,4379

3.5 LAVAGEM DA FASE ORGÂNICA CARREGADA

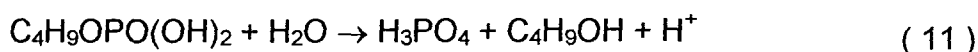
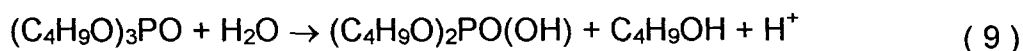
Um recurso utilizado em extração por solventes, quando se busca um produto de alta pureza, é adicionar uma seção de lavagem. Nela, a fase orgânica carregada após a extração é posta em contato com uma solução análoga ao sistema ou, como será visto, 4mol.L⁻¹ em ácido nítrico ^[85]. O objetivo é reverter ao máximo contaminantes coextraídos anteriormente, paralelo à retirada de resquícios da fase aquosa de alimentação, que podem permanecer após a extração. Nesse procedimento, se parte da espécie de interesse for transferida para o refinado da lavagem, é possível reciclar a solução de lavagem junto à alimentação da fase aquosa ou à seção de extração ^[46, 66, 85].

3.6 TRATAMENTO E PRÉ-EQUILÍBRIO DA FASE ORGÂNICA

Quase todas as soluções orgânicas usadas em processos de extração por solventes requerem tratamento antes de serem usadas ou depois de revertidas as espécies de interesse. Este procedimento é conhecido como tratamento e pré-equilíbrio ^[85].

No caso do TBP, ainda que ele apresente boa estabilidade química, forma-se sucessivamente, por hidrólise e ataque radiolítico, o ácido dibutilfosfórico (equação 9), o ácido monobutilfosfórico (equação 10) e o ácido fosfórico (equação 11). Estes produtos de degradação acabam sendo complexantes mais

fortes de íons metálicos que o próprio TBP, nessa situação, difíceis de serem revertidos para a fase aquosa, perturbando a eficiência do processo ^[87].



Sugerem-se equipamentos eficientes que limitem o tempo de contato para minimizar esses fenômenos ou, se isso não for possível, procura-se eliminar os produtos de degradação ^[55].

Mailen ^[69] estudou a degradação do TBP no processo Purex e propôs a utilização de um leito de alumina ativada na remoção dos produtos de degradação de cadeias longas e na restauração da qualidade da fase orgânica.

Alcock e colaboradores ^[6] adicionaram hidróxido de sódio 0,4% ao TBP usado e destilaram a mistura sob pressão atmosférica. No vaso da destilação permanece o TBP purificado e no vapor resultante têm-se impurezas voláteis, como o butanol e sais de sódio hidrossolúveis.

Todavia, assim como Reif ^[81] – que utilizou a lavagem com carbonato de sódio na recuperação da solução de TBP diluído em solvente a base de n-parafinas utilizada no reprocessamento – vê-se que o contato com o carbonato de sódio 5% é o procedimento mais eficiente para eliminar os produtos de degradação de baixo massa molar ^[23, 77, 88].

Se o meio de extração for alcalino, após a lavagem com carbonato de sódio a fase orgânica deve ser reacidificada, ou pré-equilibrada, com uma solução aquosa de concentração ácida igual à alimentação. O objetivo é prover à fase orgânica o pH exigido ^[85].

3.7 O MISTURADOR-DECANTADOR

Na realidade, em razão do extenso número de variações que os sistemas de extração por solventes apresentam, não há um equipamento universal de contato satisfatório. Usualmente, faz-se os estudos iniciais em aparatos pequenos, como funis de separação e misturadores-decantadores menores, que fornecem dados para compreensão mais adequada das variáveis físico-químicas, que são de grande importância na escolha do tipo de contatador ^[5, 85].

No entanto, nos processos de separação por extração com solventes que utilizam fontes radioativas (por exemplo, nas indústrias nucleares) é necessário que o operador esteja isolado do processo e que haja pouca dificuldade de reparos em caso de quebras ou panes. Isso exige que o equipamento seja o mais simples possível, com poucas peças móveis em contato com o material radioativo ^[5, 85].

Bailes e colaboradores ^[14] descrevem a utilização de contatadores centrífugos, colunas de gravidade e misturadores-decantadores. Este último é o sistema de extração contínua que apresenta a maior soma de características desejáveis, tais como ^[5, 11, 76]:

- Todos os estágios podem funcionar com a mesma velocidade nos agitadores, simplificando a operação;
- Facilidade de coletar amostras durante o processo;
- Possibilidade de se interromper a operação sem afetar o equilíbrio hidrodinâmico do sistema de extração, sendo esta sua principal característica sobre os demais contatadores;
- Apresentar menor perda de precisão e, conseqüentemente, maior facilidade na realização de um *scale-up*.

Em um misturador-decantador, cada estágio consiste de um recipiente onde as duas fases imiscíveis são agitadas juntas, de maneira que se produza

uma dispersão turbulenta e razoavelmente íntima de uma fase na outra, seguido de um segundo recipiente maior, suficientemente calmo, para as duas fases se separarem novamente. Ao final da câmara de decantação, um orifício superior permite o trasbordamento da fase orgânica (FO) para a câmara misturadora adjacente. A fase aquosa (FA) escoia por um orifício na parte inferior, seguindo para o misturador oposto, possibilitando que as fases fluam continuamente em contracorrente.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

4.1.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados na bateria de misturadores-decantadores semi-piloto, que incluiu ácido nítrico, carbonato de sódio e hidróxido de sódio, eram de grau técnico e provieram da empresa Usiquímica. Afora estes, todos os outros reagentes utilizados eram de grau analítico (p.a.) e estão relacionados na TAB. 4.1.

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados nos experimentos.

Substância	Grau de Pureza	Procedência
Sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)	p.a.	CQ
Hidróxido de sódio	p.a.	Caal
Ácido oxálico	p.a.	Caal
Vermelho de alizarina-S	p.a.	Merck
Azul de metileno	p.a.	Merck
Varsol	-	Esso
Fosfato de tri-n-butila (TBP)	-	-
Ácido nítrico	p.a.	Carlo Erba
Hidróxido de potássio	p.a.	Caal
Floculante	p.a.	Aquatec
Hidróxido de amônio	p.a.	Caal

4.1.2 EQUIPAMENTOS

- Placa aquecedora com agitador magnético – Quimus, Mod. Q.261.2;
- Termômetro – Incoterm;
- Densímetro – Incoterm;
- Peagâmetro – Micronal, Mod. B371;
- Mufla – Fornitec, Mod. 1913;
- Balança Analítica – Quimus, Mod. Q500L210C.

4.1.2.1 O MISTURADOR-DECANTADOR DE BANCADA

A bateria de misturadores-decantadores utilizada numa primeira etapa deste trabalho é composta por 16 estágios, com aproximadamente 20mL cada, construído em plexiglas (metacrilato de metila). Utilizaram-se bombas dosadoras peristálticas para fornecer uma vazão volumétrica constante e força suficiente para possibilitar o fluxo das fases no sistema.

Adaptaram-se as unidades de misturadores-decantadores de maneira a criar três seções: extração, lavagem e reversão, como mostra a FIG. 4.1.

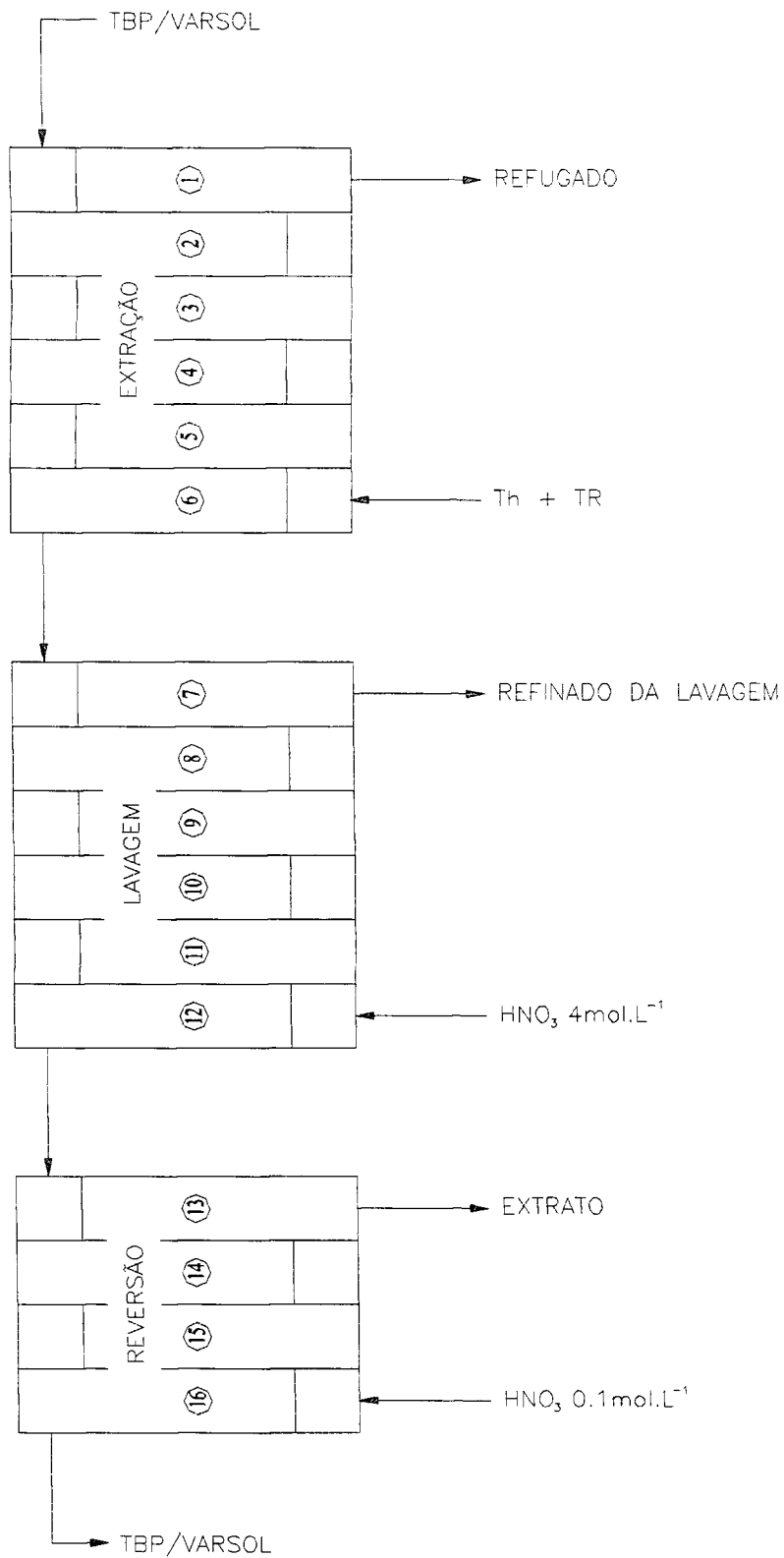


FIGURA 4.1 – Arranjo 1 das unidades do misturador-decantador.

4.1.2.2 ENSAIOS SEMI-PILOTO

Utilizou-se uma bateria de misturadores-decantadores com 16 estágios no desenvolvimento dos ensaios subseqüentes. Construído em vidro, cada estágio possui aproximadamente 2L. As FIG. 4.2 e 4.3 mostram uma vista superior e lateral de dois estágios, respectivamente.

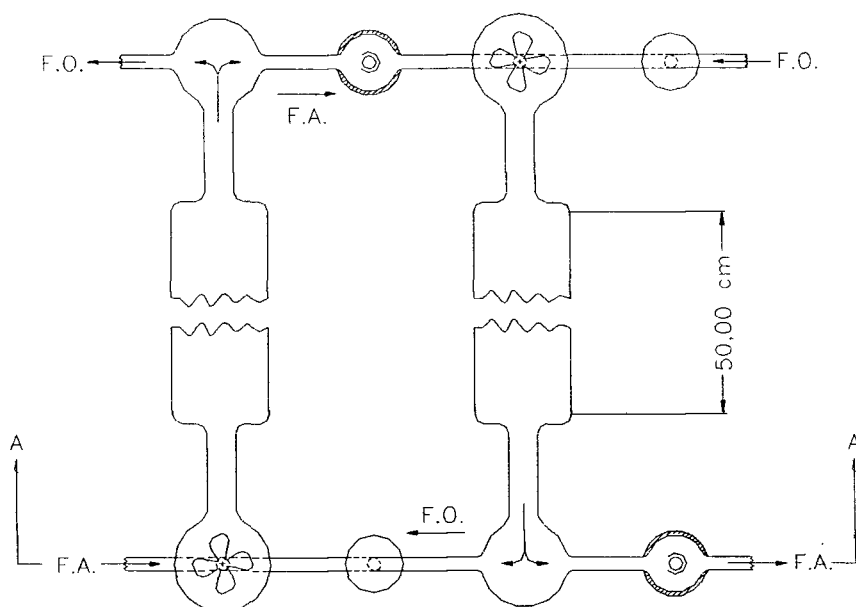


FIGURA 4.2 – Vista superior de dois estágios da bateria de misturadores-decantadores. FA – fase aquosa, FO – fase orgânica.

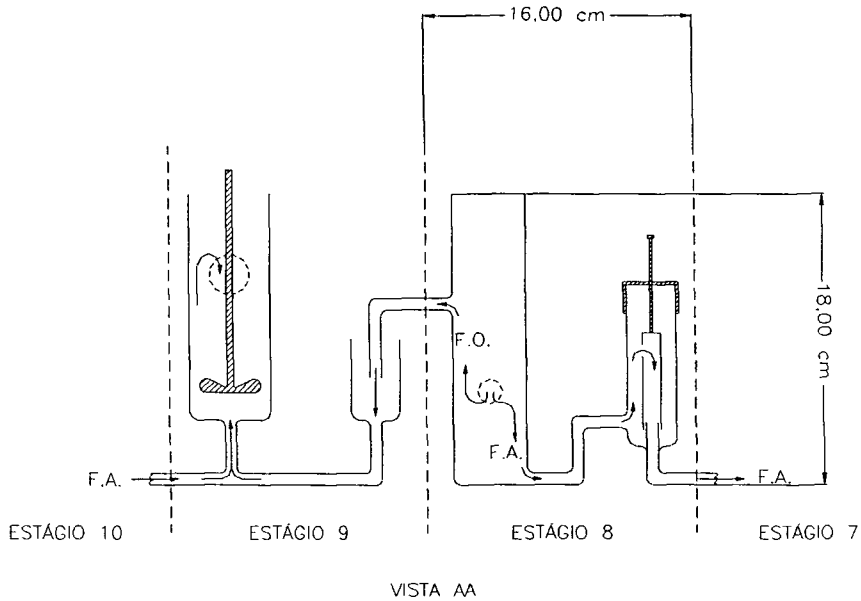


FIGURA 4.3 – Vista lateral (AA) de dois estágios da bateria de misturadores-decantadores. FA – fase aquosa, FO – fase orgânica.

Na FIG. 4.4, apresenta-se uma foto da vista lateral (AA) da bateria de misturadores-decantadores em funcionamento. Pode-se observar que nos decantadores (1) ocorre a separação entre a fase orgânica (superior) e aquosa (inferior). Nos misturadores (2) nota-se uma coloração homogênea e turva que indica nitidamente o contato entre as fases.



FIGURA 4.4 – Foto da vista lateral (AA) da bateria de misturadores-decantadores em funcionamento.

Nas figuras anteriores (FIG. 4.2, 4.3 e 4.4), observam-se as principais características do equipamento, sobretudo que – além das unidades possuírem câmaras de agitação e decantação – cada uma está equipada com um ajustador hidráulico (*jackleg*).

Os ajustadores hidráulicos são responsáveis pelo controle do nível interfacial, isso porque, depois de cada unidade ter sido preenchida com as soluções de alimentação, é desejável que os volumes das fases sejam iguais durante o processo [23, 25, 65]. Na bateria de misturadores-decantadores de bancada, o ajustador foi acoplado à saída da fase aquosa.

A FIG. 4.5 mostra outro arranjo das unidades de misturadores-decantadores utilizado. Onde se pôde incluir o tratamento do solvente com carbonato de sódio 5% e o pré-equilíbrio usando-se uma solução com 4mol.L^{-1} em ácido nítrico.

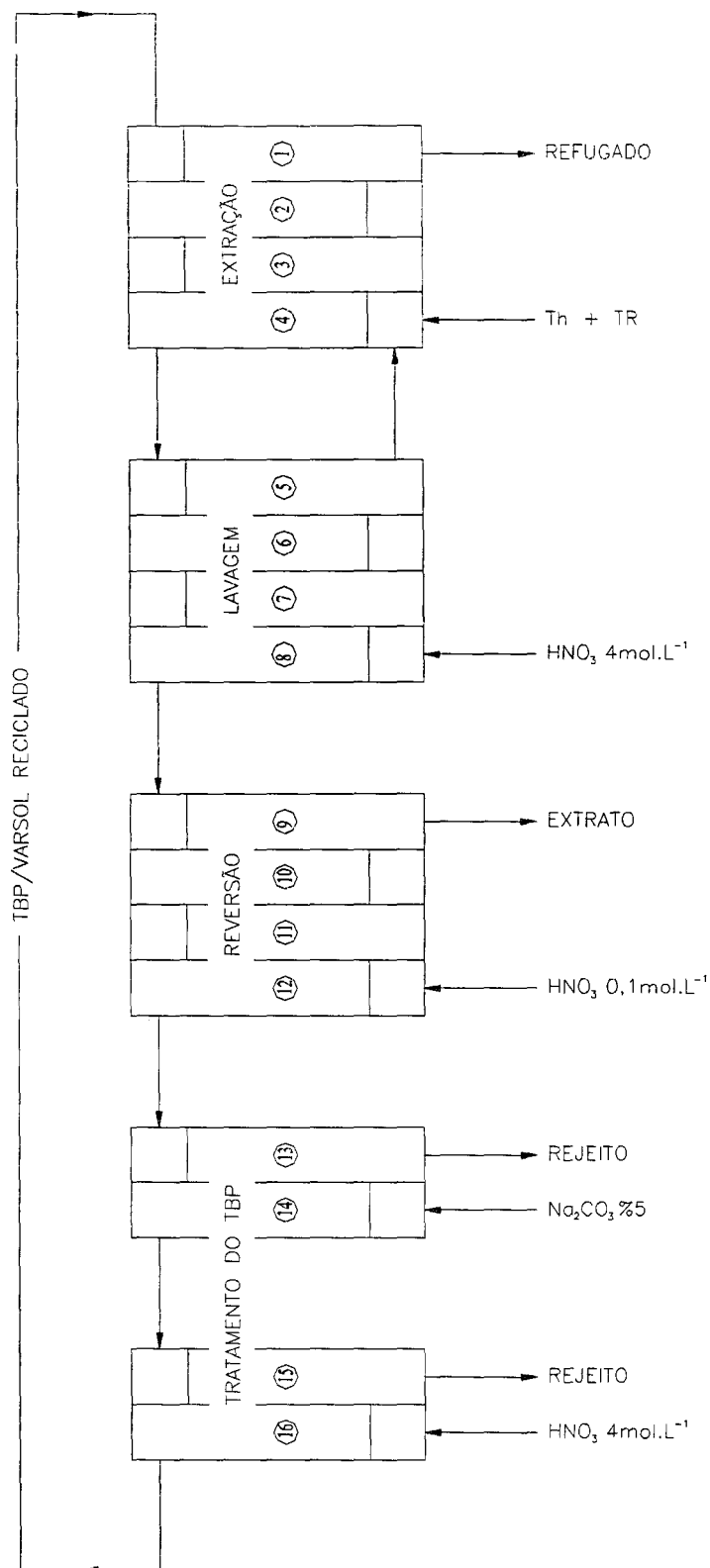


FIGURA 4.5 – Arranjo 2 das unidades do misturador-decantador.

4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

Devido à disponibilidade em laboratório, durante a realização deste trabalho, deu-se preferência aos métodos analíticos clássicos por via úmida que, apesar de mais demorados, oferecem uma opção simples, precisa e de baixo custo [80, 84].

4.2.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO POR TITULAÇÃO COMPLEXANTE

Em meio ácido, o tório forma um complexo solúvel muito estável com o sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). Sendo assim, utilizando uma solução padronizada de EDTA e de um indicador misto composto por vermelho de alizarina-S e azul de metileno, pode-se determinar o teor de tório de uma alíquota conhecida no intervalo de pH entre 2,5 e 3,4, sendo mais nítido em pH 2,8 [19, 21, 35, 44, 50] (FIG. 4.6).

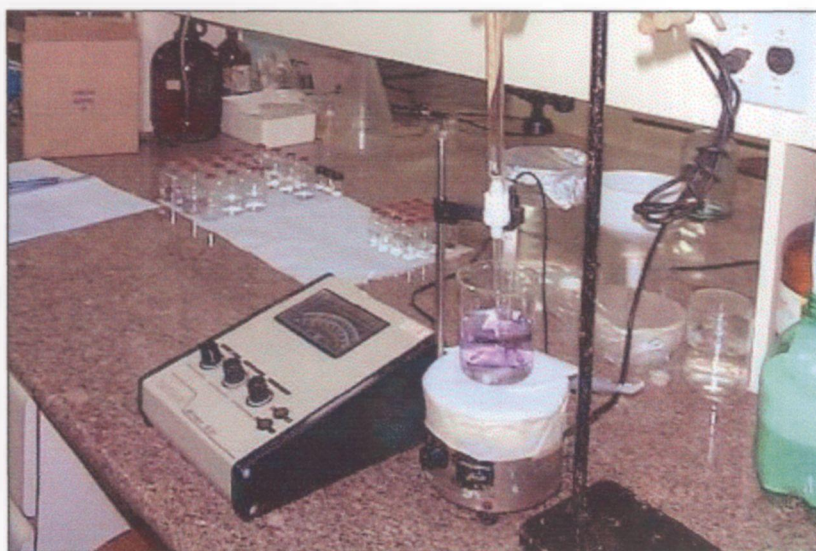


FIGURA 4.6 – Conjunto de peagâmetro e bureta utilizado na determinação de tório.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DE TÓRIO E TERRAS RARAS POR GRAVIMETRIA

As terras raras e o tório formam precipitados, com o ácido oxálico, de excelente filtrabilidade e baixa solubilidade. Tais precipitados foram levados a óxido numa mufla a 900°C por 2 horas, estabelecendo-se um método gravimétrico para a determinação da concentração total de terras raras e tório [51, 84].

4.2.3 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ LIVRE

A acidez livre foi determinada por titulação direta com hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ padronizado, após a adição de ácido oxálico com a finalidade de complexar os íons de tório e terras raras [49].

4.2.4 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Levando-se em conta que o manuseio de pequenas alíquotas, com conseqüente redução de rejeitos, é um requisito fundamental na seleção de um método analítico, a espectrometria de fluorescência de raios-X pode ser amplamente aplicada na determinação de lantanídeos e actinídeos, com ótimo índice de precisão, nas amostras de HTBR e nos óxidos precipitados dos efluentes obtidos neste trabalho [27, 61, 72, 86].

4.2.5 ESPECTROMETRIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Materiais de estrutura cristalina produzem habitualmente radiogramas de padrões distintos de difração de raios-X. Obedecendo-se à equação de Bragg, com o *Powder Diffraction File* – banco de dados de difração de raios-X, mantido

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO HTBR

Como foi proposto anteriormente, com o desenvolvimento desta dissertação pretende-se encontrar um processo para a purificação de tório por meio de extração por solventes em uma bateria de misturadores-decantadores semi-piloto. Para tanto, o trabalho foi dividido em três fases: inicialmente, obtenção dos dados em funis de separação; em seguida, obtenção dos dados em unidades pequenas de misturadores decantadores; finalmente, utilizando os dados obtidos, estudo em um misturador-decantador semi-piloto, incorporando o tratamento da fase orgânica.

Antes de tudo foram, determinados os teores médios de tório, terras raras e impurezas no HTBR. Para isso, pesou-se uma alíquota de HTBR e calcinou-se a mesma na mufla a 900°C , por cerca de 2 horas. Analisou-se o óxido resultante pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X. Apresentam-se as concentrações de tório e das demais impurezas na TAB. 5.1.

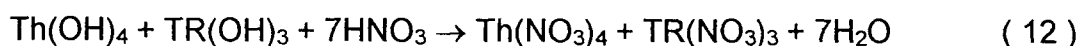
TABELA 5.1 – Teores médios de tório, terras raras e impurezas no HTBR. Dados obtidos pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X.

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

5.2 ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DO HTBR

O HTBR foi dissolvido com ácido nítrico, pois, em uma consulta à literatura, vêem-se trabalhos como de Hesford ^[42], Callow ^[23] e Peppard ^[77], que mostram a facilidade da purificação de tório utilizando o ácido nítrico como o meio mais conveniente na subsequente extração com TBP. Além disso, segue-se como resultado a separação de compostos insolúveis, principalmente sílica, que tende a apresentar-se na solução na forma coloidal, podendo dificultar o processo de filtração. Por outro lado, assim como Krumholz e colaboradores ^[58], em trabalho similar, leva-se em conta que a sílica coagula sob calor e forte acidez.

Baseando-se na reação representada pela equação 12 ^[99], os ensaios da dissolução foram então realizados sob agitação em meio nítrico à quente (90°C). Em cada teste utilizaram-se 150mL de solução aquosa de ácido nítrico em diferentes concentrações para dissolver completamente 50g de HTBR.



Em busca de uma relação satisfatória entre o tempo de dissolução e a concentração de ácido nítrico, variou-se a concentração de 5 a 11 mol.L⁻¹. Na TAB. 5.2, apresentam-se as concentrações de ácido utilizadas em relação ao tempo gasto na dissolução.

TABELA 5.2 – Estudo cinético da dissolução de 50g do HTBR em relação à concentração de ácido nítrico em 150mL a 90°C.

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

Entre 5 e 6 mol.L⁻¹, gastou-se mais de duas horas para se conseguir uma dissolução parcial do HTBR. Têm-se melhores resultados a partir de 9 mol.L⁻¹. Entretanto, escolheu-se trabalhar com uma solução com concentração ácida de 7 mol.L⁻¹ por apresentar um bom rendimento, com tempo de resolução razoável, menor gasto de ácido em relação às soluções com 9 e 11 mol.L⁻¹ e gerando um volume menor de solução quando se ajusta a concentração ácida a 4 mol.L⁻¹, necessária para uma melhor eficiência da extração, como se verá a seguir.

À solução resultante da dissolução adicionou-se igual volume de um floculante em concentração de 0,1%, tendo em vista que a presença de sílica forma um precipitado gelatinoso. Dessa forma, diminuiu-se significativamente o tempo de filtração da solução. Depois de se acertar a concentração molar de ácido nítrico à 4mol.L^{-1} , ao final desse processo obteve-se uma solução com $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 .

5.3 ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

A TAB. 5.3 mostra ensaios realizados, em funil de separação de 125mL, para determinar o tempo necessário que os solutos levam para entrar em equilíbrio termodinâmico entre a fase orgânica e a fase aquosa em batelada.

TABELA 5.3 – Porcentagens de extração em função do tempo de contato, em um estágio. Volume de FA = FO: 50mL; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1} .

Tempo (min.)	%E	D
1	63,9	1,77
2	66,8	2,01
3	67,3	2,06
4	67,6	2,08
5	68,0	2,12

Com os resultados obtidos, vê-se que a %E é relativamente constante após 2 minutos de contato e, em razão destes resultados, todos os experimentos em *batch* foram realizados com 3 minutos de contato, visando garantir resultados significativos.

5.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO

Nesse tipo de sistema de extração composto por TBP e ácido nítrico, os de nitratos presentes – como o nitrato de sódio, amônio, cálcio, alumínio e mesmo o ácido nítrico – são comumente vistos como coadjuvantes ou agentes salinos [60]. Por isso, buscou-se a concentração de ácido nítrico que favorecesse o processo de extração, variando sua concentração na fase aquosa de 1 a 5 mol.L⁻¹. Tudo isso mediante ensaios realizados em um funil de separação de 125mL, contatando-se 50mL da fase aquosa, que possuía 97,3g.L⁻¹ em ThO₂, com 50mL de fase orgânica, constituída por 40% TBP e 60% Varsol em volume. Os resultados obtidos após o equilíbrio são vistos na FIG. 5.1.

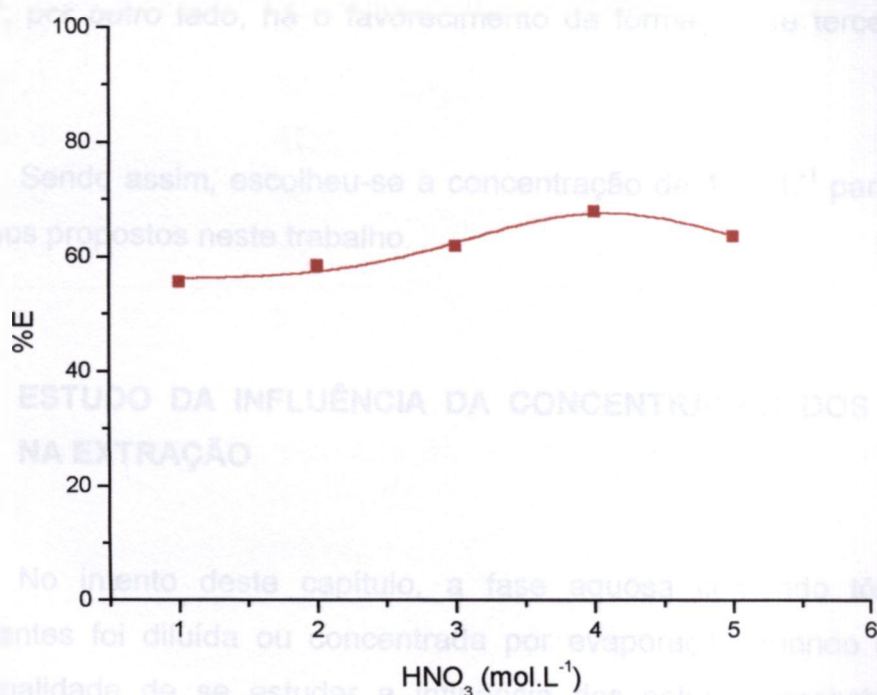


FIGURA 5.1 – Porcentagens de extração em função da concentração de HNO₃. Volume de FA = FO: 50mL; FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol.

A FIG. 5.1 é condizente com a literatura, como se vê em trabalho feito por Hesford e colaboradores ^[42], que utilizaram misturas compostas por 19 e 25% de TBP diluído em benzeno e mostraram uma pequena contribuição na %E, quando as concentrações de ácido nítrico se encontravam em 4mol.L^{-1} antes do equilíbrio.

Igualmente, Peppard e colaboradores ^[77] estudaram a separação de tório, escândio e zircônio com uma solução formada por 25% em TBP diluído em benzeno. Entre 2 e 10mol.L^{-1} em ácido nítrico, a melhor extração de nitrato de tório encontrava-se em 4mol.L^{-1} .

Segundo Alcock e colaboradores ^[6], transferências maiores de nitrato de tório para a fase orgânica só são alcançadas em concentrações maiores que 10mol.L^{-1} ; por outro lado, há o favorecimento da formação de terceira fase no sistema.

Sendo assim, escolheu-se a concentração de 4mol.L^{-1} para satisfazer os objetivos propostos neste trabalho.

5.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS SOLUTOS NA EXTRAÇÃO

No intento deste capítulo, a fase aquosa contendo tório e seus contaminantes foi diluída ou concentrada por evaporação quando necessário, com a finalidade de se estudar a influência dos solutos presentes sobre a extração, atendo-se às condições até aqui descritas.

Utilizaram-se nos estudos concentrações de TBP entre 30 e 50% (em volume) diluídas em Varsol, pois, de acordo com a literatura ^[46, 59], são mais adequadas na prática.

Na TAB. 5.4, vê-se os resultados da influência da concentração mássica de óxido de tório e a percentagem de TBP diluído em Varsol sobre a percentagem de extração.

TABELA 5.4 – Estudo da concentração mássica de tório e da percentagem de TBP sobre a percentagem de extração. Volume de FA = FO: 50mL;
[HNO₃]: 4mol.L⁻¹.

ThO ₂ (g.L ⁻¹) na FA	%E com 30% de TBP	%E com 40% de TBP	%E com 50% de TBP
66,7	49,8	68,5	82,0
97,3	49,4	68,0	81,4
126,5	45,7	62,9	75,2
157,0	42,1	54,9	64,1
180,5	41,4	53,4	60,8
206,0	38,9	49,2	60,7
229,0	34,1	44,9	58,7

Para uma melhor visualização, os dados da TAB. 5.4 foram colocados na FIG. 5.2.

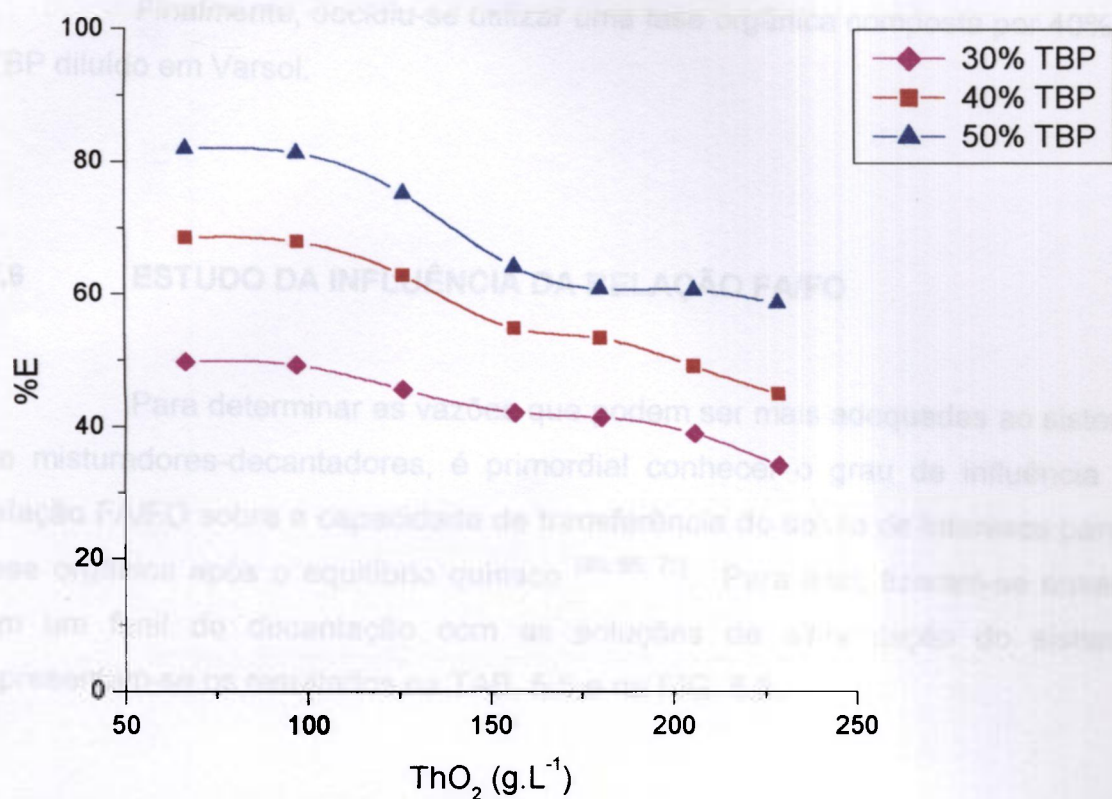


FIGURA 5.2 – Estudo da concentração mássica de tório e da porcentagem de TBP sobre a porcentagem de extração. Volume de FA = FO: 50mL; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹.

O equilíbrio químico, sugerido anteriormente pela equação 7, sofreu interferência pela concentração de tório. Naturalmente, as %E também sofreram influência e tenderam a ser menores com as concentrações maiores de tório. Conforme Callow ^[23], isso ocorre devido ao limite de formação do complexo $n\text{TBP}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ter sido alcançado.

O aumento na porcentagem de TBP favoreceu a transferência do nitrato de tório para a fase orgânica. Por outro lado, em virtude do aumento na viscosidade e na densidade, concentrações maiores de TBP contribuem na formação de emulsões estáveis e na diminuição da diferença entre as razões de distribuição (D) do tório e das terras raras ^[23, 30, 46, 59].

Finalmente, decidiu-se utilizar uma fase orgânica composta por 40% de TBP diluído em Varsol.

5.6 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO FA/FO

Para determinar as vazões que podem ser mais adequadas ao sistema de misturadores-decantadores, é primordial conhecer o grau de influência da relação FA/FO sobre a capacidade de transferência do soluto de interesse para a fase orgânica após o equilíbrio químico [35, 66, 70]. Para isso, fizeram-se ensaios em um funil de decantação com as soluções de alimentação do sistema. Apresentam-se os resultados na TAB. 5.5 e na FIG. 5.3.

TABELA 5.5 – Extração de tório em função da relação FA/FO. FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹.

FA/FO	%E
1/1	68,0
1/2	85,9
1/3	93,3
1/4	95,9
1/5	96,0
1/6	96,2

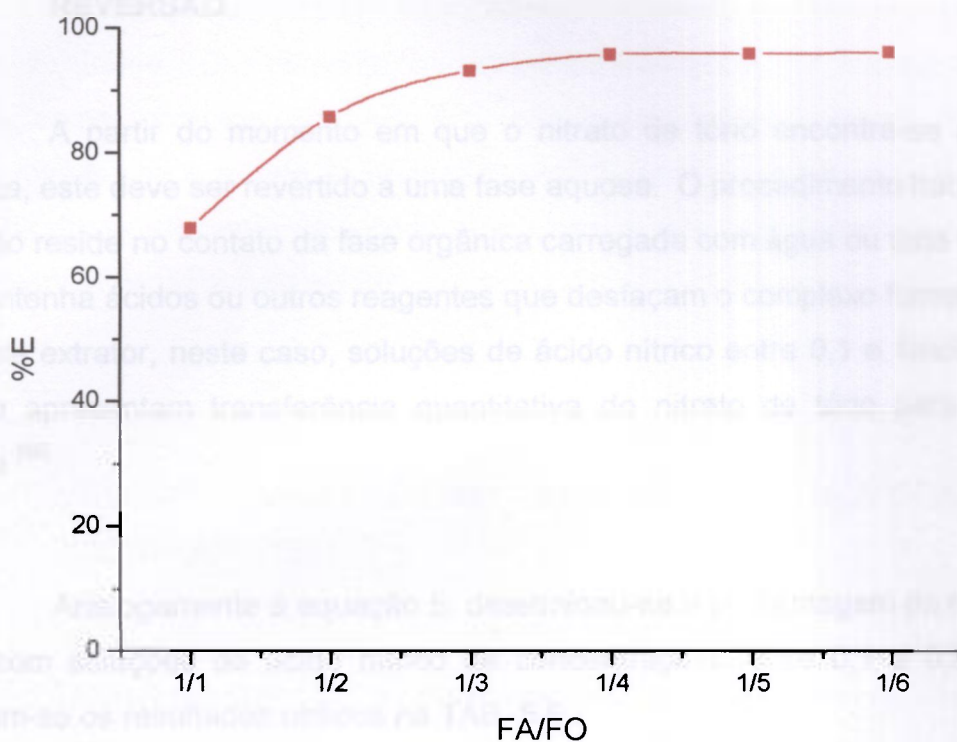


FIGURA 5.3 – Extração de tório em função da relação FA/FO. FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹

Como ilustra a FIG. 5.3, a %E é praticamente constante a partir da relação FA/FO: 1/4, sendo que 1/5 e 1/6 mostram um aumento irrelevante diante dos resultados que podem ser conseguidos. Por esse motivo, visando maior transferência de nitrato de tório da fase aquosa, se empregará a relação FA/FO: 1/4 e, além disso, conforme foi sugerido ^[35], espera-se aproveitar o sistema de extração operando-o de modo que não se atinja o limite de saturação da fase orgânica.

Adiante, no arranjo final da bateria de misturadores-decantadores, será visto a confirmação desses resultados no diagrama de McCabe-Thiele.

5.7 REVERSÃO

A partir do momento em que o nitrato de tório encontra-se na fase orgânica, este deve ser revertido a uma fase aquosa. O procedimento habitual de reversão reside no contato da fase orgânica carregada com água ou uma solução que contenha ácidos ou outros reagentes que desfaçam o complexo formado com o agente extrator, neste caso, soluções de ácido nítrico entre 0,1 e 1 mol.L⁻¹ são as que apresentam transferência quantitativa do nitrato de tório para a fase aquosa [85].

Analogamente à equação 5, determinou-se a porcentagem de reversão (%R) com soluções de ácido nítrico de concentrações entre 0,1 a 0,5 mol.L⁻¹. Mostram-se os resultados obtidos na TAB. 5.6.

TABELA 5.6 – Estudo da influência da concentração de HNO₃ na reversão em um estágio. FA/FO: 1/1.

HNO ₃ (mol.L ⁻¹)	%R	D
0	54,6	1,20
0,1	51,8	1,07
0,2	51,8	1,07
0,3	49,3	0,97
0,4	48,8	0,95
0,5	48,5	0,94

Concordando com a literatura [31], água apresentou a melhor %R (54,6%) em um único estágio feito no funil de separação, seguida por ácido nítrico com concentrações entre 0,1 e 0,2 mol.L⁻¹. Optou-se pela utilização de ácido nítrico diluído (0,1 mol.L⁻¹), devido à seletividade do tório sobre o urânio [23].

Geralmente, da digestão alcalina da monazita, o concentrado de tório poderá ter até 1% de urânio. Casualmente, as amostras analisadas por fluorescência de raios-X, como mostrado na TAB. 5.1, não apresentaram contaminação com urânio, mas fez-se o estudo da reversão levando-se em conta a possibilidade da presença desse elemento, que pode surgir nessa etapa como contaminante em consequência da origem do HTBR.

5.8 ESTUDO DINÂMICO NA BATERIA DE MISTURADORES-DECANTADORES

Depois de definidos os principais parâmetros, fizeram-se estudos de contato na bateria de misturadores-decantadores de bancada e semi-piloto. As concentrações de óxido de tório e óxido de terras raras foram medidas nas saídas das seções e nas câmaras de decantação, após confirmação do equilíbrio no sistema através de análises periódicas nas unidades dos misturadores-decantadores.

5.8.1 ENSAIOS NO MISTURADOR-DECANTADOR DE BANCADA

Mesmo com a existência de uma série de modelos matemáticos no desenvolvimento do processo de extração por solventes em misturadores-decantadores e outros tipos de contatadores, normalmente os primeiros dados são obtidos em bancada, visando conhecimento da viabilidade do processo final desejado ^[38, 65, 85, 102].

Ocasionalmente, o número de estágios teóricos foi estimado com base na equação 13, que relaciona o número do estágio (r) com a contatação (n) e a razão de distribuição (D), determinada pela equação 6. Esse método foi desenvolvido e aplicado por Craig ^[29] durante o estudo do fracionamento de

compostos orgânicos em sistemas de contracorrente descontínuos, sobretudo com razões de distribuição muito próximas.

$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \left(\frac{1}{D+1}\right)^n D^r \quad (13)$$

Com o fito de pôr o método em prática, assume-se que, se houver mais de um soluto no sistema de extração, cada um se comportará de forma independente e as razões de distribuição serão constantes [70].

A TAB. 5.7 corresponde aos dados calculados, tomando-se por base a equação 13 e a %E determinada anteriormente (TAB. 5.4), e põe à disposição uma estimativa do comportamento do sistema.

TABELA 5.7 – Comportamento teórico da contatação de volumes iguais de fase aquosa e fase orgânica obtidos a partir da equação 13, no qual n varia de 1 a 3, r = 1 e D = 2,13. FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol.

Contato (n)	ThO ₂ (g.L ⁻¹) na FA Inicial	ThO ₂ (g.L ⁻¹) na FA Após o Equilíbrio	ThO ₂ (g.L ⁻¹) na FO Após o Equilíbrio	%E
1	97,3	31,1	66,2	68,0
2	31,1	10,0	21,1	68,0
3	10,0	3,2	6,8	68,0

Nesse ponto, pode-se comparar a TAB. 5.7 com resultados experimentais, apresentados na TAB. 5.8, conseguidos após contatar volumes iguais de fase aquosa e orgânica em um funil de decantação.

TABELA 5.8 – Comportamento da contatação da fase aquosa com a fase orgânica, no qual $n = 1, 2$ e 3 , $r = 1$. Volume de FA = FO: 50mL; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1} .

Contato (n)	ThO_2 (g.L^{-1}) na FA Inicial	ThO_2 (g.L^{-1}) na FA Após o Equilíbrio	ThO_2 (g.L^{-1}) na FO Após o Equilíbrio	%E
1	97,3	31,2	66,1	68,0
2	31,2	8,6	22,6	72,5
3	8,6	0,2	8,4	97,7

Devido à influência da concentração de soluto sobre a porcentagem de extração, como foi discutido no item 5.5, ao longo de três contatos verifica-se nos ensaios práticos (TAB. 5.8) uma transferência maior de tório para a fase orgânica quando comparado com os dados calculados dispostos na TAB. 5.7.

Seguramente, resultados satisfatórios serão alcançados utilizando-se quatro contatos nesse sistema de extração.

Não obstante, a fim de estudar a purificação de tório em um sistema contínuo de extração, nesse caso uma bateria de misturadores-decantadores, serão utilizados seis estágios de extração (FIG. 4.1).

A TAB. 5.9 traz as condições volumétricas das soluções de alimentação do misturador-decantador. O escoamento no sistema foi ajustado respeitando a relação FA/FO apresentada no item 5.6 e a capacidade de vazão global do equipamento, enunciada por Camilo e colaboradores ^[25].

Como já foi descrito, fez-se a reversão do tório da fase orgânica com uma solução nítrica $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e a lavagem da fase orgânica carregada com uma

solução ácida de concentração semelhante à usada na etapa de extração, ou seja, 4mol.L^{-1} em ácido nítrico.

TABELA 5.9 – Relações de vazão das soluções no sistema.

Solução	Composição	Vazão (mL.h^{-1})	Vazão em Relação à FA
Fase aquosa	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ impuro	120	1
Fase orgânica	40% TBP 60% Varsol	480	4
Reversão	HNO_3 $0,1\text{mol.L}^{-1}$	480	4
Lavagem	HNO_3 4mol.L^{-1}	120	1

Após as etapas de extração, lavagem da fase orgânica e reversão, precipitou-se uma alíquota do refugado com ácido oxálico e calcinou-se o precipitado em uma mufla a 900°C por aproximadamente 2 horas. Apresentam-se, na TAB. 5.10, os resultados da análise realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X.

TABELA 5.10 – Teores médios de tório e impurezas do refugado. Dados obtidos pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Composto	Teor (%)
ThO_2	99,6
SiO_2	0,1
Outras impurezas	0,3

Os resultados obtidos no processo apresentado confirmaram o sucesso em se produzir nitrato de tório de elevada pureza (99,6%) e na continuidade do trabalho utilizando-se a bateria de misturadores-decantadores semi-piloto.

5.8.2 ENSAIOS NO MISTURADOR-DECANTADOR SEMI-PILOTO

5.8.2.1 ARRANJO 1

A bateria de misturadores-decantadores semi-piloto, citada no item 4.1.2.2, tem um volume por estágio 100 vezes maior que a bateria de misturadores-decantadores de bancada usada anteriormente, sendo posta em funcionamento nessa etapa de acordo com as condições até aqui descritas, tais como: relação FA/FO: 1/4; FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹, fazendo-se ainda o contato da fase orgânica nas seções de lavagem e reversão.

As unidades dos misturadores-decantadores, adaptadas conforme o arranjo 1 (FIG. 4.1), estão divididas em três seções: extração, lavagem e reversão, em que foram utilizados seis estágios na seção de extração, seis estágios na seção de lavagem e quatro estágios na seção de reversão, totalizando uma bateria de misturadores-decantadores com dezesseis estágios.

Manteve-se a relação entre as alimentações no sistema (TAB. 5.9) acompanhando as proporções do equipamento em questão.

Na TAB. 5.11, tem-se a concentração do tório e terras raras apresentados na forma de óxidos. Os resultados foram gerados por meio da combinação dos procedimentos descritos nos itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.4.

TABELA 5.11 – Composição dos efluentes da bateria de misturadores-decantadores com o arranjo 1. Relação FA/FO: 1/4; FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹.

Estágio de Saída	ThO ₂ (g.L ⁻¹)	TR ₂ O ₃ (g.L ⁻¹)	Óxidos Totais
Estágio 1 – Refugado	14,8	21,0	35,8
Estágio 7 – Refinado da Lavagem	14,4	0,4	14,8
Estágio 13 – Extrato	17,9	0,2	18,1

Mediante o processo adotado, a TAB. 5.11 exibe o elevado grau de pureza – quase 99,0% – do nitrato de tório no extrato, assim concordando com o propósito principal do trabalho.

Destaca-se que concentrações menores de tório são desejáveis no refugado. Pela TAB. 5.11, a saída do estágio 1 contém praticamente toda a terra rara, mas também uma quantidade considerável de tório. Isto ocorreu devido à formação de terceira fase estável nessa etapa, o que implicou no estudo de mudanças na velocidade de agitação dos misturadores para garantir a separação das fases.

Como foi discutido anteriormente, dentre as características enumeradas do ensaio que favoreceram esse resultado, a utilização da seção de lavagem garantiu a permanência das terras raras na fase aquosa. Ademais, por outro lado, houve arraste de material, sobretudo do tório, na saída do estágio 7, onde se recolhiam as águas de lavagem. Assim, percebeu-se que seria melhor que estas continuassem até o final do processo para que o tório nela contido pudesse ser recuperado. Além disso, houve em seguida a formação de terceira

fase nos estágios 7 e 8, que impregnou a seção de lavagem e reversão, obrigando a interrupção do processo.

Desse modo, após os ajustes e novos ensaios com o arranjo 1 conduzidos nos misturadores-decantadores semi-piloto, verificou-se que os estágios 1 e 2 na seção de extração eram desnecessários, já que continham concentrações de tório diminutas e concentrações de terras raras constantes. Isso permitiu à seção de extração do arranjo 2 (FIG. 4.5) atuar com quatro estágios.

Na seção de lavagem, em decorrência à formação de terceira fase, houve a retirada dos estágios 7 e 8. Além disso, como foi visto no item 3.5, houve o direcionamento do refinado desta para a seção de extração, em função ao arraste de tório encontrado na saída do estágio 7, configurando assim algumas das características do arranjo 2.

Com esses novos dados, procedeu-se então a uma nova configuração, denominada arranjo 2.

5.8.2.2 ARRANJO 2

Dentre outras vantagens que um sistema de extração baseado em misturadores-decantadores apresenta (citadas anteriormente no item 3.7) as unidades semi-piloto que foram utilizadas podem ser rearranjadas e prover o número de estágios idealizados para cada seção, complementando a eficiência no processo.

O tratamento da fase orgânica utilizada no arranjo 1 era feito em forma de batelada, fora do sistema de misturadores-decantadores. A partir da desativação de dois estágios na seção de extração e de dois estágios na seção

de lavagem, incluiu-se uma seção de tratamento e pré-equilíbrio da fase orgânica, possibilitando o retorno desta à seção de extração.

Para ilustrar e confirmar a possibilidade da utilização de quatro estágios de extração no arranjo 1, optou-se pelo método gráfico de McCabe-Thiele, visto a sua versatilidade no estudo da utilização e elaboração de diversos contatadores e em resolver problemas relacionados à determinação do número de estágios numa série de processos físico-químicos envolvendo operações de transferência de massa, destilação e extração por solventes ^[85].

Pelo método de McCabe-Thiele, empregam-se as variações da concentração de metal na fase orgânica em relação à concentração de metal na fase aquosa para plotar, em um mesmo gráfico, a linha de operação e a de equilíbrio. Após construções geométricas apropriadas, tem-se uma concepção satisfatória do que ocorre na prática ^[66, 70].

Fez-se análise sucinta do número de estágios a serem utilizados na seção de extração do arranjo 2, que foi melhor e não apresentou formação de terceira fase, de acordo com o método de McCabe-Thiele. Para tanto, a partir das informações geradas com os experimentos citados no item 5.5, a linha de equilíbrio foi desenhada por meio da TAB. 5.12.

TABELA 5.12 – Influência da concentração mássica de tório sobre a porcentagem de extração. Volume de FA = FO: 50mL; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹.

ThO ₂ (g.L ⁻¹) na FA	%E com 40% de TBP e 60% de Varsol	ThO ₂ (g.L ⁻¹) na FA Após o Equilíbrio	ThO ₂ (g.L ⁻¹) na FO Após o Equilíbrio
10,2	97,6	0,2	10,0
36,9	72,5	10,1	26,8
66,7	68,5	21,0	45,7
97,3	68,0	31,1	66,2
126,5	62,9	46,9	79,6
157,0	54,9	70,8	86,2
180,5	53,4	84,1	96,4
206,0	49,2	104,6	101,4
229,0	44,9	126,2	102,8

Para compor a linha de operação, foi utilizado o balanço mássico da seção de extração do arranjo 2, visto na TAB. 5.13 e ilustrado na FIG. 5.4.

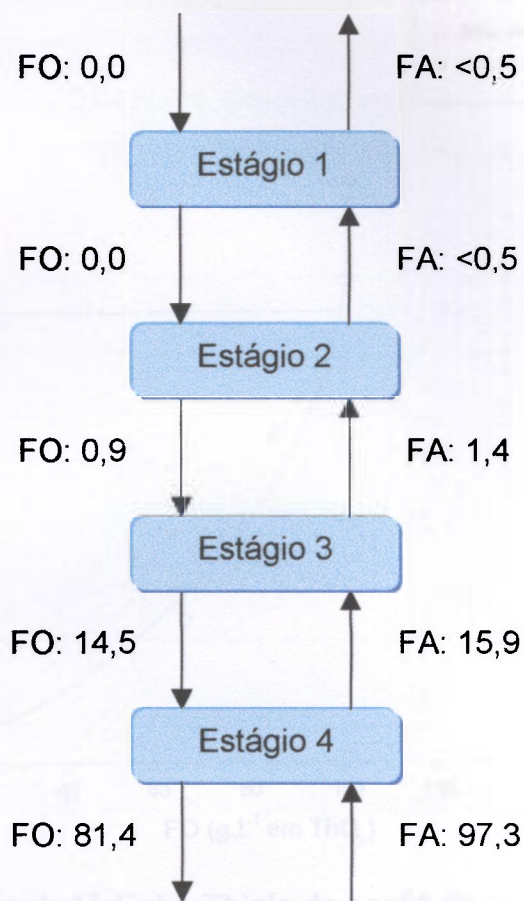


FIGURA 5.4 – Concentração de óxido de tório (g.L⁻¹) da fases aquosa e orgânica da seção de extração da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2.

Relação FA/FO:1/4; FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO = 40% TBP – 60% Varsol;
[HNO₃]= 4mol.L⁻¹.

Os dados da TAB. 5.12 e da FIG. 5.4 foram então combinados na FIG. 5.5.

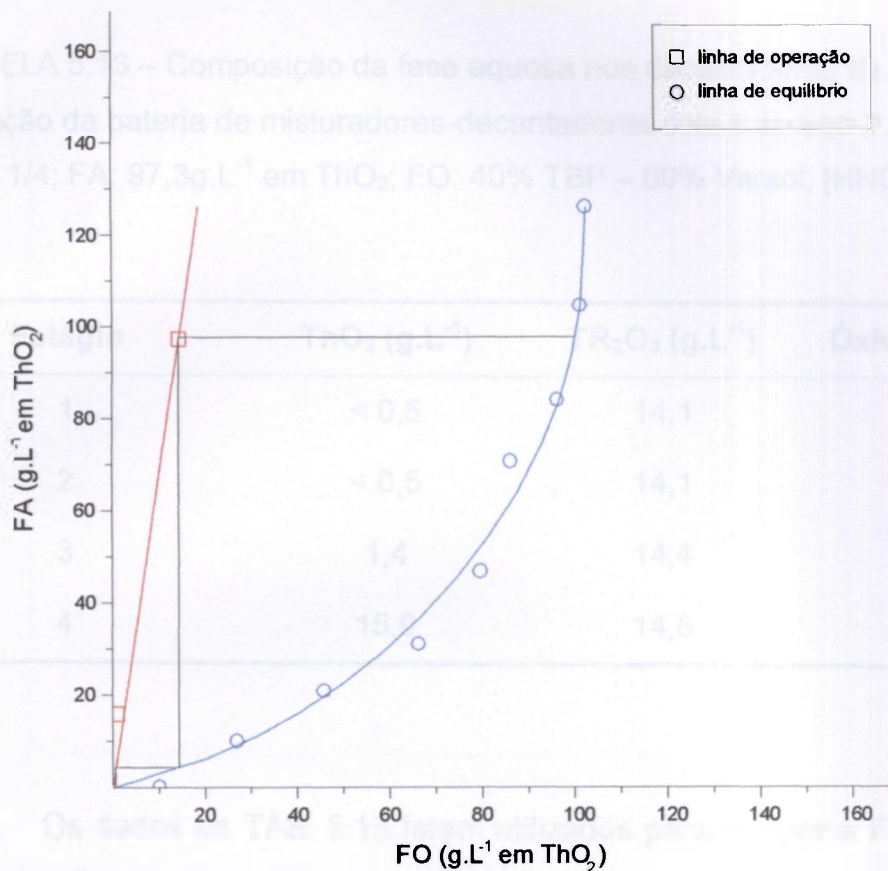


FIGURA 5.5 – Diagrama de McCabe-Thiele da seção de extração da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2. Relação FA/FO: 1/4; FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹.

Na FIG. 5.5, a linha de equilíbrio, mediante a sua curvatura [170], exemplifica a obtenção de altos coeficientes de extração. Somando-se a isso, temos a inclinação da linha de operação, que é influenciada diretamente pela relação FA/FO [35], resultando em um processo de extração proveitoso com dois estágios.

Na TAB. 5.13, apresentam-se as concentrações de óxido de tório e óxido de terras raras das seções de extração. Salienta-se que não houve formação de terceira fase no arranjo 2, permitindo expressar os resultados de cada estágio.

TABELA 5.13 – Composição da fase aquosa nos decantadores da seção de extração da bateria de misturadores-decantadores com o arranjo 2. Relação FA/FO: 1/4; FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹.

Estágio	ThO ₂ (g.L ⁻¹)	TR ₂ O ₃ (g.L ⁻¹)	Óxidos Totais
1	< 0,5	14,1	14,6
2	< 0,5	14,1	14,6
3	1,4	14,4	15,8
4	15,9	14,6	30,5

Os dados da TAB. 5.13 foram utilizados para compor a FIG. 5.6 para melhor visualização.

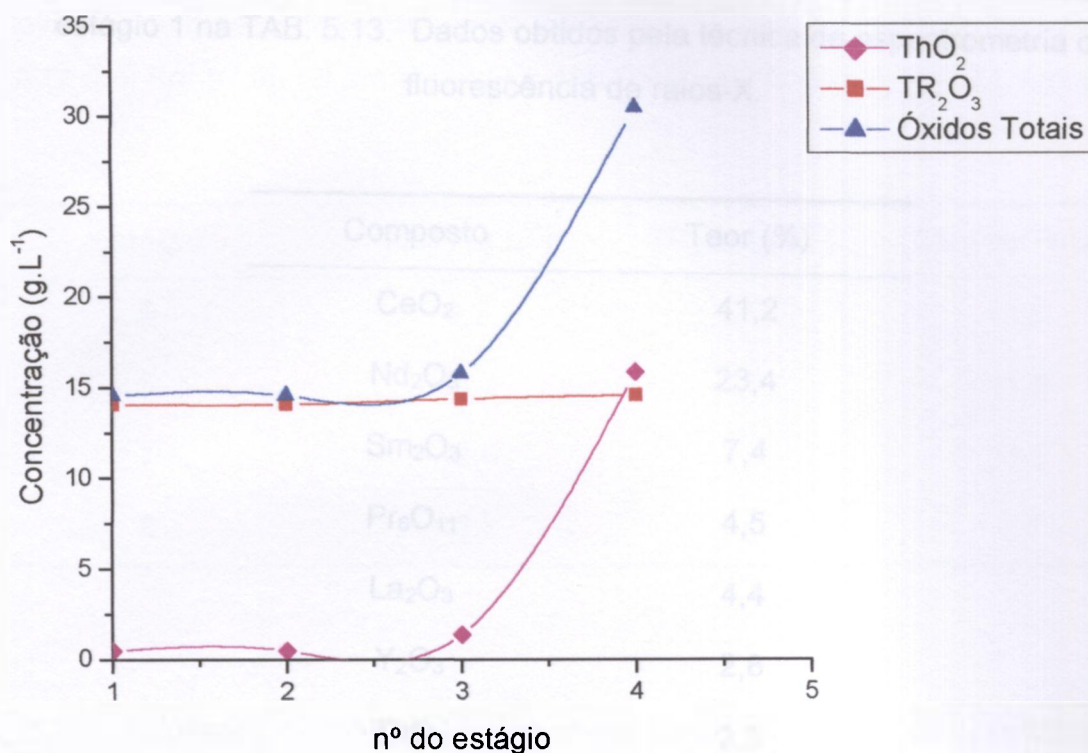


FIGURA 5.6 – Perfil da concentração de óxido de tório, óxido de terras e óxidos totais (g.L^{-1}) da fase aquosa da seção de extração da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2.

Vê-se na TAB. 5.13 que o processo utilizado permitiu que quase todo o tório fosse transferido da fase aquosa para a fase orgânica nos estágios 3 e 4.

Ao mesmo tempo, gerou-se um concentrado de terras raras na saída do estágio 1, com menos de $0,5\text{g.L}^{-1}$ em óxido de tório. Isso pode ser visto também, a partir de uma espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos resultantes, na TAB. 5.14.

TABELA 5.14 – Teores médios de tório, terras raras e impurezas na saída do estágio 1 na TAB. 5.13. Dados obtidos pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Composto	Teor (%)
CeO ₂	41,2
Nd ₂ O ₃	23,4
Sm ₂ O ₃	7,4
Pr ₆ O ₁₁	4,5
La ₂ O ₃	4,4
Y ₂ O ₃	2,8
ThO ₂	2,3
Dy ₂ O ₃	2,2
Outras Impurezas	11,8

Dando continuidade ao procedimento estabelecido, a fase orgânica foi lavada com uma solução 4mol.L⁻¹ em ácido nítrico, e o tório foi revertido da fase orgânica utilizando-se uma solução 0,1mol.L⁻¹ em ácido nítrico. Nas TAB. 5.15 e 5.16, encontram-se as concentrações de óxido de tório e óxido de terras raras das seções de lavagem e reversão, respectivamente.

TABELA 5.15 – Composição da fase aquosa nos decantadores da seção de lavagem da bateria de misturadores-decantadores com o arranjo 2. Relação FA/FO: 1/4; FA: 97,3g.L⁻¹ em ThO₂; FO: 40% TBP – 60% Varsol; [HNO₃]: 4mol.L⁻¹.

Estágio	ThO ₂ (g.L ⁻¹)	TR ₂ O ₃ (g.L ⁻¹)	Óxidos Totais
5	9,2	2,0	11,2
6	10,7	1,6	14,8
7	12,0	1,1	13,1
8	13,2	0,2	8,0

Os dados da TAB. 5.15 são vistos também no perfil de concentração apresentado na FIG 5.7 e da TAB 5.16 na FIG. 5.8.

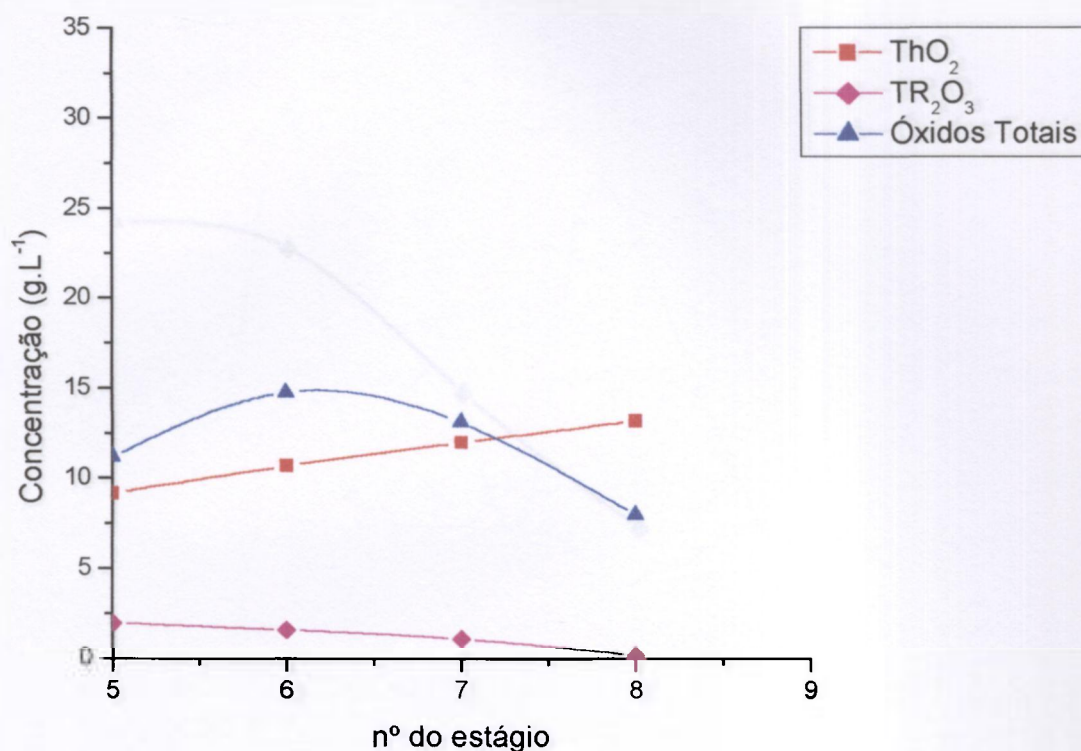


FIGURA 5.7 – Perfil da concentração de óxido de tório, óxido de terras e óxidos totais (g.L^{-1}) da fase aquosa da seção de lavagem da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2.

TABELA 5.16 – Composição da fase aquosa nos decantadores da seção de reversão da bateria de misturadores-decantadores com o arranjo 2. Relação FA/FO: 1/4; FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 ; FO: 40% TBP – 60% Varsol; $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1} .

Estágio	ThO ₂ (g.L^{-1})	TR ₂ O ₃ (g.L^{-1})	Óxidos Totais
9	24,3	0,0	24,3
10	22,8	0,0	22,8
11	14,8	0,0	14,8
12	7,3	0,0	7,3

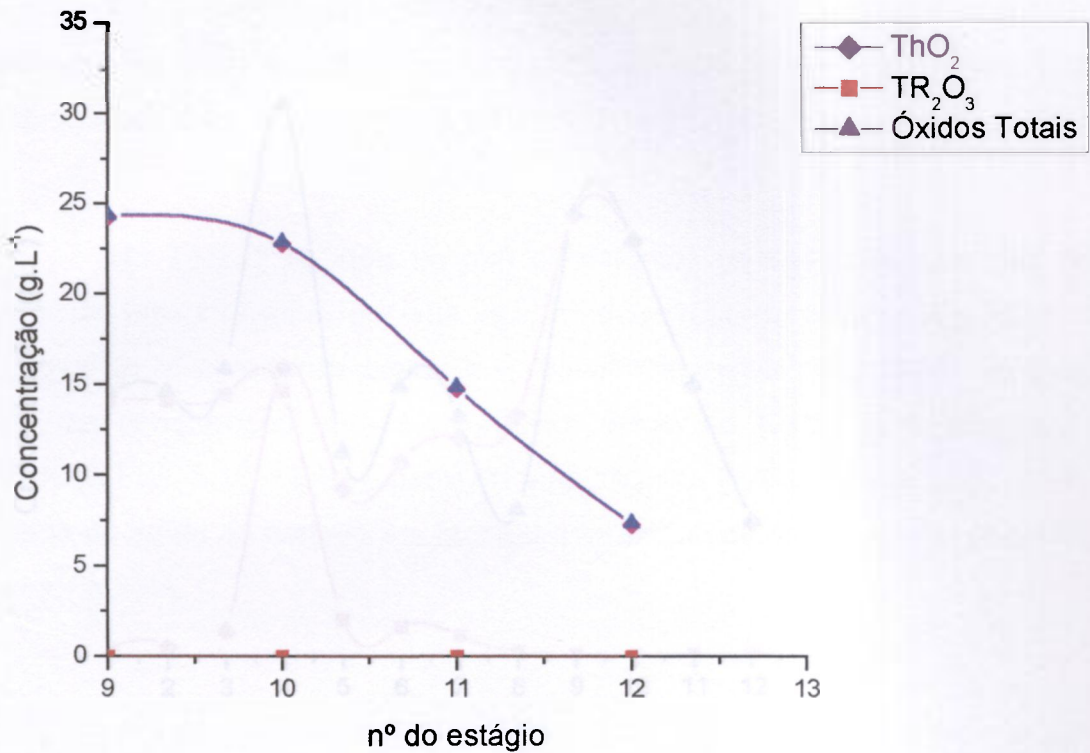


FIGURA 5.8 – Perfil da concentração de óxido de tório, óxido de terras e óxidos totais (g.L⁻¹) da fase aquosa da seção de reversão da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2.

Os dados das TAB. 5.13, 5.15 e 5.16 foram são vistos combinados na FIG. 5.9.

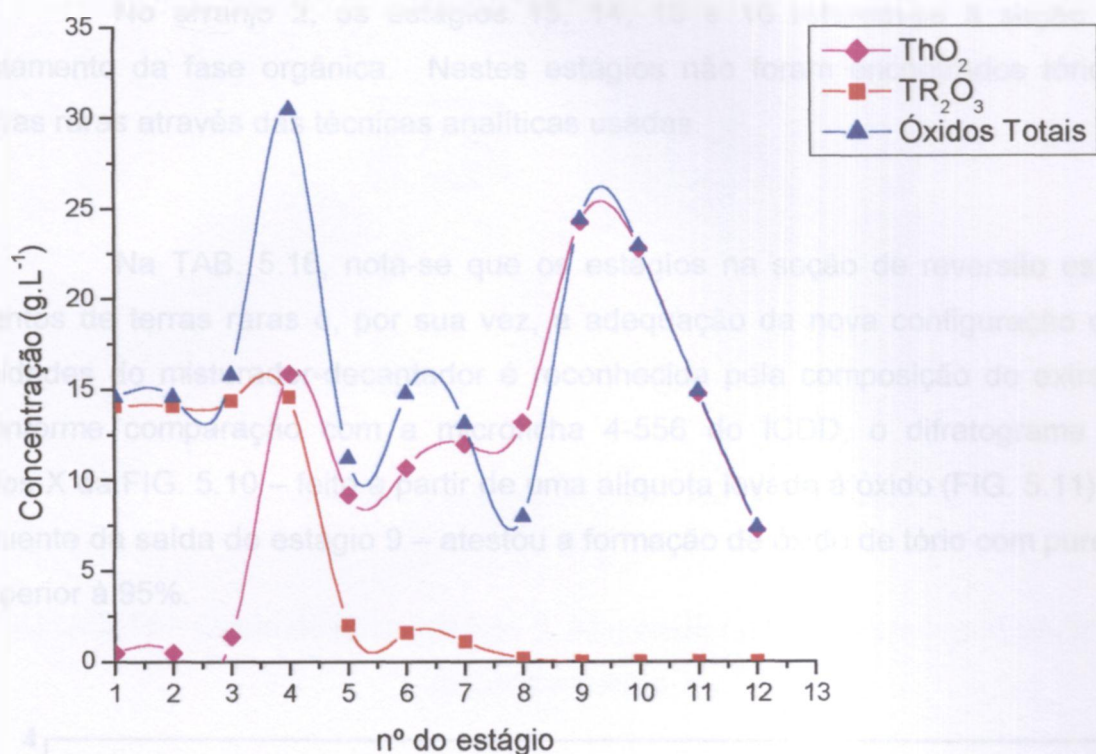


FIGURA 5.9 – Perfil da concentração de óxido de tório, óxido de terras e óxidos totais (g.L^{-1}) da fase aquosa das seções de extração. Lavagem e reversão da bateria de misturadores-decantadores do arranjo 2.

A coluna que representa os óxidos de terras raras da TAB. 5.15 aponta um gradiente nas concentrações destas do estágio 8 ao 5. E, por assim dizer, refere-se à reversão das terras raras da fase orgânica ao refinado, demonstrando a eficiência da seção de lavagem.

Mesmo com o aparecimento de tório na TAB. 5.15, salienta-se que, de acordo com as TAB. 5.13 e 5.14, a seção de extração foi capaz de assegurar a geração de um concentrado de terras raras na saída do estágio 1.

No arranjo 2, os estágios 13, 14, 15 e 16 referem-se à seção de tratamento da fase orgânica. Nestes estágios não foram encontrados tório e terras raras através das técnicas analíticas usadas.

Na TAB. 5.16, nota-se que os estágios na seção de reversão estão isentos de terras raras e, por sua vez, a adequação da nova configuração das unidades do misturador-decantador é reconhecida pela composição do extrato. Conforme comparação com a microficha 4-556 do ICDD, o difratograma de raios-X da FIG. 5.10 – feito a partir de uma alíquota levada à óxido (FIG. 5.11) do efluente da saída do estágio 9 – atestou a formação de óxido de tório com pureza superior à 95%.

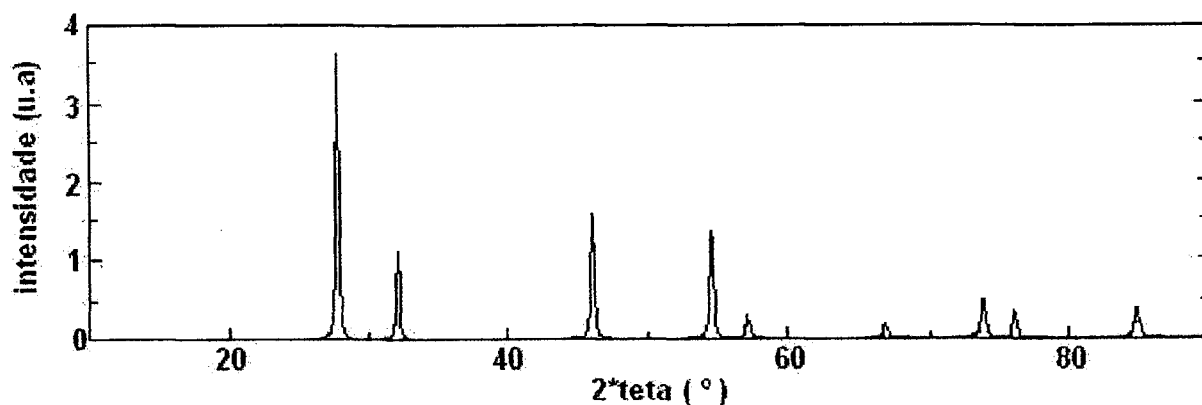


FIGURA 5.10 – Difratograma de raios-X de uma alíquota levada à óxido do efluente da saída do estágio 9.



FIGURA 5.11 – Óxido de tório (estágio 9, A) e óxido de terras raras (estágio 1, B), respectivamente.

Posteriormente, uma análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dessa mesma amostra revelou uma pureza superior a 99,9% em óxido de tório, confirmando a realização do objetivo principal desta dissertação.

6. CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

De acordo com o processo estudado, a digestão do HTBR deve ser feita durante, no mínimo, 50 minutos, com solução 7mol.L^{-1} em HNO_3 a quente (90°C), e a sílica deve ser separada convenientemente por floculação e filtração.

Os ensaios realizados em um funil de separação de 125mL, contatando-se 50mL com igual volume de fase orgânica e variando-se a concentração de ácido nítrico na fase aquosa de 1 a 5mol.L^{-1} (FIG. 5.1), demonstraram que 4mol.L^{-1} em ácido nítrico é a concentração ácida que favorece extração do tório durante o processo utilizado.

O emprego de 40% de TBP diluído em 60% de Varsol (FIG. 5.2) satisfaz as expectativas em relação aos resultados esperados, visando como foi discutido, as melhores %E sem a formação de emulsão.

Nos experimentos em batelada, utilizando uma relação FA/FO de 1/1, FA: $97,3\text{g.L}^{-1}$ em ThO_2 , FO: 40% TBP – 60% Varsol e $[\text{HNO}_3]$: 4mol.L^{-1} (TAB. 5.3) e três minutos de contato garantiram uma transferência satisfatória do tório da fase aquosa para a fase orgânica.

A partir do estudo de diversas relações FA/FO feito em funil de separação (FIG. 5.3), observou-se que o uso da relação FA/FO: 1/4 concordou com os objetivos do trabalho, confirmado mais tarde no sistema de misturadores-decantadores com o gráfico de McCabe-Thiele.

Nos processos empregados, conseguiu-se uma fase orgânica final isenta de tório e seus contaminantes a partir do contato desta com uma solução aquosa levemente ácida ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em ácido nítrico).

Tudo isso possibilitou o funcionamento da bateria de misturadores-decantadores semi-piloto, configurada com o arranjo 2, permitindo a obtenção de quantidades maiores de tório purificado. Produziu-se, partindo do HTBR, um concentrado de tório com pureza superior a 99,9% e, simultaneamente, um concentrado de terras raras.

Embora uma planta desta natureza, com 16 estágios, pareça complexa à primeira vista, ela se torna fácil de operar se as velocidades de fluxo e as composições mantiverem-se constantes. Isto feito, a planta pode ser operada e reiniciada sem dificuldade. Não obstante, a partida necessita de cuidadosa atenção.

O melhor caminho é preencher todos os estágios com solvente equilibrado com o ácido e iniciar a entrada da fase aquosa com acidez correta, iniciando todos os fluxos com as velocidades determinadas. Deve-se manter os níveis de interface em uma linha que permita a relação 4(O):1(A) em cada decantador, através de pequenos ajustes.

A atuação dos misturadores-decantadores deve ser sempre examinada, para que não haja formação de emulsão. Caso isso ocorra, o estágio afetado deverá ser descartado, pois a emulsão tenderá a seguir para os outros estágios arruinando a operação do sistema. As emulsões podem ser quebradas

algumas vezes por adição de água ou da solução à câmara de mistura. Mas a melhor prevenção contra a emulsão é manter os fluxos e as composições estritamente corretas.

Sugestão para futuros desenvolvimentos sobre o tema do trabalho

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam a possibilidade de recuperação do tório de soluções nítricas da dissolução de qualquer material contendo este elemento e terras raras.

Encontra-se no IPEN uma quantidade apreciável de RETOTER que necessita tratamento. A dissolução desse material poderá ser perfeitamente realizada – como descrita neste trabalho – e submetida à extração por solventes em misturadores-decantadores.

A quantidade de terras raras nesse rejeito é grande e poderá, após a obtenção de seu concentrado purificado, ser processada normalmente, para separação dos diferentes elementos constituintes, em colunas de troca iônica ^[79] ou mesmo em baterias de misturadores-decantadores ^[53].

Assim, devido ao sucesso da bateria de misturadores-decantadores semi-piloto no processamento do HTBR, propõe-se estudos relacionados à purificação de outros compostos de tório, como o RETOTER.

APÊNDICE

APÊNDICE – Fotos dos misturadores-decantadores (arranjo 2) em funcionamento.



FIGURA A.1 – Foto com vista completa dos misturadores-decantadores utilizados em funcionamento.

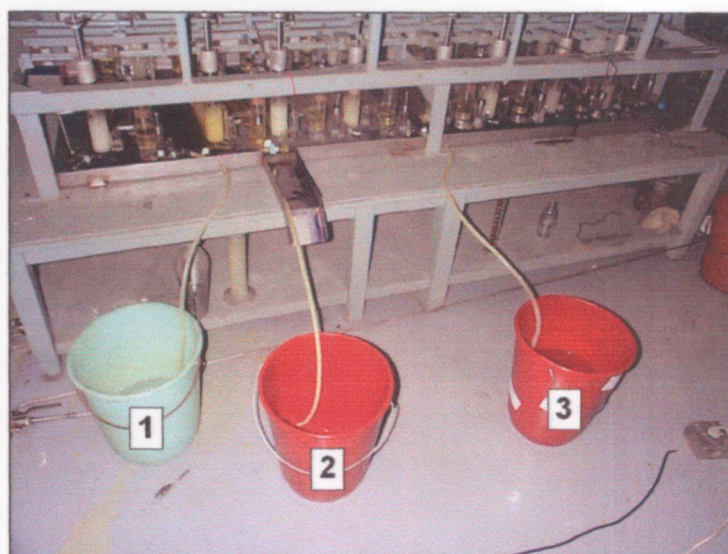


FIGURA A.2 – Recolhimento dos efluentes do sistema. No detalhe: solução de ácido nítrico utilizado no pré-equilíbrio da fase orgânica (1), solução de carbonato de sódio utilizado (2) e solução de nitrato de tório (3).



FIGURA A.3 – Vista dos mecanismos de agitação.



FIGURA A.4 – Câmaras de decantação. No detalhe: tratamento da fase orgânica utilizada (1), pré-equilíbrio da fase orgânica (2).



FIGURA A.5 – Vista lateral do misturadores-decantadores.



FIGURA A.6 – Vista do misturador ou câmara de agitação.



FIGURA A.7 – Fim da câmara de decantação seguida pela separação das fases.

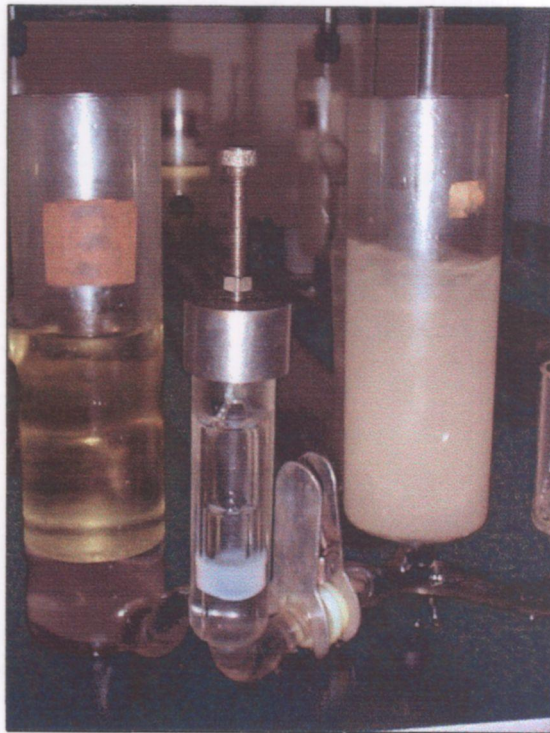


FIGURA A.8 – Ajustador hidráulico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras-raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [2] ABRÃO, A.; FREITAS, A. A.; CARVALHO, F. M. S. Preparation of highly pure thorium nitrate via thorium sulfate and thorium peroxide. *J. Alloys Compd.*, v. 323-324, p. 53-56, 2001.
- [3] ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*, 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. v. 2.
- [4] AHRLAND, S.; BAGNALL, K. W.; BROWN, D.; DELL, R. M.; EBERLE, S. H.; KELLER, C.; LEE, J. A.; LILJENZIN, J. O.; MARDON, P. G.; MARPLES, J. A. C.; MILNER, G. W. C.; PHILLIPS, G.; POTTER, P. E.; RYDBERG, J. *The chemistry of the actinides*. Oxford: Pergamon, 1975.
- [5] ALBERT, R. E. *Thorium – its industrial hygiene aspects*. New York, NY: Academic, 1966.
- [6] ALCOCK, K.; GRIMLEY, S. S.; HEALY, T. V.; KENNEDY, J.; McKAY, H. A. C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate – part 1. *Trans. Faraday Soc.*, v. 52, p. 39-47, 1956.
- [7] ALEGRET, S.; *Developments in solvent extraction*. Barcelona: Halsted, 1988.
- [8] AL-SHAWI, A. W.; DAHL, R. Determination of thorium and uranium in nitrophosphate fertilizer solution by ion chromatography. *J. Chromatogr. A.*, v. 706, p. 175-181, 1995.

- [9] AMIN, A. S.; MOHAMMED, T. Y. Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and rare earth metals with pyrimidine azo dyes and cetylpyridinium chloride. *Talanta*, v. 54, p. 611-620, 2001.
- [10] AMORIM, H. A. L. *Tório, terras raras e plutônio*. São Paulo: Ministério de Minas e Energia – CNEN, 1978.
- [11] ANDERSON, L. B.; CLUMP, C. W.; FOUST, A. S.; MAUS, L.; WENZEL, L. A.; *Princípios das operações unitárias*, 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- [12] AYOUB, J. M. S. *Estudo de diferentes rotas de preparação de óxidos binários de tório e urânio*. São Paulo: 1999. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [13] BAGNALL, K. W. *The actinide elements*. New York, NY: Elsevier, 1972.
- [14] BAILES, P. J.; HANSON, C.; HUGHES, M. A. Liquid-liquid extraction: the process, the equipment. *Chem. Eng.*, v. 83, n. 1-4, p. 86-100, 1976.
- [15] BANKS, C. V.; BYRD, C. H. Spectrophotometric determination of thorium in monazite sands. *Anal. Chem.*, v. 25, n. 3, p. 416-419, 1953.
- [16] BAUMANN, E. W. Compleximetric titration of thorium with potentiometric end-point indication. *Anal. Chim. Acta*, v. 138, p. 391-396, 1982.
- [17] BELLAMY, R. G.; HILL, N. A. *Extraction and metallurgy of uranium, thorium and beryllium*. New York, NY: Pergamon, 1963.
- [18] BRASIL, Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Anuário mineral brasileiro*. 2000. Disponível em: <<http://www.dnprm.gov.br>>. Acesso em: 23 mai. 2003.

- [19] BRIL, K. J.; BRIL, S.; FERDERGRUM, L.; HOLZER, S.; MADJAR, J. B.; RÉTHY, B. *Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório*. São Paulo: 1959 (LPO – Rel – 2).
- [20] BRIL, K. J.; KRUMHOLZ, P. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro*. São Paulo: 1965 (IEA – Pub – 115).
- [21] BRIL, K. Y.; HOLZER, S.; RÉTHY, B. Photometric titration of thorium and the rare earths with (ethylenedinitrilo)tetraacetic acid. *Anal. Chem.*, v. 31, n. 8, p. 1353-1357, 1959.
- [22] BRIL, K.; CAMARGO, N. U. *Estudo da filtrabilidade do produto da dissolução de “hidróxido de tório bruto” em ácido nítrico – II*. São Paulo: 1960 (LPO – Rel – 11).
- [23] CALLOW, R. J. *The industrial chemistry of lanthanum, yttrium, thorium and uranium*. New York, NY: Pergamon, 1967.
- [24] CAMILO, R. L. *Dados de equilíbrio no sistema $Th(NO_3)_4 - UO_2(NO_3)_2$ TBP/VARSOL – HNO_3 – H_2O . Optimização das variáveis para a separação de ^{232}Th – ^{233}U* . São Paulo: 1982. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
- [25] CAMILO, R. L.; FORBICINI, C. A. L. G. O.; LOBÃO, A. S. T.; ARAÚJO, B. F. “Scale-up” de um misturador-decantador de múltiplos estágios. In: *Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear*, v. 2, p. 537-541. Rio de Janeiro: 1994.
- [26] CLINCH, J. The colorimetric determination of thorium using 1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3:6-disulphonic acid. *Anal. Chim. Acta*, v. 14, p. 161-171, 1956.

- [27] COHEN, V. H. *Determinação simultânea de actínídeos por espectrometria de fluorescência de raios-X*. São Paulo: 1990. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [28] COTTON, S. *Lanthanides and actinides*. New York, NY: Oxford University, 1991.
- [29] CRAIG, L. C. Identification of small amounts of organic compounds by distribution studies. *J. Biol. Chem.*, v. 155, p. 519-534, 1944.
- [30] CULLER, F. L.; BRUCE, F. R. The processing of uranium – aluminium reator fuel elements. In: *United Nations, Peaceful Uses of Atomic Energy*. New York, NY: 1956.
- [31] CUTHBERT, F. L. *Thorium production technology*. Reading, MA: Addison-Wesley, 1958.
- [32] DYRSSEN, D.; LILJENZIN, J. O.; RYDBERG, J. (Ed.) *Solvent extraction chemistry*. New York, NY: North-Holland, 1967.
- [33] EGOROV, G. F.; ILOZHEV, A. P.; NIKIFOROV, A. S.; SMELOV, V. S.; SHEVCHENKO, V. B.; SHMIDT, V. S. Choice of organic diluents for the extractive regeneration of the spent fuel of nuclear power plants. *Sov. At. Energy*, v. 47, n. 2, p. 591-596, 1979.
- [34] FILHO, D. B.; HESPANHOL, E. C. B.; BABA, S.; MIRANDA, L. E. T.; ARAÚJO, J. A. *Reaproveitamento do tório contido em resíduos provenientes da usina de purificação do tório*. São Paulo: 1992 (IPEN – Pub – 375).
- [35] FRANÇA Jr., J. M. *Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo: 1972 (IEA – Pub – 277).

- [36] FRITZ, J. S.; BRADFORD, E. C. Detection of thorium and uranium. *Anal. Chem.*, v. 30, n. 6, p. 1021-1022, 1958.
- [37] FRITZ, J.; FORD, J. J. Titrimetric determination of thorium. *Anal. Chem.*, v. 25, p. 1640, 1953.
- [38] GONDA, K.; MIYACHI, S.; FUKUDA, S. Mass transfer model of purex process in mixer-settlers. *J. Nucl. Sci, Technol.*, v. 23, p. 472-474, 1986.
- [39] GORDON, L.; SALUTSKY, M. L.; WILLARD, H. H. *Precipitation from homogeneous*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1959.
- [40] GORDON, L.; VANSELOW, C. H.; WILLARD, H. H. Precipitation of thorium from homogeneous solution. *Anal. Chem.*, v. 21, n. 11, p. 1323-1325, 1949.
- [41] GRAINGER, L. *Uranium and thorium*. London: George Newnes, 1958.
- [42] HESFORD, E.; MCKAY, H. A. C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). *Transactions of the faraday society*, v. 54, p. 573-586, 1958.
- [43] HESFORD, E.; MCKAY, H. A. C.; SCARGILL, D. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates – IV. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 4, p. 321-325, 1957.
- [44] HOLMES, L.; PILVIO, R. Determination of thorium in environmental and workplace materials by ICP-MS. *Appl. Rad. Isot.*, v. 53, p. 63-68, 2000.
- [45] HORWITZ, E. P.; CHIARIZIA, R.; DIETZ, M. L.; DIAMOND, H. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta*, v. 281, p. 361-372, 1993.

- [46] IKUTA, A. *Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema $Th(NO_3)_4 - HNO_3 - NaNO_3 - TBP - VARSOL$* . São Paulo: 1977. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
- [47] IKUTA, A.; COSTA, E. C. An experimental approach to the optimization of solvent extraction processes. In: **Southwest Research Institute**. San Antonio, TX, 1970.
- [48] IKUTA, A.; COSTA, E. C. *An optimization study of the precipitation of thorium oxalate*. São Paulo: 1969 (IEA – Pub – 183).
- [49] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação da concentração da acidez livre em solução de nitrato de urânio*. São Paulo, 1989 (IPEN – Procedimento – QI-058).
- [50] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação da concentração de tório por titulação complexante*. São Paulo, 1989 (IPEN – Procedimento – QI-052).
- [51] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação da concentração total de terras raras por gravimetria*. São Paulo, 1989 (IPEN – Procedimento – QI-053).
- [52] JAMRACK, W. D. *Rare earth extraction by chemical engineering techniques*. New York, NY: Pergamon, 1963.
- [53] JUNIOR, P. M. *Obtenção de concentrados de samário e gadolínio via extração por solventes com éster mono-2-etilhexil do ácido 2-etilhexilfosfônico*. São Paulo, Dissertação (Mestrado), USP, Instituto de Química, 1996.

- [54] KATZ, J. J.; SEABORG, G. T.; MORSS, L. R. (Ed.) *The chemistry of the actinide elements*, 2. ed. London: Chapman and Hall, 1986. v. 1.
- [55] KERTES, A. S.; MARCUS, Y. (Ed.). *Solvent extraction research*. New York, NY: Wiley-Interscience, 1969.
- [56] KIMURA, I. Review of cooperative research on thorium fuel cycle as a promising energy source in the next century. *Prog. Nucl. Energy*, v. 29, p. 445-452, 1995. Supplement.
- [57] KLAPÖTKE, T. M.; SCHULZ, A. The first observation of a Th³⁺ ion in aqueous solution. *Polyhedron*, v. 16, n. 6, p. 989-991, 1997.
- [58] KRUMHOLZ, P.; BRIL, K. J. Produção de tório nuclearmente puro. In: **3º Simpósio Interamericano**. Rio de Janeiro: 1960.
- [59] KRUMHOLZ, P.; BRIL, K.; CAMARGO, N. U. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro*. São Paulo: 1959 (LPO – Rel – 1).
- [60] KRUMHOLZ, P.; BRIL, K.; MADJAR, J. B. *Estudo da filtrabilidade do produto da dissolução de “hidróxido de tório bruto” em ácido nítrico*. São Paulo: 1959 (LPO – Rel – 7).
- [61] LACHANCE, G. R.; FERNAND, C. *Quantitative x-ray fluorescence analysis*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1994.
- [62] LETAVET, A. A.; KURLYANDSKAYA, E. B (Ed.) *The toxicology of radioactive substances*, v. 4. Oxford: Pergamon, 1966.
- [63] LIEBEN, F. Carl Auer von Welsbach. *J. Chem. Educ.*, v. 35, n. 5, p. 230-233, 1958.

- [64] LIU, B.; LIU, L.; CHENG, J. Separation of thorium, uranium and rare-earth elements with 2-[(2-arsenophenyl)-azo]-1,8-dihydroxy-7-[(2,4,6-tribromophenyl)-azo]-naphthalene-3,6-disulfonic acid by capillary eletrophoresis. *Anal. Chim. Acta*, v. 358, p.157-162, 1998.
- [65] LO, T. C.; BAIRD, M. H.; HANSON, C. (Ed.) *Handbook of solvent extraction*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1983.
- [66] LONG, J. T. *Engineering for nuclear fuel reprocessing*. New York, NY: Gordon and Breach, 1967.
- [67] LUNG, M.; GREMM, O. Perspectives of the thorium fuel cycle. *Nucl. Eng. Des.*, v. 180, p. 133-146, 1998.
- [68] MAGDI, E. K.; HAFEZ, M. A. H. Spectrophotometric and complexometric methods for the determination of thorium and fluoride using bromocresol orange reagent. *Talanta*, v. 47, p. 547-559, 1998.
- [69] MAILEN, J. C. Secondary purex solvent cleanup: laboratory development. *Nucl. Technol.*, v. 83, p. 182-189, 1988.
- [70] McCabe, W. L.; Smith, J. C; Harriott, P. *Unit operations of chemical engineering*, 5 ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1993.
- [71] MORRISON, G. H. Role of extraction in analytical chemistry. *Anal. Chem.*, v. 22, n. 11, p. 1388-1392, 1950.
- [72] NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. *Quím. Nova*, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

- [73] NAIR, V. R.; MISHRA, S. L.; MURTHY, T. K. S. *Determination of thorium in rare earths chloride: coprecipitation with cerium (IV) iodate and spectrophotometric determination with thoron*. Bombay: 1975 (BARC – 814).
- [74] NASTASI, M. J. C. *Estudo da extração com solvente dos elementos lantanídeos, escândio, urânio e tório usando tetraciclina como agente complexante*. São Paulo: 1978. Tese (Doutorado). – Universidade de São Paulo.
- [75] NININGER, R. D. *Minerals for atomic energy*, 2. ed. Princeton, NJ: D. Van Nostrand, 1956.
- [76] NOGUEIRA, A. C. R. *Estudo para a extração de urânio em ácido fosfórico comercial*. São Paulo: 1984. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [77] PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; MAIER, J. L. Interrelationships in the solvent extraction behaviour of scandium, thorium, and zirconium in certain tributyl phosphate-mineral acid systems. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 3, p.215-228, 1956.
- [78] PRAKASH, B.; KANTAN, S. R.; RAO, N. K. Metallurgy of thorium production. In: *Developments in the peaceful applications of nuclear energy*, n. 22. Vienna: 1962.
- [79] PUNGOR, E. *A practical guide to instrumental analysis*. Boca Raton, FL. CRC, 1994.
- [80] QUEIROZ, C. A. S. *Terras raras: fracionamento, purificação e controle analítico*. São Paulo, Dissertação (Mestrado), USP, Instituto de Química, 1988.

- [81] REIF, D. J. Canyon solvent cleaning with activated alumina. *Nucl. Technol.*, v. 83, p. 190-196, 1988.
- [82] RODDEN, C. J. (Ed.) *Analytical chemistry of the manhattan project*, 5. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1950. v. VIII-I.
- [83] ROHWER, H.; RHEEDER, E.; HOSTEN, E. Interactions of uranium and thorium with arsenazo III in an aqueous medium. *Anal. Chim. Acta*, v. 341, p. 263-268. 1997.
- [84] RYABCHIKOV, D. I.; GOL'BRAIKH, E. K. *Analytical chemistry of thorium*. Jerusalem: S.Monson, 1963.
- [85] RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. (Ed.) *Principles and practices of solvent extraction*. New York, NY: Marcel Dekker. 1992.
- [86] SATO, I. M. *Determinação de urânio e tório por fluorescência de raios-X em minérios e derivados*. São Paulo: 1978. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
- [87] SCHULZ, W. W.; HORWITZ, E. P. Recent progress in the extraction chemistry of actinide ions. *J. Less-Common Met.*, v. 122, p. 125-138, 1986.
- [88] SCHULZ, W. W.; NAVRATIL, J. D.; TALBOT, A. E. (Ed.). *Science and technology of tributyl phosphate*. Boca Raton, FL: CRC, 1984. v. 1.
- [89] SCHVARTZMAN, M. M. A. M. *Análises químicas envolvidas no reprocessamento de combustíveis nucleares de urânio e tório*. Belo Horizonte: 1985. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais.
- [90] SEKINE, T.; HASEGAWA, Y. *Solvent extraction chemistry fundamental and applications*. New York, NY: Marcel Decker, 1977.

- [91] SETTLE, F. A. (Ed.). *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Hall PTR, 1997.
- [92] SIEKIERSKI, S. The influence of diluent on extraction of europium and thorium nitrates by tri-n-butylphosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 24, p. 205-214, 1962.
- [93] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. (Ed.). *Princípios de análise instrumental*, 5. ed. São Paulo: SBQ, 2002.
- [94] SUNDARARAJAN, A. R.; KRISHNAN, L. V.; RODRIGUEZ, P. Radiological and environmental aspects of Th-U fuel cycle facilities. *Prog. Nucl. Energy*, v. 32, n. ¾, p. 289-295, 1998.
- [95] TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; PRINZIO, R. D.; PRINZIO, A. R. D. *Radioproteção e dosimetria*. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2002.
- [96] TEMPLETON, C. C.; HALL N. F. The solubility of thorium nitrate tetrahydrate in organic solvents at 25°C. *J. Phys. Colloid Chem.*, v. 51, p. 1441-1448, 1947.
- [97] THOMASON, P. F.; PERRY, M. A.; BYERLY, W. M. Determination of microgram amounts of thorium. *Anal. Chem.*, v. 21, n. 10, p. 1239-1241, 1949.
- [98] ÜNAK, T. What is the potential use of thorium in the future energy production technology? *Prog. Nucl. Energy*, v. 37, n. 1-4, p. 137-144, 2000.
- [99] VASCONCELOS, M. E. *Resolução da mistura tório e terras raras por precipitação fracionada e tecnologia de troca iônica*. São Paulo: 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

- [100] WARF, J. C. Extraction of cerium (IV) nitrate by butyl phosphate. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 71, n. 7, p. 3257-3258, 1949.
- [101] WHITE, C. E.; WEISSLER, A. Fluorometric analysis. *Anal. Chem.*, v. 44, n. 5, p. 182R-206R, 1972.
- [102] WICHTERLOVÁ, J.; ROD, V. Dynamic behaviour of the mixer-settler cascade. Extractive separation of the rare earths. *J. Chem. Eng. Sci.*, v. 54, p. 4041-4051, 1999.
- [103] WILHELM, H. A. (Ed.) *The metal thorium*. Cleveland, OH: American Society for Metals, 1956.
- [104] WILLARD, H. H.; GORDON, L. Thorium in monazite sand. *Anal. Chem.*, v. 20, n. 2, p. 165-169, 1948.
- [105] WINDHOLZ, M. (Ed.) *The merck index – an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*, 5. ed. Rahway, NJ: Merck & CO. 1983.
- [106] YE, L.; LUCY, C. A. Selectivity enhancements for the determination of thorium by flow-injection analysis through the formation of the Th-DTPA-HQS fluorescent ternary complex. *Talanta*, v. 43, p. 811-817, 1996.
- [107] YONG, P.; ECCLES, H.; MACASKIE, L. E. Determination of uranium, thorium and lanthanum in mixed solutions using simultaneous spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 329, p. 173-179, 1996.
- [108] ZINNER, L. B. Produção e aplicação das terras raras. Um campo pouco explorado no Brasil. In: *Anais do VI Simpósio Anual da Aciesp sobre Química das Terras Raras*, v.36-I, p.110-150. São Paulo: 1982.