



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**RESOLUÇÃO DA MISTURA TÓRIO E TERRAS RARAS POR
PRECIPITAÇÃO FRACIONADA E TECNOLOGIA DE
TROCA IÔNICA**

MARI ESTELA DE VASCONCELLOS

- Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Alcídio Abrão

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**RESOLUÇÃO DA MISTURA TÓRIO E TERRAS RARAS POR
PRECIPITAÇÃO FRACIONADA E TECNOLOGIA DE
TROCA IÔNICA**



MARI ESTELA DE VASCONCELLOS

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Reatores Nucleares
de Potência e Tecnologia do Combustível
Nuclear**

**Orientador:
Dr. Alcidio Abrão**

SÃO PAULO

2000

*Aos meus pais, Nestor e Victória, que me ensinaram
a compreender a realidade e, principalmente,
me permitiram sonhar.*

*Às minhas irmãs, obrigada pelo
amor que nos une.*

Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente pela oportunidade de execução deste trabalho.

À Empresa ROHM AND HAAS QUÍMICA LTDA na pessoa do Senhor André B. Sousa por ter gentilmente doado a resina de troca iônica utilizada neste trabalho.

Ao Dr. José Octávio Armani Paschoal pelo apoio e incentivo.

Ao Msc. Emílio C. B. Hespanhol pelas sugestões e inestimável colaboração durante os trabalhos experimentais.

Ao Quím. Antônio A. de Freitas por fornecer os compostos de tório e, principalmente, pela disponibilidade em me atender sempre que precisei.

Ao Dr. Carlos Alberto da Silva Queiroz por fornecer os compostos de terras raras, pelas sugestões e incentivo ao trabalho.

À Eng^a Amélia Yamazaki pelo incentivo, apoio, por sempre ouvir, opinar e discutir os nossos problemas da vida.

Aos colegas da Divisão de Caracterização de Materiais, em especial as Quím. Cleide M. da Silva e Cristina Sisti.

Ao Dr. Jorge E. S. Sarkis por ter confiado e cedido seu laboratório para as análises das amostras por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC.

Ao Dr. Walter R. Pedreira Filho pelo suporte técnico para realização do controle analítico das amostras por HPLC.

À Dra. Pérola de Castro Vasconcellos e à Msc. Helena M. Shihomatsu pelas sugestões, interesse e colaboração durante os trabalhos de controle analítico das amostras por HPLC.

À Dra. Mitiko Yamaura por ter cedido seu laboratório para realização de pesagens das amostras.

À Dra. Fátima M. S. de Carvalho pela colaboração na leitura criteriosa dessa dissertação.

À Dra. Katia Ferrari e a Msc. Elaine A. J. Martins pela ajuda na elaboração dos slides.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradecimentos Especiais

Ao Dr. Alcidio Abrão, meu profundo agradecimento por sua orientação, incentivo, apoio, estímulo e, principalmente, amizade.

Ao Dr. Carlos Octávio de Freitas, a quem devo grande parte da minha experiência profissional, pela sugestão do tema, enorme incentivo, interesse, apoio, sugestões sempre tão valiosas, ensinamentos e, principalmente, pela amizade.

*A todos o meu muito obrigada
Marí Estela de Vasconcellos*

RESOLUÇÃO DA MISTURA TÓRIO E TERRAS RARAS POR PRECIPITAÇÃO FRACIONADA E TECNOLOGIA DE TROCA IÔNICA

Mari Estela de Vasconcellos

RESUMO

Do processamento industrial da monazita brasileira obtiveram-se várias frações contendo tório e terras raras. Um concentrado típico de tório, denominado hidróxido de tório bruto – HTBR, é constituído principalmente de (50–56%) de óxido de tório, (20-26%) de óxidos de terras raras e algumas impurezas em menores quantidades como ferro, chumbo e sílica. Uma quantidade razoável encontra-se disponível. Visando uma eventual substituição do sulfato de tório então usado como matéria – prima no processo de preparação de nitrato de tório puro estudou-se neste trabalho a obtenção de compostos de tório por processamento do HTBR. Para separar tório dos elementos das terras raras estudaram-se métodos por precipitação fracionada e cromatografia de troca iônica. A precipitação fracionada baseia-se na dissolução ácida a quente do HTBR visando insolubilizar a maior parte da sílica e solubilizar o tório e as terras raras. A solução ácida, após filtração, é tratada com um agente neutralizante de maneira que a acidez da solução seja gradativamente diminuída até que todo o tório seja precipitado, mas a maioria dos elementos das terras raras permaneça em solução. O processo alternativo de troca iônica em meio ácido nítrico envolve a adsorção preferencial de tório por um trocador aniônico, Amberlite IRA – 402, na forma nitrato. A solução de partida contém 30g L^{-1} em ThO_2 , 16g L^{-1} em RE_2O_3 e HNO_3 7 - 8M. Nestas condições o complexo aniônico hexanitrito de tório ($[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$) é seletivamente fixado na resina, enquanto os elementos das terras raras saem no efluente. A eluição do tório é feita quantitativamente com água. No processo de troca iônica foi observado que as terras raras leves lantânio, cério, praseodímio e neodímio são fracamente retidas na resina. Contudo, o nitrato de tório preparado por troca iônica apresenta pureza maior do que aquele obtido por precipitação fracionada sendo adequado para o uso na fabricação de camisas incandescentes para iluminação a gás. Com este estudo pode-se concluir que é possível a separação de tório da maioria das terras raras pelas duas técnicas. Avaliaram-se os parâmetros operacionais para separação de tório dos elementos das terras raras determinados pelas duas técnicas quanto à eficiência e à eficácia dos respectivos métodos.

SEPARATION OF THE THORIUM - RARE EARTH ELEMENTS BY FRACTIONAL HYDROXIDE PRECIPITATION AND ANIONIC ION EXCHANGE CROMATOGRAPHY

Mari Estela de Vasconcellos

ABSTRACT

In the course of the industrial treatment of monazite sand in S.Paulo, Brazil, several concentrates containing thorium and rare earth elements were produced. A typical thorium concentrate, named "crude thorium hydroxide"-HTBR, has the following composition: thorium oxide 50 – 56%, rare earth oxides: 20 – 26% and minor impurities like iron, lead, and silicon. A reasonable amount of the above mentioned concentrate is available today. Having in mind an eventual substitution of the nowadays used thorium sulfate as the raw material for the production of pure thorium nitrate in this work the use of the HTBR concentrate was investigated. In the experiments using the HTBR for the separation of thorium from the rare earth elements two processes were performed: fractional hydroxides precipitation and ion exchange cromatography. The fractional precipitation is based upon the warm nitric acid dissolution aiming the insolubilization of the great majority of the silica and the maximum solubilization of thorium and rare earth elements. The resultant filtered acid solution is then treated with a neutralizing agent in a controlled condition for the precipitation of the whole thorium content and keeping the rare earth nitrates in the solution. The alternative process uses the strong anionic ion exchange technique exploring the preferential sorption of the thorium nitrate. The feeding solution has the following composition: 30 g L⁻¹ ThO₂, 16 g L⁻¹ RE₂O₃ and 7 – 8 M. HNO₃. The anionic hexanitate thorium complex, [Th(NO₃)₆]²⁻ is selectively sorbed by the resin while the rare earth elements are separated in the effluent. The final elution of the thorium is quantitatively achieved using water as eluent. Using the anionic ion exchange process it was observed that the light rare earths lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium are slightly retained by the resin. Nevertheless, the thorium nitrate prepared by the ion exchange process has higher purity than the one obtained by the fractional precipitation and is adequate for the use in the gas mantle manufacture. This experimental investigation allowed to conclude that it is possible to separate thorium from the great majority of the rare earth elements using both techniques. The experimental operational parameters were studied envisaging the simplicity and effectiveness of the processes.

SUMÁRIO

Página

RESUMO	i
ABSTRAT	ii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii

CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos

1.1 – Tório no Brasil: Considerações gerais	02
1.2 – Planta piloto para purificação de nitrato de tório no IEA.....	04
1.3 – Processo brasileiro de abertura da areia monazítica.....	06
1.4 – Objetivos	12

CAPÍTULO 2 – Revisão da Literatura

2.1 – Generalidades históricas.....	18
2.2 – Ocorrência	20
2.3 – Uso do tório	27
2.4 – Propriedades físicas e químicas	31
2.5 – Processos de separação	32

CAPÍTULO 3 – Separação de Tório dos Elementos das Terras Raras por Precipitação Fracionada

3.1 – Introdução	36
3.2 – Química da dissolução	42
3.3 – Parte Experimental	43
3.3.1 – Ensaio de dissolução ácida	43
3.3.1.1 – Resultados e discussão sobre a dissolução ácida do HTBR	46
3.3.2 – Ensaio de precipitação fracionada do hidróxido de tório	48
3.3.2.1 – Descrição do processo de precipitação do hidróxido de tório	49
3.3.2.2 – Resultados e discussão sobre a precipitação fracionada do tório	50

CAPÍTULO 4 - Separação de Tório dos Elementos das Terras Raras por Tecnologia de Troca Iônica

4.1 – Introdução	53
4.2 – Parte Experimental	61
4.2.1 – Determinação da capacidade da resina para a retenção de tório no sistema resina aniônica – HNO ₃ 8M	63
4.2.1.1 – Descrição do processo de determinação da capacidade da resina para a retenção de tório no sistema resina aniônica – HNO ₃ 8M	64
4.2.1.2 – Resultados e discussão sobre a retenção de tório no sistema Th(NO ₃) ₄ -resina HNO ₃ 8M	65

CAPÍTULO 3 – Separação de Tório dos Elementos das Terras Raras por Precipitação Fracionada

3.1 – Introdução	36
3.2 – Química da dissolução	42
3.3 – Parte Experimental	43
3.3.1 – Ensaio de dissolução ácida	43
3.3.1.1 – Resultados e discussão sobre a dissolução ácida do HTBR	46
3.3.2 – Ensaio de precipitação fracionada do hidróxido de tório	48
3.3.2.1 – Descrição do processo de precipitação do hidróxido de tório	49
3.3.2.2 – Resultados e discussão sobre a precipitação fracionada do tório	50

CAPÍTULO 4 - Separação de Tório dos Elementos das Terras Raras por Tecnologia de Troca Iônica

4.1 – Introdução	53
4.2 – Parte Experimental	61
4.2.1 – Determinação da capacidade da resina para a retenção de tório no sistema resina aniônica – HNO ₃ 8M	63
4.2.1.1 – Descrição do processo de determinação da capacidade da resina para a retenção de tório no sistema resina aniônica – HNO ₃ 8M	64
4.2.1.2 – Resultados e discussão sobre a retenção de tório no sistema Th(NO ₃) ₄ -resina HNO ₃ 8M	65

4.2.2 – Determinação dos coeficientes de distribuição dos elementos tório, lantânio, cério, praseodímio e neodímio em resina aniônica em meio HNO ₃ 8M.....	66
4.2.2.1 – Preparação das soluções de carga	67
4.2.2.2 – Descrição do processo para determinação dos Kd's	68
4.2.2.3 – Resultados e discussão sobre a determinação dos coeficientes de distribuição de Th, La, Ce, Pr e Nd	69
4.2.3 – Substituição parcial do ácido nítrico por nitrato de sódio	71
4.2.3.1 – Descrição do processo para substituição parcial do HNO ₃ por NaNO ₃	72
4.2.3.2 – Resultados e discussão sobre a substituição parcial sobre HNO ₃ por NaNO ₃	72
4.2.4 – Redução do Ce(IV) a Ce(III) na solução de trabalho (HTBR)	73
4.2.4.1 – Descrição do Processo: Redução do Cério (IV)	74
4.2.4.2 – Resultados dos testes de redução do Cério (IV)	75
4.2.5 – Estudo do comportamento individual dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio no sistema resina aniônica forte – HNO ₃	76
4.2.5.1 – Preparação das soluções de carga	76
4.2.5.2 – Ensaio preliminares	76
4.2.5.3 – Resultados e discussão sobre o sistema Resina aniônica – HNO ₃ 8M – Pr, Nd, La, Ce	78

4.2.6 – Determinação da capacidade de retenção de tório pela resina em função da concentração dos elementos lantânio e cério	81
4.2.6.1 – Preparação das soluções de carga	81
4.2.6.2 – Descrição do processo	83
4.2.6.3 – Resultados e discussão	83
4.2.7 – Separação de tório dos elementos das terras raras por cromatografia de troca iônica na solução do HTBR...	85
4.2.7.1 – Preparação da solução de carga do sistema cromatográfico	85
4.2.7.2 – Descrição do processo	86
4.2.7.3 – Resultados	86
4.2.8 – Separação tório – cério em função do tipo de eluente	87
4.2.8.1 – Saturação da resina com tório e cério	88
4.2.8.2 – Resultados e discussão sobre a eluição do tório e do cério	88
CAPÍTULO 5 – Conclusão e Comentários Finais.....	92
APÊNDICE I – Detecção e análise de tório e dos elementos das terras raras	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do tratamento físico da areia monazítica	07
Figura 2 - Esquema do tratamento industrial da monazita brasileira realizado na ORQUIMA	11
Figura 3 - Esquema de separação de tório(IV) dos elementos das terras raras Trivalentes por precipitação fracionada.....	15
Figura 4 - Esquema de separação de tório dos elementos das terras raras por troca aniônica proposto nesta dissertação	17
Figura 5 - Produtos de decaimento do Th^{232} e do U^{232}	19
Figura 6 - Adsorção dos elementos na resina aniônica – HNO_3 em diversas concentrações. Resina Dowex 1 – X8 como uma função do HNO_3	55
Figura 7 - Curva de eluição do nitrato de tório com água destilada, HNO_3 0,1M e HNO_3 0,3M. Coluna: 50 mL de resina aniônica forte	89
Figura 8 - Curva de eluição do nitrato de cério(III) com água destilada, HNO_3 0,1M; 0,3M e 1M. Coluna: 50 mL de resina aniônica forte.....	90
Figura 9 - Esquema do processamento químico do concentrado de tório bruto para sua separação dos elementos das terras raras por precipitação fracionada e cromatografia de troca iônica	95
Figura 10 - Cromatograma da mistura de lantânídeos em meio HNO_3 0,07M.....	106
Figura 11 - Cromatograma do nitrato de tório eluído do sistema cromatográfico resina aniônica – HNO_3 8M	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da separação física da areia monazítica	08
Tabela 2 - Composição média da monazita em diferentes regiões	22
Tabela 3 - Reservas mundial de tório	23
Tabela 4 - Fontes potenciais naturais de tório no Brasil	24
Tabela 5 - Composição média e densidade da monazita tipo praia	26
Tabela 6 - Análise típica da monazita do Brasil e da Índia	26
Tabela 7 - pH's de precipitação de hidróxidos de lantânídeos a 25 ^o C	37
Tabela 8 - Principais íons metálicos no concentrado de tório bruto	44
Tabela 9 - Dissolução nítrica do hidróxido de tório bruto – HTBR Condições Experimentais	45
Tabela 10 - Dissolução nítrica do hidróxido de tório bruto – Volume de filtrados, Massa dos resíduos insolúveis e tempos de filtração – Condições de Dissolução na tabela 9	46
Tabela 11 - Dissolução sulfo – nítrica do hidróxido de tório bruto Tório e terras raras no resíduo seco	50
Tabela 12 - Precipitação fracionada do hidróxido de tório na mistura nitrato de tório - nitrato de terras raras	51
Tabela 13 - Separação tório/terras raras por precipitação fracionada na mistura nitrato de tório – nitrato de terras raras com NH ₄ OH – Análise do filtrado (vide tabela 12)	51
Tabela 14 - Coeficientes de distribuição do tório em várias concentrações de HNO ₃ Resina Dowex 1 – X8	56
Tabela 15 - Capacidade de retenção da resina aniônica forte para o tório em função da concentração do ácido nítrico – volume de resina = 50 mL	65
Tabela 16 - Coeficientes de distribuição dos elementos tório, lantânio, cério, praseodímio, neodímio em resina aniônica forte – Amberlite IRA 402 na forma HNO ₃ 8M	70

Tabela 17 - Fatores de separação de tório dos elementos lantânio, cério praseodímio e neodímio em resina aniônica forte – Amberlite IRA 402 em HNO ₃ 8M	71
Tabela 18 - Capacidade de retenção de lantânio em resina aniônica forte em meio HNO ₃ 8M	78
Tabela 19 - Capacidade de retenção de praseodímio em resina aniônica forte em meio HNO ₃ 8M	79
Tabela 20 - Capacidade de retenção de neodímio em resina aniônica forte em meio HNO ₃ 8M	79
Tabela 21 - Capacidade de retenção de cério em resina aniônica forte em meio HNO ₃ 8M	80
Tabela 22 - Th, Ce, La, Pr e Nd eluídos do sistema resina aniônica – HNO ₃ 8M	84
Tabela 23 - Composição (%) do nitrato de tório eluído	87
Tabela 24 - Distribuição do óxido de tório nas frações eluídas.....	89
Tabela 25 - Distribuição do óxido de cério nas frações eluídas	90
Tabela 26 - Técnicas instrumentais utilizadas para o controle analítico dos lantânídeos	100
Tabela 27 - Reações dos íons Th(IV)	111

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

O termo terras raras é aplicado aos elementos da série dos lantanídeos (La a Lu, números atômicos 58 a 71) incluindo os elementos Sc e Y números atômicos 21 e 39, respectivamente. Estes elementos são caracterizados por uma notável similaridade das propriedades físicas e químicas de seus compostos. Na natureza esses elementos estão sempre associados em misturas mais ou menos complexas, as quais, por conta da similaridade nas propriedades dos constituintes são muito difíceis de separar.

Os elementos das terras raras, com exceção do cério, apresentam como característica a trivalência dando origem a óxidos do tipo M_2O_3 que são básicos. O Ce apresenta-se no estado de oxidação 4+ com estabilidade suficiente para existir em soluções aquosas e compostos sólidos. Já o Eu, Sm e Yb podem ser reduzidos ao estado de oxidação 2+, sendo o Eu(II) o mais estável. A dureza, os pontos de fusão e ebulição dos elementos aumentam do Ce ao Lu devido ao aumento da atração entre os átomos à medida que seus tamanhos diminuem.

Na natureza, associado aos elementos das terras raras encontra-se o tório. O tório é o segundo elemento do grupo dos actinídeos e apresenta número atômico 90, estrutura eletrônica $6d^2 7s^2$, estados de oxidação 3+ e 4+ sendo o estado tetravalente o mais estável. O Ce(IV) apresenta propriedades químicas muito semelhantes às do Th(IV). Os elementos Th e Ce apresentam raios iônicos muito próximos. O raio iônico do Ce(III) é 1,02 Å e do Th(III) é de 1,08 Å.

1.1 TÓRIO NO BRASIL – CONSIDERAÇÕES GERAIS

No final da década de 50 iniciava-se, no então IEA, a produção de sais de urânio, com tecnologia inteiramente nacional não só para atender às pesquisas do Instituto, engajado em trabalhos de metalurgia, de cerâmica e de óxidos mistos, destinados aos ciclos do combustível, como também, no que essas atividades de pesquisas contribuem, no contexto da utilização de materiais nucleares, para o progresso da sociedade no que respeita aos fatores energéticos e de saúde.

Em 1946, estimulada pelo governo brasileiro a ORQUIMA S/A, chefiada pelo Prof. KRUMHOLZ, projetou e montou as instalações de processamento de areias monazíticas.

Desde 1949, a empresa Orquima S/A, localizada em Santo Amaro – São Paulo, já dominava o processamento químico da monazita.

Em junho de 1949 já produzia fosfato trissódico para o mercado interno, cloreto de terras raras para exportação, carbonato básico de tório bruto, que era adquirido pelo Governo Federal ^[1].

A abertura da monazita pode ser realizada por processos de digestão alcalina utilizando hidróxido de sódio, ou digestão ácida por reação com ácido sulfúrico. O concentrado de tório assim obtido é submetido aos processos de purificação por extração com solventes. Como solvente utiliza-se o fosfato de tri-n-butila (TBP) obtendo-se compostos de tório com grau de pureza nuclear. A purificação por precipitação fracionada também é possível, mas consome mais reagentes e é muito trabalhosa e demorada.

O concentrado de tório obtido pelo processo de digestão alcalina é mais apropriado para purificação por extração com solventes, ao contrário daquele obtido a partir da digestão ácida.

As soluções obtidas na digestão ácida contém os íons fosfato e sulfato os quais são prejudiciais para a extração com solventes. Portanto os concentrados dos processos de digestão ácida necessitam ser tratados para remoção dos íons fosfato e sulfato antes da extração com solventes.

No Brasil e na Índia optou-se pelo processo de digestão alcalina para abertura da monazita ^[1 - 2].

O processo de abertura da monazita foi praticado no Brasil desde 1948 em escala industrial. Obteve-se então um concentrado de tório numa forma muito conveniente para a purificação posterior por extração com solventes. Um processo muito eficiente de separação de urânio – tório foi obtido usando-se a combinação de processo extrativo com precipitação do sulfato de tório ^[3].

1.2 PLANTA PILOTO PARA PURIFICAÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO NO IEA*

Com base no conhecimento adquirido em vários anos num laboratório tecnológico de larga escala na purificação do nitrato de tório, instalou-se no IEA uma unidade piloto para a purificação via extração com solventes usando-se TBP 50% - Varsol.

A purificação de tório numa “coluna composta” de extração por solventes e a produção experimental de nitrato de tório de grau nuclear foi feita em escala piloto. Hidróxido de tório bruto e sulfato de tório cristalizado foram usados como materiais de partida, ambos produzidos na Orquima após a abertura alcalina da monazita.

A abertura química da monazita e o trabalho posterior em escala industrial tinha uma capacidade de cerca de três mil toneladas de monazita por ano para a produção de tório, cloreto de terras raras (duas mil toneladas) e fosfato trissódico. Tório foi estocado pela indústria principalmente como um hidróxido bruto (thorium sludge) e depois na forma de sulfato de tório cristalizado.

A unidade piloto do então IEA iniciou usando um hidróxido de tório bruto, contendo hidróxido de tório e cerca de 1% de urânio. Era tratada com ácido nítrico a quente e digerido para a coagulação da sílica. A solução clarificada por filtração era tornada 2,2M em NaNO_3 e 0,8M em HNO_3 e seguia para a purificação do tório por extração com TBP 50% - Varsol. Os produtos finais eram uma solução aquosa de nitrato de tório e uma solução de carbonato de urânio. A instalação era apropriada ainda para a produção de oxalato de tório, o qual era convertido a óxido.

Esta unidade piloto usou ainda um terceiro tipo de matéria-prima, denominada OCTO, oxicarbonato de tório, também produzida pela Orquima. Esgotado o estoque de OCTO, passou a usar o sulfato de tório cristalizado.

*IEA – Instituto de Energia Atômica

O nitrato de tório então obtido na unidade piloto, de alta qualidade, era destinado a ser convertido em óxido de tório para futuro uso como pastilhas de ThO_2 . Para se atingir este objetivo a precipitação do oxalato de tório foi exaustivamente estudada ^[4].

Como uso não nuclear do tório então produzido no IEA, atualmente IPEN, estavam a fabricação de camisas de lâmpião pela indústria local e aplicação em cerâmicas especiais, como $\text{ThO}_2 \cdot \text{CaO}(5\%)$ e $\text{ThO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$.

Assim, desde o início dos trabalhos de purificação de tório no Instituto, na unidade piloto via solventes, o nitrato de tório de alta pureza então obtido se destinava aos trabalhos nucleares e parte era comercializada para os fabricantes de camisas de lâmpião.

A única Unidade de Preparação e Purificação de Nitrato de Tório no Brasil^[5] teve seu projeto e instalação iniciados na década de 70, utilizando-se como método a extração por solventes em colunas verticais pulsadas com a finalidade apenas de pesquisa. Posteriormente adaptou-se a instalação para operar em escala semi - industrial com uma produção média anual de 15 toneladas.

Em operação rotineira desde janeiro de 1985, a instalação produz nitrato de tório para atender a industria nacional de camisas incandescentes para iluminação a gás, propiciando conforto e gerando emprego para a sociedade brasileira.

A Unidade também produz, por encomenda, sais de tório nuclearmente puros para clientes, pesquisas do IPEN e de outros centros.

De janeiro de 1985 a abril de 2000, foram processadas 181 toneladas de sulfato de tório produzindo-se 161 toneladas de nitrato de tório puro, equivalentes a 77 toneladas de ThO_2 , as quais foram comercializadas ^[6].

1.3 PROCESSO BRASILEIRO DE ABERTURA DA AREIA MONAZÍTICA

Inicialmente a areia monazítica é concentrada por lavagem, separação magnética e eletrostática antes de ser transportada do local de origem. Nesta fase concentra-se a monazita em até 95%, por remoção dos silicatos e outros minerais secundários prejudiciais aos futuros processos de separação química.

Neste tratamento prévio de concentração, as areias de praia são lavadas em calhas vibratórias também denominadas de espirais de “Humphrey” ou mesas vibrantes “Humboldt”. Nestas calhas os componentes pesados constituídos de monazita, zirconita, ilmenita e rutilo são separados da fração leve constituída de sílica, granada e espineis.

Em seguida a fração pesada seca é fracionada por processos eletrostáticos, separando a fração de “condutores” (rutilo e ilmenita) da fração de não “condutores” (monazita e zirconita).

A seguir as frações “condutores” e “não condutores” são fracionadas por processos magnéticos, separando os componentes individuais “magnéticos” de “não magnéticos “. Na figura 1 é apresentado o esquema do tratamento físico da areia monazítica.

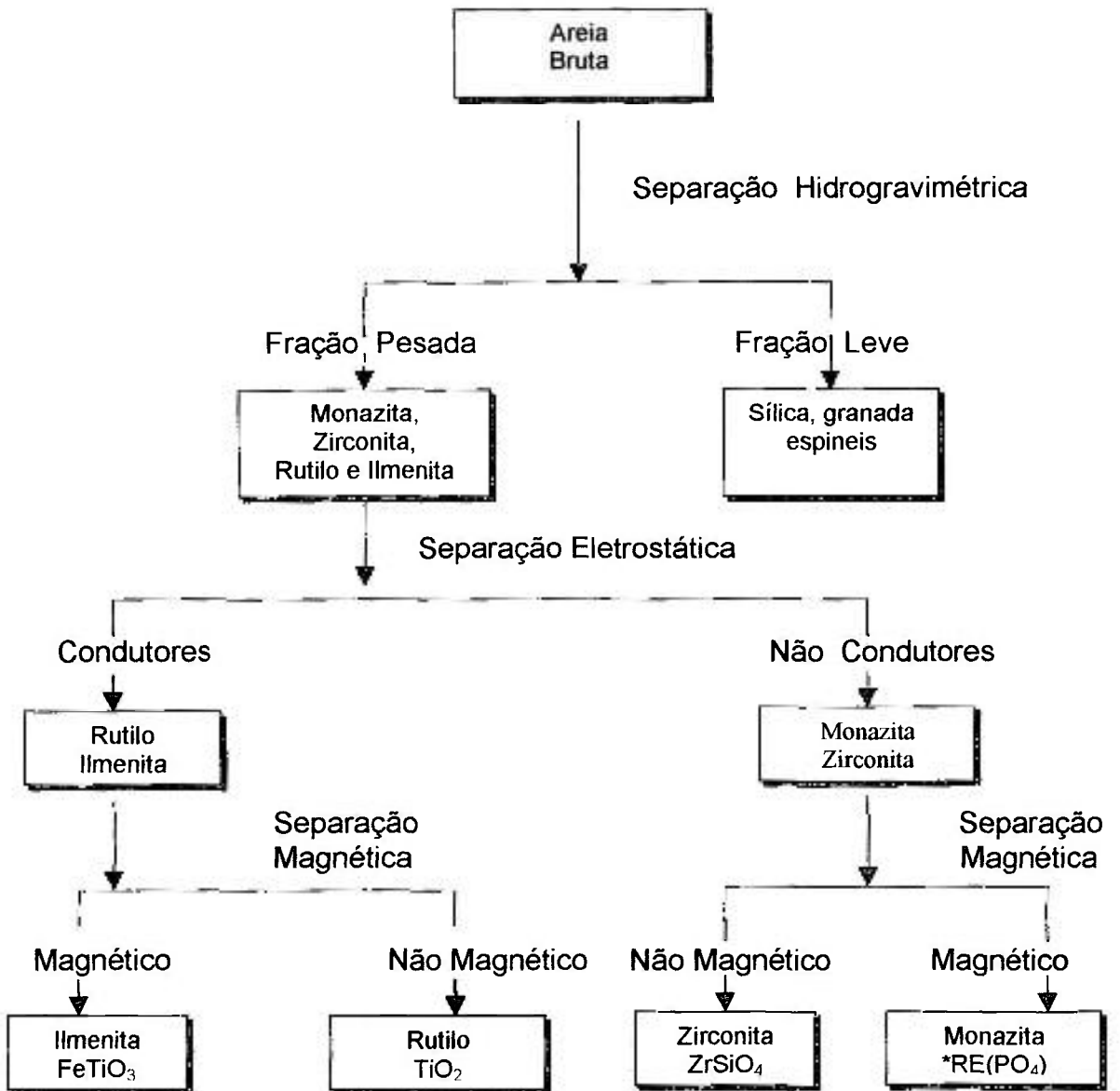


Figura 1 – Esquema do Tratamento Físico da Areia Monazítica

Local: Jazidas brasileiras

*RE = Terras Raras

Posteriormente, na empresa Nuclemon – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda – Usina Santo Amaro, antiga ORQUIMA S/A, o concentrado de monazita era enriquecido em mesas vibrantes, separadores magnéticos e eletrostáticos, obtendo-se monazita com teores de até 99%.

Na tabela 1 estão os resultados da separação física da areia monazitica. Processos realizados no local das jazidas e na Usina de Santo Amaro (USAM/SP) ^[1].

Tabela 1 - Resultados da Separação Física da Areia Monazitica

MINÉRIO	COMPOSIÇÃO %	
	JAZIDA	USAM/SP
Monazita	75 – 95	98 – 99,5
Zirconita	80 – 90	98 – 99
Ilmenita	85 – 92	99 – 100
Rutilo	85 – 90	92 – 94

A monazita com teor de 98 - 99,5% é submetida à moagem até 270 mesh (0,053mm) em moinho de bolas de corindon. Em seguida, a monazita é transferida para uma autoclave e submetida ao tratamento com hidróxido de sódio 50% (em massa) numa relação NaOH/minério igual a 1, à temperatura de 175 - 200°C durante 9 – 9,5 horas.

Nesta etapa obtém-se uma suspensão de hidróxidos de tório, terras raras, urânio e fosfato trissódico.

A suspensão é submetida à lixiviação com solução de hidróxido de sódio à temperatura de 60 a 90°C. A massa, ainda quente, é filtrada com o objetivo de separar os hidróxidos insolúveis da solução de fosfato trissódico, o qual cristaliza por resfriamento.

Em seguida, a mistura de hidróxidos é suspensa em água e dissolvida com ácido clorídrico, durante 2 a 3 horas sob pH constante igual a 4,0. Nestas condições os hidróxidos de tório e urânio permanecem insolúveis e as demais terras raras em solução.

Posteriormente, a suspensão é submetida à filtração para separação da solução de cloretos de terras raras dos hidróxidos insolúveis de tório e urânio. A solução de cloreto de terras raras é concentrada por evaporação até fusão e cristalização por esfriamento à temperatura ambiente.

A separação de tório do urânio, das terras raras residuais e demais impurezas é feita por meio da cristalização do sulfato de tório na presença de etanol, a partir de uma solução supersaturada de sulfato de tório [5].

A solução supersaturada de sulfato de tório é preparada por tratamentos sucessivos da mistura de hidróxidos, com ácido sulfúrico a 50% (massa/volume), à temperatura de 45 - 50°C, seguidos de decantações. Nesta etapa 85% do tório são recuperados sob a forma de sulfato com grau de pureza técnica. A seguir o sulfato de tório é cristalizado.

O tório residual é precipitado como oxalato após remoção da maior parte do fosfato de titânio coprecipitado. Em seguida, o oxalato de tório é transformado em hidróxido por digestão com hidróxido de sódio e reciclado ao processo.

O urânio da solução - mãe é recuperado sob a forma de fosfato de urânio a um pH entre 5,0 e 5,5. Em seguida extrai-se o fosfato com solução de carbonato de sódio quente. A suspensão é tratada com hidróxido de sódio, obtendo-se diuranato de sódio com pureza de até 97%.

Recuperam-se cerca de 98 – 99% do tório e 95 – 97% do urânio contidos na mistura inicial de hidróxidos.

Em uma etapa seguinte obtém-se o oxicarbonato de tório (OCTO) por reação do sulfato de tório com carbonato de sódio.

Como subprodutos obtém-se fosfato trissódico cristalizado, cloretos de terras raras cristalizados e diuranato de sódio.

Na figura 2 apresenta-se o esquema do tratamento industrial da monazita brasileira.

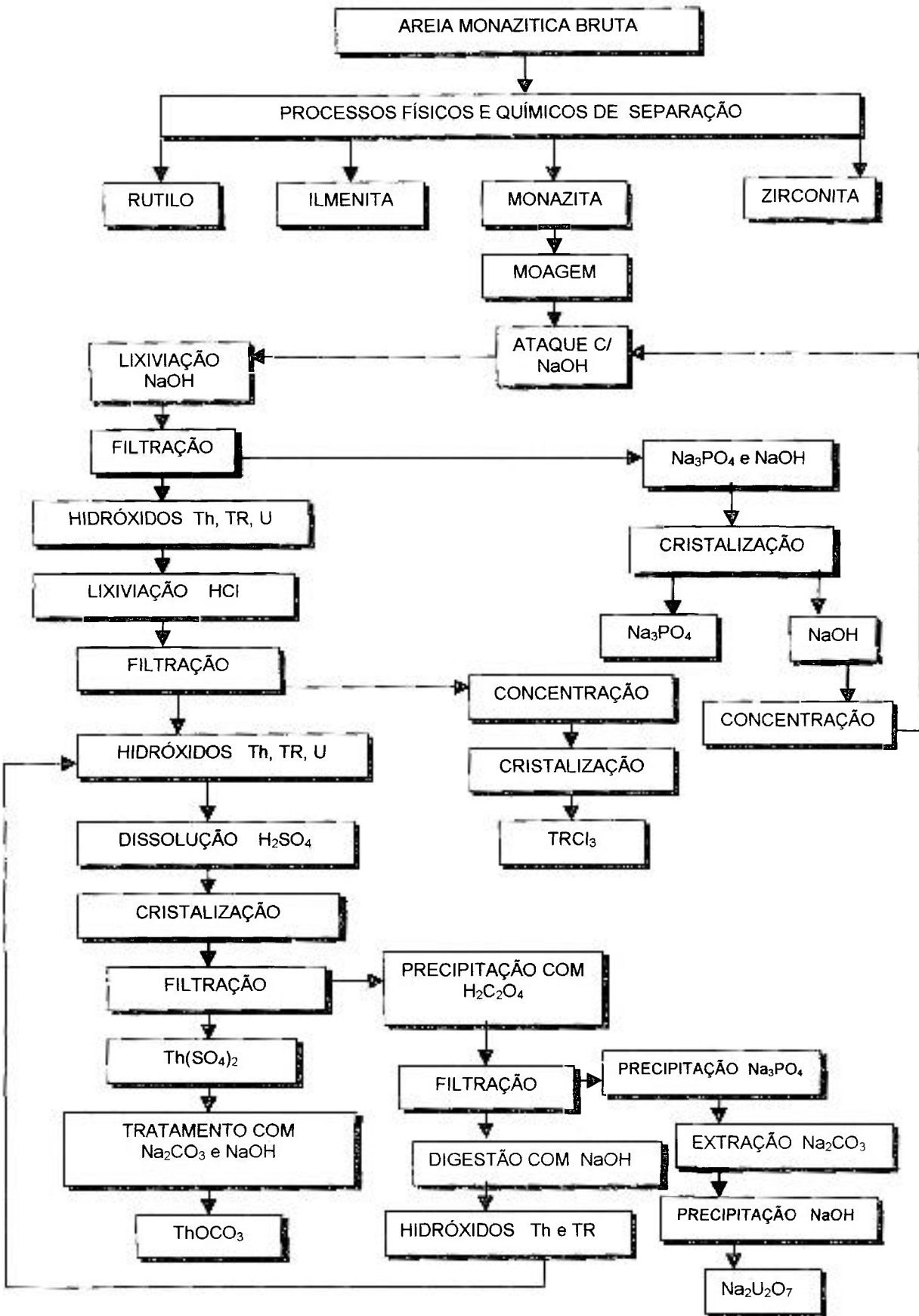


Figura 2 – Esquema do tratamento industrial da monazita brasileira realizado na ORQUIMA

1.4 OBJETIVOS

Do processamento químico da monazita brasileira obtém-se um concentrado de tório denominado hidróxido de tório bruto (HTBR) constituído principalmente de hidróxidos de tório, terras raras, ferro, chumbo, cálcio e outras impurezas, do qual uma quantidade razoável encontra-se estocada há vários anos.

O hidróxido bruto de tório é proveniente do tratamento da água - mãe de cristalização do sulfato de tório.

A água - mãe da etapa de cristalização do sulfato contém aproximadamente $10 - 12 \text{ g L}^{-1}$ de ThO_2 e $15 - 20 \text{ g L}^{-1}$ de R_2O_3 (óxidos de terras raras). Para recuperar esses elementos, submetia-se a água - mãe a um tratamento com hidróxido de sódio; dessa maneira precipitava-se o tório e as terras raras sob a forma de hidróxidos obtendo-se o concentrado de tório bruto (HTBR).

Atualmente encontram-se estocadas 20 a 25 toneladas de hidróxido de tório bruto, cuja composição média é

Óxido de tório	50 – 56%
Óxidos de terras raras	20 – 26%
Teor de umidade	12 – 15%

Com a otimização do processamento químico da monazita, as soluções residuais passaram a ser recicladas no processo e o hidróxido de tório bruto deixou de ser produzido.

A possibilidade de reciclagem desse concentrado e reaproveitamento do tório e terras raras contidos foi motivação fundamental para a escolha do tema desse trabalho.

• OBJETIVO

- Desenvolver um método de obtenção de compostos de tório com a mínima contaminação de terras raras, pelo processamento do hidróxido de tório bruto.
- Possibilitar o aproveitamento dessa matéria-prima para a produção de nitrato de tório puro e obtenção de um concentrado de terras raras.

Com o concentrado de terras raras recuperadas como um grupo, a partir do processamento do hidróxido de tório bruto, poderá ser continuado o estudo de sua separação para obtenção de frações individuais enriquecidas.

Para separação de tório dos elementos das terras raras estudaram-se nesta dissertação métodos por precipitação fracionada e cromatografia de troca iônica.

A primeira parte do processamento fundamenta-se na dissolução do hidróxido de tório bruto com ácido nítrico, visando insolubilizar a maior parte da sílica e solubilizar o tório e as terras raras.

A segunda parte do procedimento constitui-se na separação do tório dos elementos das terras raras por precipitação fracionada e cromatografia de troca aniônica.

Nesta dissertação usou-se o termo "Terras Raras, RE" de acordo com a recomendação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), pela qual ficam incluídos Sc, Y e os elementos La a Lu, que são ditos lantanídeos.

• Precipitação Fracionada

A precipitação fracionada é um método clássico de separação de tório dos elementos das terras raras. Este método explora as diferenças de solubilidade entre os compostos de tório e os elementos das terras raras em soluções ácidas, apresentando uma seletividade razoavelmente eficiente.

O método aqui proposto baseia-se na dissolução ácida e a quente do concentrado de tório bruto, com o propósito de decompor os silicatos e insolubilizar a sílica favorecendo o processo de filtração.

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

Em seguida os elementos das terras raras contidos no filtrado são recuperados controladamente sob a forma de carbonatos de terras raras, devido ao fato de estes compostos apresentarem melhor solubilidade.

A figura 3 apresenta o esquema proposto de separação de tório dos elementos das terras raras por precipitação fracionada.

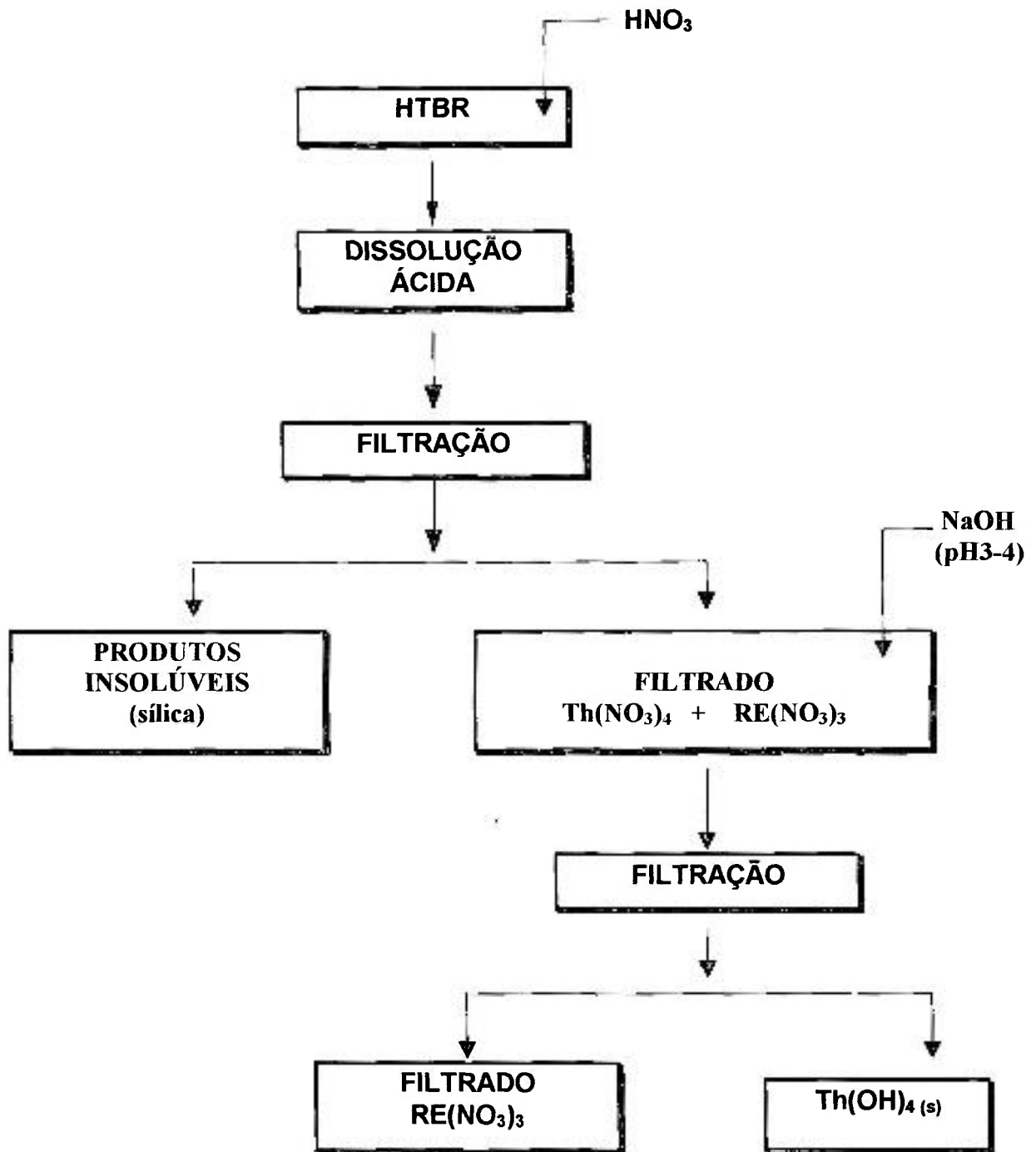


Figura 3 – Esquema de separação de tório(IV) dos elementos das terras raras trivalentes por precipitação fracionada

• Processo Alternativo por Troca Iônica

Também estudou-se um processo alternativo de separação de tório dos elementos das terras raras por troca aniônica em meio ácido nítrico.

Esta técnica envolve a adsorção preferencial do tório por um trocador aniônico na forma nitrato. A solução de partida contém 29,1g L⁻¹ em ThO₂, 15,3g L⁻¹ em RE₂O₃ (terras raras) em HNO₃ 8 – 9M. Nestas condições o complexo aniônico hexanitrato de tório ([Th(NO₃)₆]²⁻) é seletivamente fixado na resina, enquanto os elementos das terras raras saem no efluente. A eluição de tório é feita quantitativamente com ácido nítrico diluído.

Os elementos das terras raras contidos no efluente podem ser recuperados sob a forma de hidróxido, de carbonato ou de oxalato.

Nesta parte do trabalho realizaram-se experimentos visando determinar :

- a capacidade da resina para a retenção de tório no sistema resina aniônica – HNO₃
- os coeficientes de distribuição dos elementos tório, lantânio, cério, praseodímio e neodímio em resina aniônica em meio HNO₃ 8M
- substituição parcial do HNO₃ por NaNO₃
- redução do Ce(IV) a Ce(III)
- estudo do comportamento individual dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio em resina aniônica forte, meio HNO₃ 8M
- a capacidade da resina para a retenção de tório em função da concentração dos elementos lantânio e cério
- separação de tório dos elementos das terras raras
- separação de tório - cério em função do tipo de eluente

Na figura 4 apresenta-se o esquema do processo de separação de tório dos elementos das terras raras por cromatografia de troca iônica proposto neste trabalho.

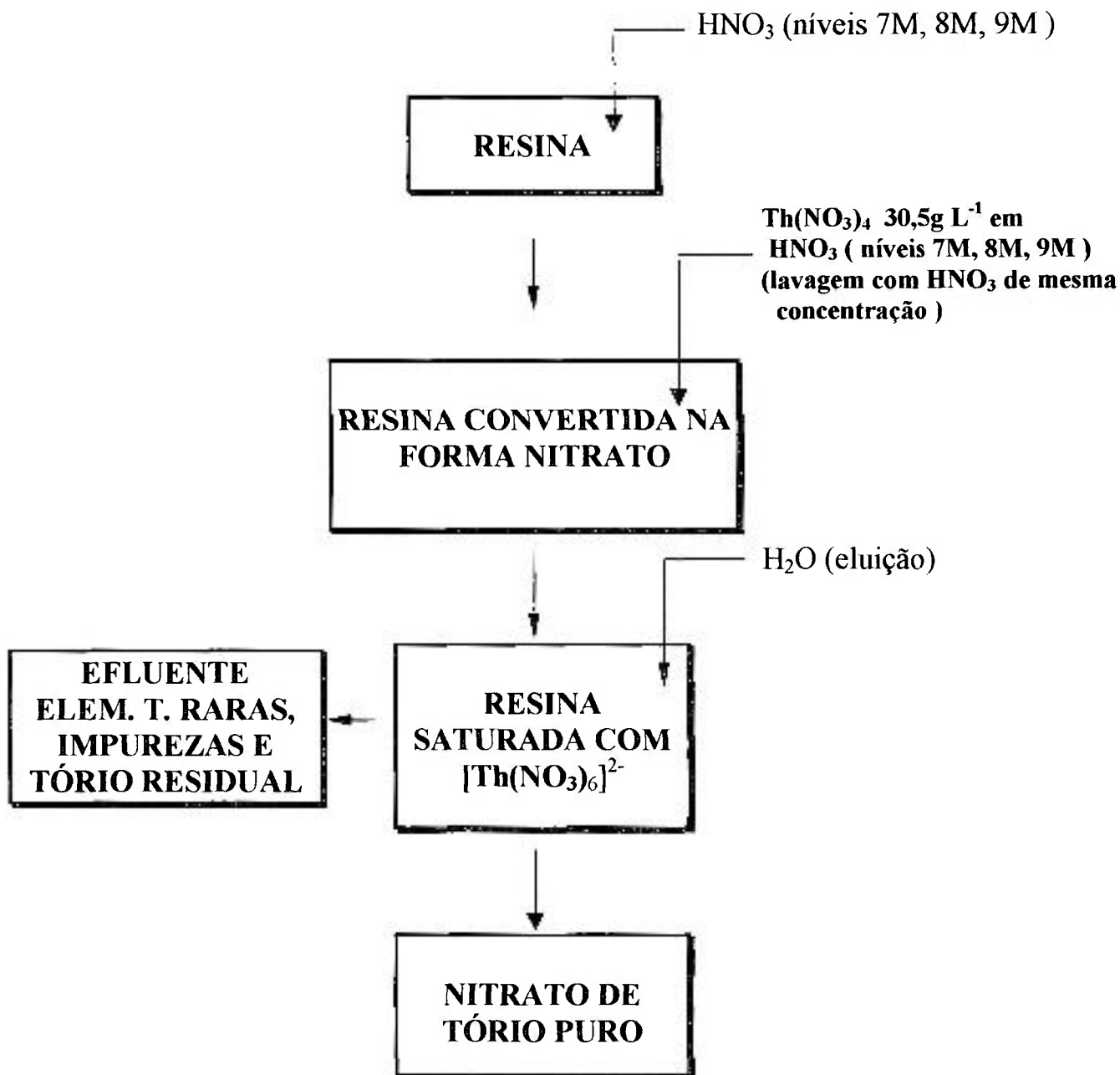


Figura 4 – Esquema de separação de tório dos elementos das terras raras por troca iônica proposto nesta dissertação

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GENERALIDADES HISTÓRICAS

O tório foi descoberto em 1828 pelo químico sueco Jons Jakob Berzelius a partir de um mineral que mais tarde recebeu o nome de torita^[7].

Antes desta descoberta, Berzelius isolou uma substância à qual deu o nome de *thorine*, mas em 1824 ele mesmo reconheceu esta substância como um fosfato básico de ítrio^[8].

Em várias ocasiões foram levantadas dúvidas quanto à homogeneidade do tório. Particularmente por Baskerville^[8], que declarou que o tório era uma mistura de dois outros elementos, os quais ele havia isolado do cloreto de tório por destilação fracionada.

O tório é o segundo elemento na série dos actínídeos apresentando massa atômica de 232,038 e número atômico 90, cujo isótopo natural mais estável, Th^{232} , é um emissor alfa (α) com uma meia vida de $1,41 \times 10^{10}$ anos^[7].

A toxicidade de tório recentemente separado e mesmo do tório envelhecido e em equilíbrio radioativo é superior à do urânio, devido aos emissores gama e beta na sua série de decaimento. Grandes quantidades de tório devem ser manuseadas com proteção de blindagem. A ingestão de compostos de tório é mais perigosa do que a do urânio [9].

A principal desvantagem do ciclo do combustível de tório é a presença de emissores gama (2 – 2,6MeV) entre os descendentes do Th^{232} (natural) e especialmente do U^{232} (artificial), um emissor alfa com 72 anos de meia vida, o qual está sempre presente com U^{233} em concentrações abrangendo alguns décimos a centésimos de ppm. Na figura 5 estão os produtos de decaimento do Th^{232} e U^{232} .

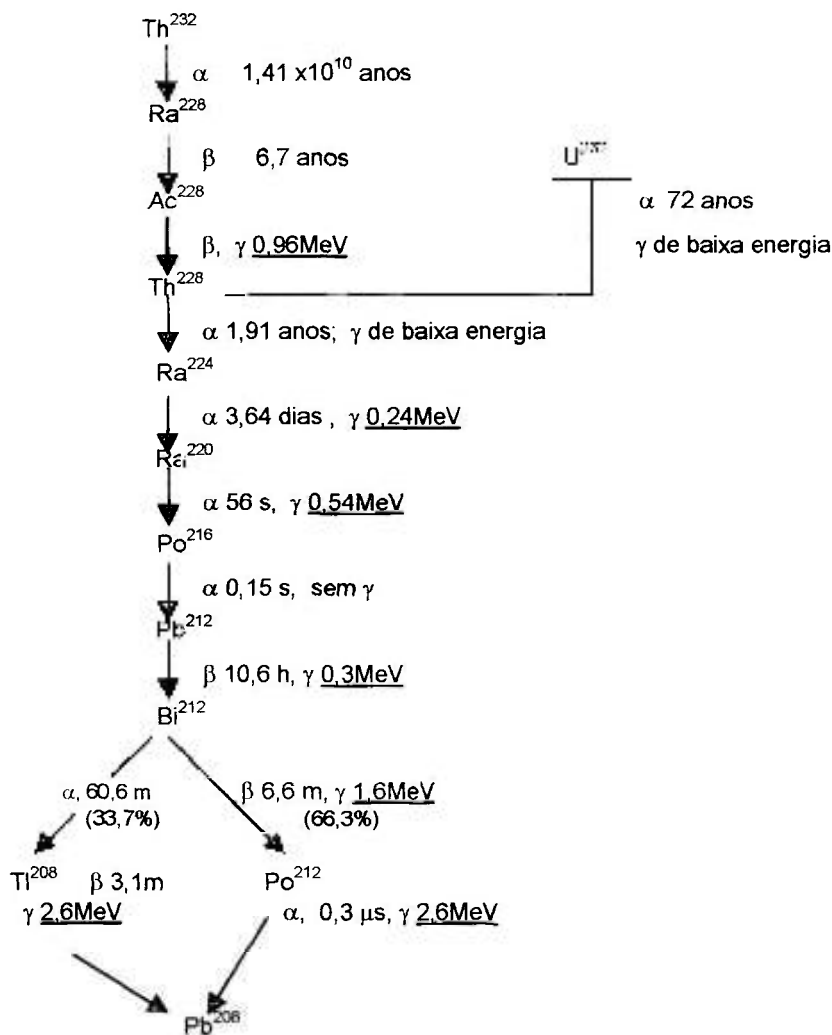


Figura 5 – Produtos de decaimento do Th^{232} e do U^{232}

O tório difere dos elementos das terras raras na sua tetravalência considerando que todas as terras raras apresentam como característica a trivalência, em solução, com exceção do cério que pode se apresentar no estado de oxidação 4+ e do európio que pode ser reduzido a Eu(II).

2.2 OCORRÊNCIA

O tório é relativamente abundante, compreendendo cerca de 0,001 – 0,002 % da crosta terrestre. É o trigésimo quinto elemento mais comum. Ocorre em mais de cem minerais, principalmente em granitos e pegmatitos ou em depósitos de aluviões derivados dessas rochas [7].

O tório não ocorre isolado na natureza e está sempre vinculado a outros elementos. Frequentemente apresenta-se associado aos elementos das terras raras e urânio.

Poucos minerais apresentam teores elevados de tório, sendo que os mais importantes são torianita, torita e a monazita.

Torita e torianita são minerais nos quais o tório é o maior componente. A monazita é um mineral de terras raras que contém tório e urânio em teores significativos, porém como constituintes menores.

A torita é um silicato de tório (ThSiO_4) muito semelhante à zirconita, tanto na forma como no comportamento, contendo até 80% de ThO_2 . Apresenta-se como cristais pequenos, quadrados e prismáticos nas cores preta, verde escuro ou castanho com brilho vítreo ou oleoso. Tem dureza entre 4,5 – 5,0 e densidade de $4 - 6 \text{ g cm}^{-3}$.

A torianita é um óxido de tório e urânio, $\text{ThO}_2 - \text{U}_3\text{O}_8$, encontrada associada com a torita e alanita em areias aluviais no Ceilão.

Antes da descoberta da monazita a torianita era considerada a maior fonte de tório, com composição média de até 90% em ThO_2 e 33% em U_3O_8 mas, infelizmente, ela não ocorre em grandes quantidades.

É um mineral de cor preta e castanho, ou acinzentada com brilho metálico a oleoso. Ocorre em pegmatitos, granitos e gnaisses em forma de pequenos cubos que apresentam as arestas arredondadas quando submetidos à ação de correntes de água ou de ondas marítimas [8, 10].

A principal fonte de tório é a monazita, um mineral quimicamente composto de fosfatos de terras raras com predominância de cério e lantânio, contendo de 1 – 15% de ThO_2 e 0,10 – 1 % de U_3O_8 . Como impurezas são observadas quantidades moderadas de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, sílica, titânio e zircônio.

A monazita é um mineral de cor amarela, translúcido e de brilho resinoso; cristaliza no sistema monoclinico com densidade de 4,9 a 5,3 g cm^{-3} e dureza de 5 a 5,5 [11].

A composição da monazita varia conforme sua procedência. Na tabela 2 apresenta-se a região de ocorrência e a sua respectiva composição em óxidos de tório, terras raras e urânio [1, 12].

Tabela 2 – Composição média da monazita em diferentes regiões

CONSTITUINTE	TEOR %				
	ÍNDIA	BRASIL	U.S.A	ÁFRICA DO SUL	MADAGASCAR
ThO ₂	8,90	6,50	3,10	5,90	8,80
RE ₂ O ₃	59,40	59,20	40,70	46,40	46,20
U ₃ O ₈	0,35	0,17	0,47	0,12	0,41

Segundo a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), as reservas de minerais de tório estão agrupadas em duas categorias: Reservas Razoavelmente Asseguradas (RAR) e Reservas Adicionais Estimadas (EAR) . No mundo ocidental as reservas estimadas de tório com custo abaixo de US\$20.00/kg de ThO₂ eram de aproximadamente 500.000 toneladas em 1967 e atingiram 1.030.000 toneladas de ThO₂ em 1972. As reservas mundiais de tório são apresentadas na tabela 3 ^[10, 13].

Tabela 3 – Reserva mundial de tório (em unidade de 1000 toneladas) ^[13]

	RAZOAVELMENTE ASSEGURADAS	ADICIONAIS ESTIMADAS	TOTAL
Europa			
Finlândia		60	60
Groelândia	54	32	86
Noruega	132	132	264
Turquia	380	500	880
Europa (Total)	566	724	1.290
América			
Argentina	1		1
Brasil	606	700	1.306
Canada	45	128	173
Estados Unidos	137	295	432
Uruguai	1	2	3
América (Total)	790	1.125	1.915
África			
Egito	15	280	295
Kenia	-	-	8
Liberia	1		1
Madagascar	2	20	22
Malawi		9	9
Nigeria	-	-	29
África do Sul	18	-	115
África (Total)	36	309	479
Ásia			
Coreia	6	-	22
Índia	319		319
Irã		30	30
Malasia	18		18
Sri Lanka	-	-	4
Tailândia	-	-	10
Ásia (Total)	343	30	403
Australia	19		19
TOTAL	1.754	2.188	4.106

Na tabela 3 não estão relacionadas as reservas de tório da USSR, China, e Europa Oriental. Os países Brasil, Estados Unidos, Índia, Egito, Turquia e Noruega detêm 80% das fontes de tório. Os países que possuem as maiores reservas são: Brasil, Turquia e Estados Unidos ^[13].

No Brasil observa-se a ocorrência de tório em quase todo o território, destacando-se os Estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Bahia, Minas Gerais, Rio Grande do Norte, Maranhão; as regiões dos deltas dos rios Jequetinhonha e São Francisco; as dunas do litoral do Ceará. Em Pitinga, no Amazonas, está associado à mineração de zircônio e ítrio e às rochas vulcânicas em Mato Preto, no Paraná.

Na tabela 4 são apresentadas as fontes potenciais naturais de tório no Brasil ^[10].

Tabela 4 – Fontes potenciais naturais de tório no Brasil ^[10]

OCORRÊNCIA	MINERAL ASSOCIADO	TEOR MÉDIO %	RESERVA MEDIDA ThO ₂ (t)	RESERVA ESTIMADA ThO ₂ (t)
Grupo Barreiras, ES	Monazita	5	2.250	-
Morro do Ferro, MG	Torita e outros	1 a 2	35.000	-
Barreiro, Araxá, MG	Pirocloro	0,09	30.000	1.200.000
Área Zero, Araxá, MG	Pirocloro	0,09	3.000	-
Depósitos aluviais e pegmatitos	Monazita	5	-	2.500
TOTAIS			70.250	1.202.500

Na natureza a monazita é encontrada nas variedades tipo praia, tipo rocha e tipo minério.

As reservas do tipo praia são concentrações naturais de minerais pesados (ilmenita, zirconita, rutilo e monazita), que ocorrem ao longo da costa e

em determinados trechos de rios. Têm sua origem na degradação de rochas ígneas e metamórficas. Este tipo de reserva se destaca por ser a melhor fonte de monazita, quer em quantidade ou em qualidade ^[1, 14].

Os depósitos tipo rocha ocorrem na África do Sul em grãos de cerca 0,3 mm de diâmetro, em veio de rocha alterada contendo feldspato, quartzo, apatita, magnezita e silicatos de alumínio ^[1].

No Brasil a monazita tipo rocha é encontrada nos leitos e aluviões de rios. Ocorre nos pegmatitos do Nordeste, Governador Valadares (MG) e Serra dos Pirineus em Goiás.

O processamento químico da monazita tipo rocha só é possível economicamente por ataque ácido, devido à presença de quartzo e outros minerais. O aproveitamento desse tipo de monazita só é viável economicamente como subproduto da exploração de outros minerais em que ela ocorra associada ^[1].

A monazita tipo minério ocorre em Araxá - Minas Gerais. Trata-se de um minério complexo com teor de 13% de óxidos de terras raras. Está associada com goiazita, goetita, baritina, pandaita, magnetita, pirocloro e outros minerais em menor proporção.

Os maiores depósitos de monazita conhecidos estão no Brasil, Austrália, Índia, Malásia e China. Os Estados Unidos apresentam alguma monazita na Flórida, Idaho, Califórnia e em outras partes do país ^[5, 8].

No Brasil os depósitos de monazita comercialmente exploráveis encontram-se nas regiões litorâneas dos Estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia. Nestes Estados encontram-se as jazidas de TIPITI, MIBRA e CUMURUXATIBA, respectivamente. Nestas regiões a monazita é encontrada na areia de praia cuja composição média da areia bruta é apresentada na tabela 5 ^[1].

Tabela 5 – Composição média e densidade da monazita tipo praia ^[1]

Fração	Teor %	Densidade g cm ⁻³
<u>Pesada</u>		
Monazita	1,0 – 2,0	4,90 – 5,30
Ilmenita	82 – 63	4,68 – 4,70
Zirconita	2,3 – 5,0	4,50 – 5,00
Rutilo	0,2 – 0,3	4,18 – 4,25
<u>Leve</u>		
Sílica, granada, etc	82 – 63	2,66 – 3,50

Na tabela 6 são apresentados os resultados de análises típicas da monazita do Brasil e da Índia.

Tabela 6 – Análise Típica da Monazita do Brasil e da Índia ^[6]

CONSTITUINTE	BRASIL	ÍNDIA
	%	%
ThO ₂	6,8	9,9
Ce ₂ O ₃	25,9	27,5
P ₂ O ₅	25,5	29,5
SiO ₂	2,5	1,5
ZrO ₂	3,5	1-3
TiO ₂	1,1	0,4
Fe ₂ O ₃	0,5	0,9
Al ₂ O ₃	-	-
RE ₂ O ₃	60,5	59,8
U ₃ O ₈	0,18	0,27
MoO ₂	0,01	0,01

RE₂O₃ = óxidos de terras raras

2.3 USO DO TÓRIO

▪ Aplicações Nucleares

Durante as décadas de 60 e 70 houve grande interesse no ciclo do combustível do tório visando suprir as reservas limitadas de urânio. Um grande número de trabalhos foi realizado resultando em interessantes desenvolvimentos, entre os quais está o protótipo do reator de alta temperatura (HTR).

Os estudos do ciclo do combustível do tório iniciaram-se nos Estados Unidos. Em vista das potencialidades do tório e do U^{233} e a partir do conhecimento científico dos laboratórios de pesquisa, dentre eles o Oak Ridge, várias empresas como a General Atomics, Babcock and Wilcox, Allis Chalmers e Westinghouse construíram e operaram muitos protótipos de reatores de pesquisa^[9]

Durante o período pioneiro, nos EUA, cerca de 1500 kg de U^{233} (artificial) foram separados a partir de 900 toneladas de tório e muitas plantas de extração de tório foram montadas em vários países^[9].

Após 1975, dada a política de Ford-Carter nos EUA, o sucesso dos reatores de água leve e o lento desenvolvimento da energia nuclear conduziram para uma mudança nos projetos de tório, exceto na Índia.

Os Estados Unidos e a França têm estocados cerca de 2000 toneladas de tório. A Alemanha ainda mantém atividades de considerável porte, em particular, associada à produção de mantas para iluminação a gás^[9].

Recentemente novos projetos teóricos envolvendo o tório

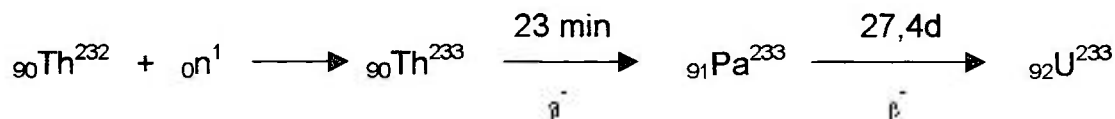
estão surgindo, estimulados pela necessidade das indústrias nucleares mundiais redefinirem o desenvolvimento da tecnologia futura.

A longo prazo o desenvolvimento da energia nuclear depende do uso dos materiais férteis disponíveis (U^{238} e/ou tório) e de um gerenciamento aceitável dos rejeitos de meias - vidas longas.

A fim de atender esses objetivos, Rubia ^[15] propôs uma nova versão de um velho conceito: o reator híbrido, no qual um reator subcrítico é alimentado com nêutrons produzidos por fragmentação (spallation). Em seu conceito o reator é do tipo rápido, resfriado com chumbo fundido e equipado com um acelerador de alta intensidade, o qual pode utilizar tanto o ciclo do tório quanto o do urânio e queima os actinídeos secundários e alguns produtos de fissão ^[15].

Um surpreendente paralelo é observado entre urânio natural contendo 99,3% de U^{238} e o tório, quase exclusivamente composto de Th^{232} . Os isótopos férteis são U^{238} e Th^{232} , respectivamente. Os isótopos físséis são: U^{235} correspondente a 0,72% do urânio natural, Pu^{239} obtido do urânio natural e U^{233} obtido do tório, sendo ambos isótopos fissionáveis artificiais. Portanto, observa-se que o U^{235} é o único isótopo fissionável natural disponível e que é necessário usá-lo com economia.

O tório é uma importante fonte de combustível nuclear, não sendo utilizável diretamente na sua forma metálica ou óxido em seu estado natural, como o U^{235} naturalmente físsil, mas porque ele pode ser convertido, através de irradiação, em um isótopo físsil de urânio, o U^{233} , por adsorção de um nêutron, conforme a reação:



- **Vantagens do Ciclo do Tório**

Do ponto de vista neutrônico o U^{233} gerado a partir do tório é considerado o melhor entre os três combustíveis nucleares (U^{235} , Pu^{239} e U^{233}) pois o valor de eta (η), número de nêutrons de fissão emitidos por um núcleo físsil por nêutrons adsorvidos, é maior do que do U^{235} e do Pu^{239} . O valor de eta para o U^{233} é de $2,30 \pm 0,02$; para o U^{235} é de $2,06 \pm 0,02$ e para o Pu^{239} é de $2,03 \pm 0,02$. Isso significa que o U^{233} será um bom combustível em qualquer tipo de reator^[9].

No ciclo do combustível do tório o número atômico dos actínídeos produzidos a partir da fissão é muito menor do que os dos produzidos no ciclo do combustível do urânio. Tal fato se caracteriza como uma vantagem para o ciclo do combustível do tório, pois os actínídeos de menores números atômicos apresentam meias-vidas mais curtas e conseqüentemente requerem menores tempos de resfriamento^[16].

Em vista dos problemas ambientais globais, um aumento da capacidade da energia nuclear implicará em um aumento na mesma proporção das tecnologias de segurança. Daí a necessidade de se estudarem processos que gerem isotópos que requeiram menor tempo de resfriamento.

O tório tetravalente e seus compostos são muito estáveis e estão entre os mais refratários. O ponto de fusão do ThO_2 é por volta de $3300^{\circ}C$ (UO_2 : $2700-2880^{\circ}C$). Esta estabilidade permite altas queimas e altas temperaturas. De qualquer forma, o alto ponto de fusão complica um pouco o tratamento químico para separação de compostos de tório e também sua dissolução para o reprocessamento.

Os óxidos de tório, urânio e plutônio apresentam características físicas similares e podem cristalizar-se na forma cúbica centrada. Esta característica é importante para a fabricação e estabilidade dos óxidos de combustíveis mistos e sem dúvida permite a fabricação de muitos combustíveis com alto valor de queima.

Além disso, o U^{233} , mantém boas propriedades neutrônicas em altas temperaturas, melhor do que o U^{235} ou Pu^{239} . Essas propriedades têm conduzido naturalmente à recomendação do ciclo do tório para reatores de altas temperaturas.

- **Aplicações não - nucleares**

No início do século XX já se destacava a primeira aplicação industrial de misturas de compostos de tório e terras raras, patenteada na Áustria por Carl Auer Von Welsbach ^[14, 17].

Welsbach, sabendo que muitos óxidos brilhavam fortemente numa chama, pesquisou vários óxidos, os quais poderiam incandescer em contato com a chama. O melhor resultado foi obtido com o óxido de tório contendo aproximadamente 1% de óxido de cério.

Então, mistura de nitrato de tório e nitrato de terras raras foi impregnada em tecido para manufatura de camisas incandescentes para lampiões a gás. Esse material quando aquecido emite luz. Esta propriedade de termoluminescência é característica dos elementos tório e cério na mistura.

Milhões dessas camisas incandescentes foram utilizadas pelas forças armadas na Segunda Guerra Mundial.

A indústria de fabricação de camisas incandescentes para iluminação a gás deu origem a uma nova indústria química para o uso do tório.

Elementos como o berílio, alumínio, cálcio e ítrio também possuem propriedades termoluminescentes. Porém, a termoluminescência do tório é considerada a mais intensa.

Atualmente nos Estados Unidos tem-se feito o uso do ítrio na manufatura de camisas incandescentes para iluminação a gás.

O tório tem interessantes aplicações em metalurgia, cerâmica e eletrônica. Quando incorporado em ligas à base de magnésio dá excepcional resistência mecânica, estabilidade e ainda notável resistência em altas temperaturas. Entre os outros usos não - nucleares do tório, citam-se a aplicação em tubos eletrônicos dada a sua alta emissão termoiônica, nas soldas com eletrodo de tungstênio, onde oferece a vantagem de início instantâneo e estabilidade de arco. Seu óxido é utilizado em vitrificação cerâmica e como refratário na metalurgia.

2.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

O elemento tório é um metal branco - acinzentado, maleável, funde a 1840°C , solúvel em água-régia, HCl concentrado e H_2SO_4 e insolúvel em HF e álcalis. É indiferente ao ácido nítrico concentrado mas é solúvel na presença de pequena quantidade de íon fluoreto ou fluorsilicato, devido a dissolução da camada de óxido. Um efeito similar é observado pela presença de íon cloreto em H_2SO_4 .

Tório metálico maciço é estável à temperatura ambiente exibindo excelente resistência à corrosão em água mesmo a 100°C ; já na forma de pó é pirofórico. Apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada à temperatura ambiente com densidade específica de cerca de $11,75 \text{ g cm}^{-3}$. O metal associa-se vigorosamente com fluoreto, cloreto, brometo, iodeto e enxofre em temperaturas acima de 450°C e com nitrogênio em temperaturas acima de 650°C .

Quando o metal é aquecido com carbono, fósforo, nitrogênio ou boro são formados os correspondentes carbeto, fosfeto, nitreto ou boreto. O tório forma ligas com ferro, cobalto, níquel, cobre, ouro, prata, platina, molibdênio, tungstênio, tântalo, zinco, bismuto, chumbo, mercúrio, sódio, berílio, silício, cério, crômio, zircônio e urânio.

O cátion Th^{4+} é incolor, ácido e apresenta alto grau de hidrólise em soluções aquosas; seu hidróxido começa a precipitar em $\text{pH}=3$. Apresenta forte tendência para formar complexos aniônicos em excesso dos ânions SCN^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Forma complexos catiônicos com o F^- . O tório forma sais duplos como: $\text{K}_2\text{ThF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{MnTh}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ThSO}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Também apresenta a tendência de formar sais básicos como $\text{ThOCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

A preparação de compostos puros de tório, a partir do minério, é em geral mais fácil do que a dos elementos das terras raras. O processo consiste, primeiramente, na remoção de tório junto com os elementos das terras raras e urânio dos outros constituintes do minério. Esse processo é feito por digestão alcalina ou ácida. O segundo estágio consiste na separação do tório dos elementos das terras raras e do urânio obtendo-se o concentrado de tório. Esta separação pode ser feita por processos os quais dependem dos seguintes princípios:

- 1 – hidrólise de sais
- 2 – formação de complexos
- 3 – diferenças de solubilidade em soluções ácidas

Posteriormente o concentrado de tório pode ser purificado por técnicas de cristalização ou precipitação fracionada, extração com solventes ou troca iônica.

• **Extração com Solventes**

A técnica de extração com solventes, ou distribuição líquido/líquido, é conhecida há mais de 100 anos como um método de separação em procedimentos analíticos. Esta técnica consiste em transferir uma substância dissolvida (soluto) em uma fase líquida, para outra fase líquida imiscível com a primeira^[18].

A distribuição líquido/líquido pode ser classificada em três tipos: extração em copo, extração em contracorrente descontínua e extração contínua.

A extração em copo é a mais simples. Trata-se de extração em um equilíbrio único. Esta técnica está baseada na distribuição do soluto entre as duas fases imiscíveis, simplesmente agitando estas duas fases, até o equilíbrio termodinâmico ser atingido. Posteriormente, as duas camadas são separadas seja por ação da gravidade apenas, quando as densidades o permitem, seja por centrifugação, quando as densidades forem próximas entre si.

A extração em contracorrente descontínua consiste de uma série de extrações individuais realizadas em seqüência. Esse tipo de distribuição líquido/líquido é realizada em misturadores - decantadores. Esta técnica é utilizada para a separação de substâncias cujas razões de distribuição são da mesma grandeza. Por exemplo, compostos dos elementos lantanídeos.

A extração contínua faz uso de um fluxo contínuo de solvente

imiscível, através da solução. Este tipo de extração é realizado em coluna vertical pulsada. Geralmente é utilizada quando o valor da razão de distribuição é pequeno e portanto seria necessário um grande número de extrações em copo^[18].

Muitos solventes podem ser utilizados na purificação do tório como cetonas, éteres, ésteres, álcoois, mas dentre eles se destacam o fosfato de tri-n-butila (TBP) e aminas primárias ^[5].

O uso industrial do TBP foi amplamente estudado no Brasil, Estados Unidos, França, Índia e Inglaterra.

Desde a década de 60, a ORQUIMA S/A já utilizava a tecnologia de extração com solventes para purificação de compostos de tório empregando como solvente o TBP.

Nos anos 70, baseado na experiência da ORQUIMA, implantou-se no IPEN, no então Departamento de Engenharia Química, uma instalação de preparação e purificação de compostos de tório por extração com solventes em colunas verticais pulsadas. Como solvente, vem sendo utilizada uma mistura de 50% TBP em varsol^[5].

Na primeira parte do processo o tório contido na fase aquosa é extraído pela fase orgânica. Posteriormente, o tório contido na fase orgânica é revertido por uma fase aquosa constituída por uma solução de HNO_3 0,5M. Obtêm-se assim nitrato de tório puro.

A fase orgânica (TBP – varsol) proveniente da coluna de reversão do nitrato de tório purificado é tratada com solução de carbonato de sódio para retirar o urânio (co-extraído com o tório) e produtos de degradação do TBP. Novamente equilibrada com ácido nítrico, a fase orgânica retorna ao processo.

As aminas primárias também podem ser utilizadas como solventes na purificação de tório.

As aminas primárias serão utilizadas no processo de preparação de concentrados de terras raras a partir do tratamento químico da monazita brasileira, o qual será retomado no Complexo Industrial do Planalto de Poços de Caldas – CIPC^[19].

O processo consiste inicialmente na digestão da monazita com ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, a solução de sulfatos de tório, terras raras e urânio é submetida à extração em contracorrente descontínua com amina terciária visando a extração do urânio. Posteriormente, o licor isento de urânio é submetido à extração com amina primária em sistema de misturadores - decantadores para separação de tório dos elementos das terras raras e demais impurezas.

A seguir a fase orgânica carregada com tório será contactada com HCl 2M, sendo o tório revertido da fase orgânica. Em seguida, o tório será precipitado na forma de fluoreto de tório.

A fase orgânica proveniente da reversão do tório é tratada com solução de carbonato de sódio e retorna ao processo.

Finalmente, a solução de sulfato de terras raras é submetida ao tratamento com sulfato de sódio, sendo precipitada como sulfato duplo de terras raras e sódio. As demais impurezas como ferro, titânio, zircônio, urânio, etc permanecem em solução.

As técnicas de precipitação fracionada e cromatografia de troca iônica para separação de tório dos elementos das terras raras são apresentadas nos capítulos III e IV, respectivamente.

CAPÍTULO 3

SEPARAÇÃO DE TÓRIO DOS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS POR PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

3.1 INTRODUÇÃO

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

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

Um dos métodos mais indicados é a precipitação fracionada com o uso de hidróxidos. O tório pode ser seletivamente precipitado em $\text{pH}=3,0 - 3,5$

juntamente com urânio. Nessa faixa de pH os elementos das terras raras permanecem em solução.

Na tabela 7 são apresentados os pH's de precipitação dos hidróxidos dos quatorze lantanídeos. Os pH's de precipitação variam de 7,47 , para La, a 5,74 para Lu ^[20] conforme a coluna 1.

Tabela 7 – pH's de precipitação de hidróxidos de lantanídeos a 25°C ^[20]

Elemento	Nitrato ¹	Nitrato ²	Sulfato ²	Perclorato (a 20°C) ³
La	7,47	7,82	7,41	8,68
Ce	7,10	7,60	7,35	-
Pr	6,96	7,35	7,17	8,02
Nd	6,78	7,31	6,95	7,90
Sm	6,95	6,92	6,70	7,54
Eu	6,61	6,82	6,68	-
Gd	6,58	6,83	6,75	7,86
Tb	6,47	-	-	-
Dy	6,24	-	-	-
Ho	6,20	-	-	-
Er	6,14	6,76	6,50	-
Tm	5,98	6,40	6,21	-
Yb	5,87	6,30	6,18	-
Lu	5,74	6,30	6,18	-

Fonte: 1 – Suzuki , Yasuo, T. Magayama M. Sekine, a Mizung e K. Yamaguchi. *Journal of the Less Common Metals*, 126 , p.351 – 356 (1986)
 2 – Moeller, Therald e D. E. Jackson, *Anal. Chem.* 22, p.1393 (1950)
 3 - Meloche, C. C. e Krátny, F. *Anal. Chem. Acta*, 20, p. 415 (1959)

Os ensaios realizados nos Laboratórios Ames ^[8] nos EUA com soluções de sulfatos de terras raras provenientes da monazita permitiram determinar que hidróxido de amônio como agente neutralizante é preferível ao carbonato de sódio, pois com ele a quantidade de terras raras co-precipitadas com o tório é menor.

Quando hidróxido de amônio é usado o precipitado de tório é acompanhado de 18,6% do total das terras raras comparado com 38,3% no uso de carbonato de sódio. Essa diferença na quantidade de terras raras precipitadas é devido à pós-precipitação. Portanto, ambos agentes neutralizantes devem dar o mesmo resultado se o tório for filtrado imediatamente.

O fator tempo também é importante, pois longos períodos de agitação da suspensão contribuem para um aumento do conteúdo de terras raras no precipitado de tório. Isso porque o mecanismo de reação é mais propriamente de cristalização do que de precipitação.

Quando o hidróxido de amônio é usado como agente neutralizante, as terras raras não estão presentes no precipitado de tório como simples compostos, mas estão dissolvidas na solução ocluídas por um fosfato de tório gelatinoso. Por esta razão lavagens do precipitado com água ou H_2SO_4 diluído favorecem a diminuição das terras raras contidas.

Experimentos realizados nos Laboratórios Ames possibilitaram observar que o fator homogenização da suspensão é mais importante do que o fator tempo de agitação.

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

Contudo, o efeito do tempo de agitação também é importante devido ao fator cristalização. Se a solução ficar sob agitação por muito tempo,

mais terras raras precipitam juntamente com o hidróxido de tório. Portanto terminada a reação a suspensão deve ser filtrada o mais rápido possível.

O tório pode ser seletivamente precipitado a partir de soluções ácidas por controle de pH, da mesma maneira como foi seletivamente precipitado a partir de soluções de sulfatos de terras raras provenientes da monazita .

Do processamento químico da monazita brasileira obtém-se um hidróxido misto constituído de tório e terras raras. Brill e Krumholz ^[3] separaram tório dos elementos das terras raras em escala industrial por dissolução completa do hidróxido misto com ácido sulfúrico. Em seguida, o tório foi precipitado com amônia até alcançar o pH = 6. As terras raras co-precipitadas foram solubilizadas com HCl diluído.

Brill e Krumholz ^[3] também desenvolveram o método de separação de tório dos elementos das terras raras por dissolução seletiva do hidróxido misto com HCl a 70°C até pH=4,5. Nestas condições os cloretos de terras raras são dissolvidos seletivamente e o tório é recuperado quantitativamente na forma de hidróxido. Os fatores de descontaminação de tório das terras raras são da ordem de 100.

Gomiero e colaboradores ^[21] propuseram um método em escala industrial para recuperação de tório e urânio a partir da torta II, sub-produto do processamento industrial da monazita brasileira, cuja composição média é 39,5% de ThO₂, 2,3% de U₃O₈, 6,1% de RE₂O₃ e demais impurezas como ferro, zircônio, cálcio e sílica.

O método está baseado na digestão da torta II em meio ácido sulfúrico seguida de precipitação do tório com hidróxido de amônio, hidróxido de sódio ou ácido oxálico diretamente da suspensão ácida após a extração do urânio com amina terciária diluída em querosene.

Os autores^[21] puderam observar que a partir de pH=5 todo o tório solúvel foi precipitado, porém o teor de ThO₂ no concentrado seco é baixo devido à presença de quantidades significativas de sulfato.

Outros métodos de separação de tório dos elementos de terras foram estudados tais como a precipitação com pirofosfato de sódio, tiosulfato de sódio, iodato de potássio, hexametilenotetramina^[20].

Os ácidos orgânicos como benzóico, succínico e sebácico em condições controladas de acidez podem ser usados na precipitação do tório produzindo separações razoavelmente eficientes.^[20, 22]

Clarke^[23], descreveu um método de separação de tório dos elementos das terras raras a partir de soluções de sulfatos provenientes da monazita. O tório é seletivamente precipitado como hidróxido ou peróxido por adição de peróxido de hidrogênio.

Os ensaios indicaram que o tório e o urânio são co-precipitados com peróxido de hidrogênio em pH=2. O peróxido de terras raras é solúvel nesse pH. Na preparação de tório como um óxido ou mistura de óxido e peróxido a suspensão deve ser aquecida rapidamente a fim de obter um precipitado de fácil filtração.

A precipitação de tório e dos elementos das terras raras como oxalato também foi estudada. Esta técnica permite a completa separação do urânio já que este permanece em solução.

Os oxalatos de tório e terras raras são fáceis de filtrar e podem ser facilmente calcinados a óxidos. A precipitação na forma de oxalatos permite também obter uma mistura de tório e terras raras livres dos íons sulfatos e fosfatos os quais são prejudiciais aos processos de extração com solventes. Posteriormente o tório é separado dos elementos das terras raras por dissolução do óxido com HNO₃ 8M e extração da solução de nitrato com fosfato de n-tributila.^[8]

A cristalização fracionada de sulfato de tório também foi estudada. Neste processo o hidróxido de tório é dissolvido em ácido sulfúrico e o sulfato de tório é cristalizado fracionadamente [8].

• Objetivo

O propósito desta primeira parte do trabalho foi estudar um processo de separação de tório dos elementos das terras raras por precipitação fracionada do hidróxido de tório sob pH controlado.

Para realização dos ensaios foi utilizado como matéria-prima o hidróxido de tório bruto (HTBR) constituído principalmente de hidróxidos de tório, terras raras e algumas impurezas.

O HTBR foi produzido pela Nuclemon – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda – Usina Santo Amaro, quando do tratamento de soluções residuais geradas no processamento químico da monazita brasileira.

Posteriormente, com a otimização do processamento químico da monazita, as soluções residuais passaram a ser recicladas no processo e o concentrado de tório bruto deixou de ser produzido.

Atualmente encontram-se estocadas 20 – 25 toneladas de hidróxido de tório bruto cuja composição média é de 50 – 56% de óxido de tório, 20 – 26% de óxidos de terras raras , 12 – 15% de umidade e 1 – 3% de sílica.

A reciclagem do hidróxido de tório bruto permitirá o aproveitamento do tório e das terras raras, estas como um grupo.

Fez-se a dissolução ácida a quente do concentrado de tório bruto, com o propósito de decompor os silicatos e insolubilizar a sílica, favorecendo o processo de filtração. [24 - 26]

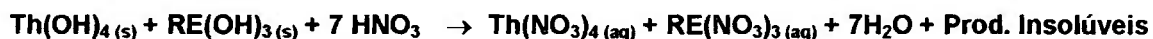
A polpa ácida, após submetida à filtração para isolar a sílica e os produtos insolúveis, é tratada com um agente neutralizante de maneira que a acidez seja gradativamente diminuída até que todo o tório tenha sido precipitado, mas a maioria dos elementos das terras raras permaneça em solução [8, 20]

Este processo, também denominado precipitação fracionada, explora os princípios das diferenças de solubilidade entre os compostos de tório e os elementos das terras raras em soluções ácidas.

Em seguida, os elementos das terras raras contidos no filtrado são recuperados controladamente sob a forma de carbonato de terras raras. [20, 27]

3.2 QUÍMICA DA DISSOLUÇÃO

Para dissolução do concentrado de tório bruto foi utilizado ácido nítrico obtendo-se uma mistura de nitrato de tório – nitrato de terras raras e os produtos insolúveis, conforme a reação química seguinte:



O concentrado de tório apresenta em média 1 – 3% de sílica. A presença de sílica dificulta a filtração tornando-a bastante lenta.

Para insolubilizar a sílica as dissoluções foram realizadas em acidez elevada e temperatura de aproximadamente 95°C . Desta maneira os silicatos são decompostos e a sílica é insolubilizada, melhorando a filtrabilidade.

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

3.3 PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1 Ensaios de Dissolução Ácida

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

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

Na tabela 8 são apresentadas os principais íons metálicos:

Tabela 8 – Principais íons metálicos no concentrado de tório bruto
Técnica Analítica: Espectrografia de emissão

CONSTITUINTE	TEOR $\mu\text{g/g de ThO}_2$
Cd	0,2
B	4
Fe	>100
Cr	3
Zn	50
Al	2
Mn	8
Mg	50
Pb	>200
Sn	1
Bi	10
V	0,5
Cu	15
Ba	15
Ca	200
Sb	2
Ti	8

Nos ensaios de dissolução ácida do concentrado de tório bruto foram estudados os seguintes parâmetros:

- ordem de adição dos reagentes
- acidez inicial
- tempo de digestão
- condições de filtração

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

Foram realizados estudos com três diferentes ordens de adição dos reagentes água, HNO₃ concentrado, HNO₃ em diferentes concentrações (tabela 9) e mistura de HNO₃ - H₂SO₄ aproximadamente 5,2M.

Na tabela 9 são apresentadas as condições experimentais.

Tabela 9 – Dissolução nítrica do hidróxido de tório bruto – HTBR
Condições experimentais

Exp Nº	H ₂ SO ₄		HNO ₃		Massa HTBR g	Tempo Digestão min	Ordem de Adição dos Reagentes		
	mL	M	mL	M			1º	2º	3º
1	-	-	360	5,5	100	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃
2	-	-	140	14	100	30	HTBR	HNO ₃	-
3	-	-	250	7,9	100	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃
4	-	-	300	6,6	100	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃
5	-	-	300	6,6	100	30	H ₂ O	HNO ₃	HTBR
6-8	-	-	300	7,9	100	30	H ₂ O	HNO ₃	HTBR
9	-	-	300	7,9	100	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃
10	-	-	1500	7,9	500	30	H ₂ O	HNO ₃	HTBR
11	-	-	1500	7,9	500	60	H ₂ O	HNO ₃	HTBR
12	14	9	350	5,2	100	30	H ₂ O	HTBR	HNO ₃ /H ₂ SO ₄

Na etapa de filtração dos produtos nos experimentos 7, 8, 10 e 11 foi utilizada celite. Foram realizados experimentos com diferentes quantidades de celite. No experimento nº 7 a filtração foi realizada em meio filtrante guarnecido com uma camada de 5 gramas de celite. Nos experimentos 8, 10 e 11 foram preparadas suspensões com 3, 15 e 15 gramas de celite em H₂O e adicionadas nas soluções ácidas dos respectivos experimentos. Em seguida foram realizadas as filtrações a vácuo em meios filtrantes guarnecidos com camadas de 2, 10 e 10 gramas de celite, respectivamente.

3.3.1.1 Resultados e Discussão sobre a Dissolução Ácida do HTBR

Na tabela 10 são apresentados os volumes de filtrados, tempos de filtração e as massas dos resíduos insolúveis referentes aos experimentos 1 a 12.

Tabela 10 – Dissolução nítrica do hidróxido de tório bruto – Volume de filtrados, massas dos resíduos insolúveis e tempos de filtração – Condições de dissolução na tabela 9

Experimento N ^o	Filtrado Volume mL	Tempo de Filtração min	Resíduo Insolúvel Calcinado a 900°C g
1	300	<5	-
2	89	60	0,7519
3	190	45	0,3124
4	230	70	0,2952
5	250	<5	-
6	240	60	0,3607
7	250	25	-
8	260	15	-
9	250	50	-
10	1360	210	-
11	1260	105	-
12	340	<5	9,5000

De acordo com os resultados apresentados na tabela 10, os experimentos 1 e 5 realizados em acidez inicial de 5,5M e 6,6M, respectivamente, foram filtrados em menos de cinco minutos. O filtrado apresentou-se levemente turvo e de coloração amarela. Não foi observada a formação de resíduo insolúvel. Portanto pode-se concluir que nessas condições a sílica permaneceu solúvel.

Durante a realização dos experimentos 2 e 9 foi observada a formação de espuma provocando um aumento no volume de até 3 vezes. Estes procedimentos foram descartados devido aos riscos de transbordamento do reator.

A partir dos resultados apresentados na tabela 10, as dissoluções realizadas em acidez inicial de 7,9 e 6,6M, correspondentes aos experimentos 3 e 4, apresentaram tempos de filtração de 45 e 70 minutos e resíduos insolúveis de 0,3124 e 0,2952 gramas, respectivamente. Nestas condições foi observada uma diminuição do tempo de filtração do experimento 3 em relação ao experimento 4 de até 36%. Portanto pode-se concluir que a solução ácida obtida no experimento 3 apresenta melhor filtração.

Os experimentos 6, 7 e 8 foram realizados em acidez inicial de 7,9M e com adição do HTBR sobre a solução ácida. Na etapa de filtração dos experimentos 7 e 8 foi adicionada celite .

Os experimentos 6, 7 e 8 apresentaram tempos de filtração de 60, 25 e 15 minutos, respectivamente. Portanto pode-se concluir que o uso de celite favoreceu o processo de filtração proporcionando diminuições no tempo de filtração de até 75%.

Os experimentos 10 e 11 realizados nas mesmas condições apresentaram tempos de filtração de 210 e 105 minutos, respectivamente. A diminuição no tempo de filtração foi possível com o aumento do tempo de digestão de 30 minutos para 60 minutos.

No experimento 12, a dissolução do hidróxido de tório bruto foi realizada com mistura de $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$. Nestas condições o produto da dissolução apresentou tempo de filtração menor que 5 minutos. Obteve-se um filtrado límpido, transparente e levemente amarelo. Observou-se a formação de um resíduo insolúvel correspondente a 10% da massa de hidróxido de tório bruto inicial.

De acordo com estes experimentos pode-se concluir que os melhores parâmetros de dissolução ácida do hidróxido de tório bruto para obtenção de suspensões de filtração rápida são:

a) Dissolução nítrica

- acidez inicial: 7,9M
- ordem de adição dos reagentes: H₂O, HNO₃ e HTBR
- temperatura de digestão: 92 – 95^oC
- tempo de digestão: 60 minutos
- filtração da solução ácida em presença de celite e em meio filtrante guarnecido com celite

b) Dissolução sulfo-nítrica

- acidez inicial: 5,2M
- ordem de adição dos reagentes: H₂O, HTBR, HNO₃, H₂SO₄
- temperatura de digestão: 92 – 95^oC
- tempo de digestão: 30 minutos
- filtração: ausência de celite

3.3.2 Ensaio de Precipitação Fracionada do Hidróxido de Tório

A precipitação fracionada do hidróxido de tório foi realizada em diferentes pH e com soluções de nitrato de tório - nitrato de terras raras com diferentes concentrações de ThO₂.

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

Os experimentos de números 4, 5 e 6 foram realizados com soluções de nitrato de tório de concentrações 40,5g L⁻¹, 44,9g L⁻¹ e 40,6g L⁻¹ em

ThO₂, respectivamente, em mistura com os nitratos de terras raras com concentração 21,4g L⁻¹; 23,7g L⁻¹ e 21,4g L⁻¹, respectivamente.

3.3.2.1 Descrição do Processo de Precipitação do Hidróxido de Tório

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

A seguir a mistura foi transferida para um funil de büchner e filtrada sob vácuo. Utilizado como meio filtrante lona de poliéster 2075 – fabricante REMAE LTDA.

Posteriormente foram transferidos para um copo, o filtrado e água desionizada, em quantidade suficiente para preparar soluções de concentrações de 104,0g L⁻¹, 93,0g L⁻¹, 84,2g L⁻¹, 40,5g L⁻¹, 44,9g L⁻¹ e 40,6g L⁻¹ em ThO₂, correspondentes aos experimentos n^o 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

Em seguida cada solução foi aquecida a 70^oC e sob agitação foi adicionado NH₄OH 1:2 até atingir o pH 3 – 4,8. A suspensão permaneceu sob agitação à temperatura e pH constantes.

Terminada a reação, a suspensão foi transferida para um funil de büchner e filtrada sob vácuo. A torta de hidróxido de tório foi lavada com 50mL de NH₄OH 0,4 molar.

3.3.2.2 Resultados e Discussão sobre a Precipitação Fracionada do Tório

Na tabela 11 estão as massas dos resíduos originados nos experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 e os respectivos resultados de análises.

Tabela 11 – Dissolução sulfo-nítrica do hidróxido de tório bruto

Tório e terras raras no resíduo seco

Técnica Analítica: Fluorescência de raios - X

Exp n ^o	RESÍDUO SECO						
	MASSA g	TERRAS RARAS E TÓRIO NO RESÍDUO SECO					
		La %	Ce %	Pr %	Nd %	Sm %	Th %
1	9,16	<0,05	0,50	0,08	<0,05	0,05	31,4
2	11,89	<0,05	0,19	<0,05	<0,05	<0,05	30,3
3	11,69	<0,05	0,32	<0,05	<0,05	<0,05	48,2
4	7,25	<0,05	0,29	0,23	<0,05	0,11	23,4
5	14,20	0,09	0,42	0,24	0,11	0,14	24,7
6	5,75	<0,05	0,31	<0,05	<0,05	<0,05	29,8

Na tabela 12 estão os resultados dos experimentos de precipitação de tório feitos de acordo com o procedimento proposto nesta dissertação.

Tabela 12 - Precipitação fracionada do hidróxido de tório na mistura nitrato de tório-nitrato de terras raras
Técnica analítica: Titulação complexométrica com EDTA

Exp N ^o	SOLUÇÃO Th+TR**			PRECIPITAÇÃO DO Th(OH) ₄		HIDRÓXIDO DE TÓRIO PRECIPITADO					
	Volume mL	ThO ₂ g/L	RE ₂ O ₃ g/L	SUSPENSÃO pH	FILTRADO pH	MASSA DO Th(OH) ₄		Th, TR e H ₂ O no Th(OH) ₄			
						ÚMIDO g	SECO g	ThO ₂ %	TR ₂ O ₃ * %	RE ₂ O ₃ %	H ₂ O %
1	481	104,0	54,90	3,2	3,0	49,5	22,7	26,7	33,50	6,80	54,10
2	538	93,0	49,10	4,1	3,8	162,3	76,4	27,3	35,95	8,60	52,90
3	594	84,2	44,50	4,5	4,8	160,2	80,1	29,2	34,70	5,50	50,00
4	1235	40,5	21,40	4,8	3,6	162,6	73,5	27,8	33,10	5,30	54,80
5	1114	44,9	23,70	4,8	4,2	174,1	77,5	30,1	34,00	3,90	55,50
6	1232	40,6	21,40	3,2	3,1	68,3	36,7	34,3	38,90	4,60	46,20

TR₂O₃* = ThO₂ + RE₂O₃

TR** = Terras raras

RE₂O₃ = óxidos de terras raras

Na Tabela 13 são apresentados os resultados de análises do filtrado, constituídos pelos nitratos de terras raras.

Tabela 13 - Separação tório/terras raras por precipitação fracionada na mistura nitrato de tório-nitrato de terras raras com NH₄OH -
Análise do filtrado (vide tabela 12)
Técnica Analítica: Titulação complexométrica com EDTA

EXP. N ^o	FILTRADO			
	Volume mL	pH	ThO ₂ g L ⁻¹	RE ₂ O ₃ g L ⁻¹
1	531	3,0	NA	NA
2	588	3,8	N.D.	17,1
3	644	4,8	N.D.	16,2
4	1285	3,6	N.D.	9,8
5	1164	4,2	N.D.	10,6
6	1282	3,1	NA	NA

Obs: N.D. = Não detectado

NA = não analisado

De acordo com os resultados das análises, nas precipitações fracionadas realizadas em pH 3,8 a 4,2 (experimentos 2 a 5) recuperaram-se cerca de 88,61% a 96,25% do tório presente na mistura nitrato de tório - nitrato de terras raras. Já as precipitações realizadas em pH 3,0 (experimentos 1 e 6) recuperaram-se apenas 36,64% do tório. Portanto pode-se concluir que as precipitações realizadas em pH 3,8 a 4,2 foram mais eficientes que aquelas realizadas em pH 3,0.

O nitrato de terras raras obtido nos experimentos 1 (pH 3,0) e 6 (pH 3,1) (tabela 12), após permanecer em repouso por algumas horas, apresentou a formação de um precipitado branco. Essa precipitação possivelmente ocorreu devido ao fato de estas soluções ainda conterem tório em quantidade suficiente para ocorrer a precipitação por hidrólise.

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

CAPÍTULO 4

SEPARAÇÃO DE TÓRIO DOS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS POR CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

4.1 INTRODUÇÃO

Estudos preliminares do comportamento de elementos metálicos em resinas aniônicas determinaram que muitos apresentam adsorbabilidades amplamente diferentes, as quais podem servir de base para um grande número de separações ^[28].

O trabalho pioneiro com resinas aniônicas foi realizado por Kraus^[29] e seus colaboradores no início dos anos 50. Neste trabalho estudou-se o comportamento de clorocomplexos metálicos em resinas aniônicas.

Os ensaios e pesquisas mostraram que o tório e os elementos das terras raras não são adsorvidos em resinas aniônicas em meio HCl, provavelmente devido a baixa estabilidade do clorocomplexo de carga negativa desses elementos. Portanto, o tório e as terras raras podem ser separados de outros elementos como Fe(III), Co(II) e Co(III), Mo(IV), W(VI), Ru(IV), Os(IV), Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Cu(II), Au(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ga(III), In(III), Tl(III), Ge(IV), Sn(II), Sn(IV), As(III), Sb(III), Sb(V), Bi(III), U(IV), que são fixados na resina como espécies aniônicas ^[30 - 33].

Entretanto, no decorrer dos estudos foi observado que o tório é fortemente adsorvido em algumas resinas aniônicas em meio HNO_3 em concentrações acima de 6M ao passo que os alcalinos, alcalino - terrosos, Al, Fe, lantanídeos (com exceção do La, Ce, Pr e Nd), Be, Cd, Co, Ni, Cr(III), Ga, Zn, Ti, V(V) e elementos trans-Pu não são retidos em qualquer concentração de HNO_3 , conforme o esquema apresentado na figura 6 ^[30, 33].

Os elementos Ac(III), Np(III), Pu(III), Rh(III), Sn(IV), Nb(V) e Tl(I) , Hf(IV), La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III) são fracamente retidos em resina aniônica forte em meio HNO_3 .

De interesse imediato para esta dissertação, as espécies fixadas em meio nítrico 8M são $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^{1-}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$.

O Np(IV), Pu(IV), Au(III), Re(VII), Tc(VII) são retidos em resinas aniônicas a partir de soluções de HNO_3 concentrado, enquanto que o U(VI) é apenas fracamente adsorvido ^[30].

Em meio carbonato de amônio o tório e o urânio são bem retidos em resinas aniônicas forte, portanto nestas condições o tório não pode ser separado do urânio. Vanadato, molibdato, aluminato, silicato e fosfato também são retidos ^[30].

Em meio ácido acético tório e os elementos de terras raras não são retidos em resina aniônica forte. Já o U(VI) forma complexos do tipo $\text{UO}_2\text{Ac}_3^{1-}$ e $\text{UO}_2\text{Ac}_4^{2-}$ que são bem retidos.

Outros agentes complexantes orgânicos podem ser usados, destacando-se: ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido oxálico, fórmico, propiônico, mono -, di - e tricloroacético, malônico, succínico, tartárico, cítrico, alfa-hidroxiisobutírico, formando complexos aniônicos com vários elementos que podem ser retidos em resinas aniônicas.

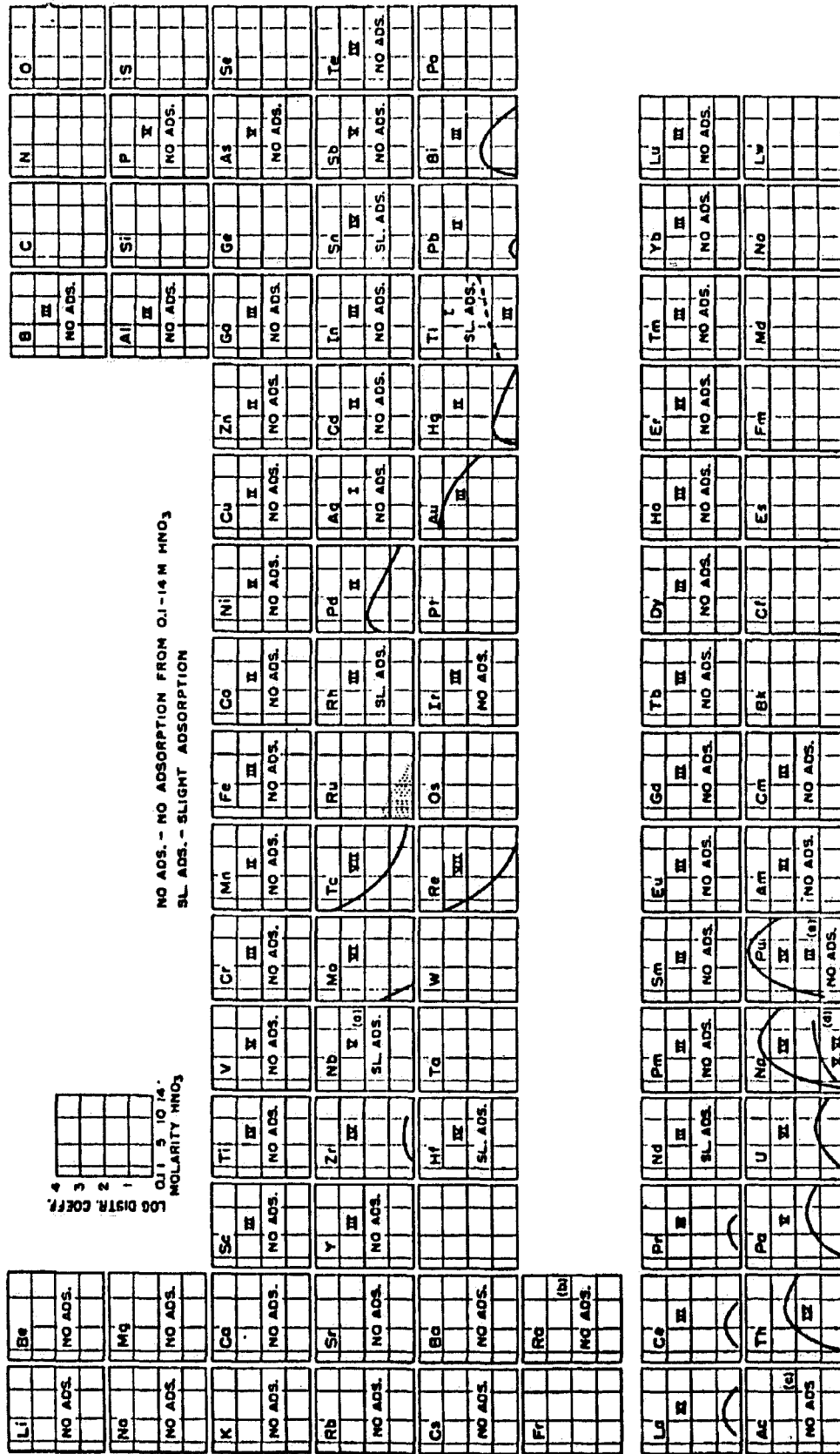


Figura 6 - Adsorção dos elementos no sistema resina aniônica - HNO₃ em diversas concentrações. Resina DOWEX-1X8 como uma função da molaridade do HNO₃.

Na década de 50, Danon^[34] separou tório dos elementos lantânio, neodímio, praseodímio, samário, európio e ítrio por troca aniônica em meio ácido nítrico 5M a 8M.

Em seus experimentos Danon observou que a completa separação de cério e tório em meio HNO₃ não é possível pela simples passagem desses elementos através do trocador aniônico devido ao fato de o Ce(IV) ser também adsorvido nessas condições. É necessário reduzir o Ce(IV) a Ce(III) que, como algumas das terras raras leves (La, Ce, Pr, Nd) trivalentes, é somente fracamente adsorvido.

A adsorção do tório foi investigada pelo método de equilíbrio com resina DOWEX 1, 8%de DVB, 50 -100 mesh usando Th ²³⁴ como traçador. Foram determinados os coeficientes de distribuição (D) para várias concentrações de HNO₃. Na tabela 14 são apresentados os coeficientes de distribuição e as respectivas concentrações de HNO₃^[33].

Tabela 14 - Coeficientes de distribuição do tório em várias concentrações de HNO₃.
Resina Dowex 1 - X8

HNO ₃ M	D
1,4	12
5,1	110
7,0	300
10,0	210

A partir dos dados apresentados na tabela 14 pode-se observar que o coeficiente de distribuição do tório aumenta com o aumento da concentração do HNO₃ atingindo um máximo em HNO₃ 7M e decresce rapidamente para D = 210 em HNO₃ 10M . Os resultados sugerem que o complexo de tório com carga negativa está sendo formado ou é dominante em soluções de HNO₃ em concentrações próximas de 7M.

Segundo Kraus e Nelson ^[26], os valores dos coeficientes de distribuição obtidos em altas concentrações de HNO_3 podem ser considerados como aproximados devido ao fato de que nessas condições a resina é possivelmente atacada pelo HNO_3 . Em altas concentrações de HNO_3 ocorre decomposição da resina. A resina se torna levemente descorada. Essa descoloração da resina, a qual é muito pronunciada em HNO_3 10M, após 20 horas é somente leve em HNO_3 6M e desprezível em HNO_3 4M.

Danon ^[35] determinou a constante de estabilidade para a formação de nitrato - complexos de tório, por extração com solventes utilizando uma solução de tenoiltrifluoroacetona (TTA) em benzeno como agente extrator. A partir de seus ensaios concluiu que os nitrato - complexos aniônicos ocorrem em concentrações altas de nitrato ($>3\text{M}$). Não foram observados complexos negativos maiores do que 2.

Day e Stoughton ^[36] utilizando também uma solução de TTA em benzeno determinaram o valor de 4,73 para a constante de estabilidade do complexo $\text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}$. Posteriormente, Zebroski, Alter e Heumann ^[37] utilizando o mesmo extratante determinaram o valor da constante de estabilidade igual a 2,8 para o complexo $\text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}$ e 1,41 para o complexo $\text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$.

Fritz e Garrada ^[38] também estudaram a separação de quantidades equimolares de tório dos elementos alumínio, terras raras, ferro, zircônio, e outros em resina aniônica em meio ácido nítrico 6M. Os autores observaram que Ce(IV), Mo(VI), Sb(III) e W(VI) se constituem em prováveis interferentes.

Misturas contendo Th-U(VI), Th-Y(III) e Th-Zr(IV) em razões molares 10:1 e 1:10 foram analisadas com sucesso usando esta técnica de separação.

Embora Bi e Pb sejam quantitativamente eluídos com HNO_3 6M, Bi (e em menor grau Pb) é retido pela resina em HNO_3 2M. Eluição com HNO_3

2M é um método prático para separar Bi de outros cátions incluindo Pb. Conseguiram os autores^[28] separar Th de vários elementos, incluídos Er, La, Lu, Nd, Y e Yb.

Edge^[39] separou quantidades traços de Eu, Gd, Dy, Sm e Er de tetrafluoreto de tório por cromatografia de troca aniônica em meio ácido nítrico 8M. O tório é adsorvido quantitativamente na resina aniônica forte enquanto que os elementos de terras raras e alumínio passam para o efluente. Posteriormente, o tório é eluído do sistema cromatográfico com HNO₃ 0,25M.

Marcus e Nelson^[40] constataram que os elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb podem ser separados com trocadores aniônicos fortes em meio ácido nítrico a partir de soluções de nitrato de lítio fracamente ácidas. Nos experimentos foi observado que a adsorbabilidade dos elementos das terras raras aumenta com o aumento da concentração da solução de nitrato de lítio. Foi observado também que os elementos das terras raras leves são mais fortemente adsorvidos do que as pesadas. Variando o gradiente de concentração da solução eluente (nitrato de lítio) foi possível separar os seis elementos das terras raras em 7 horas.

Carswell^[41] em seus experimentos verificou que o complexo de tório em soluções de HNO₃ exibe um caráter aniônico mais forte do que o urânio.

A partir dessa diferença foi possível a separação quantitativa de tório do urânio. Foram determinados os coeficientes de distribuição do tório e do urânio em várias concentrações de HNO₃ em resina De-Acidite FF. Em concentrações de HNO₃ acima de 6M foi observada a decomposição da resina. Portanto os experimentos para separação de tório do urânio foram realizados em meio HNO₃ 6M. O urânio foi eluído do sistema cromatográfico com HNO₃ 4M. Posteriormente o tório foi eluído com água.

Em soluções puras em ácido nítrico a adsorção das terras raras em resinas aniônicas fortes é insignificante em qualquer concentração do ácido. Contudo nas últimas décadas, a retenção de terras raras de meio ácido nítrico – solvente orgânico em resinas aniônicas fortes foi bastante estudada por vários pesquisadores^[42].

Jones^[43] descreveu um método de separação do escândio das outras terras raras em resina aniônica condicionada com mistura de 5% HNO₃ 7M – 95% metanol. Nestas mesmas condições foi estudada a separação dos elementos de terras raras nos subgrupos do cério e do ítrio.

Korkisch e Tera^[44] propuseram um método de separação de tório de vários elementos em dois ciclos de troca aniônica. Inicialmente o complexo de tório é retido em resina aniônica forte DOWEX 1 – X8 a partir de soluções contendo 90% v/v de metanol e 10% v/v de HNO₃ - 5M.

Todos os elementos, com exceção do bário, chumbo, bismuto, terras raras, os quais também são adsorvidos, podem ser separados quantitativamente do tório.

Para separar tório desses elementos foi empregado um segundo método de troca aniônica baseado no fato de que o tório (IV) forma o complexo ascorbinato com carga negativa, o qual é fortemente adsorvido em resina DOWEX 1–X8. Os demais elementos passam para o efluente sem serem adsorvidos.

Embora o método de Korkisch e Tera seja excelente para a separação de tório de alguns elementos, não faz bem a separação de misturas contendo macroquantidades de tório e terras raras.

No trabalho de Kargaonkar^[45] são previstos os complexos de tório em resina anionica forte, DOWEX 1 – X8 como Th(NO₃)₆²⁻ e possivelmente também Th(NO₃)₃⁺, Th(NO₃)₄ e Th(NO₃)₅⁻, de modo parecido ao urânio: UO₂(NO₃)₄²⁻ e possivelmente UO₂(NO₃)⁺, UO₂(NO₃)₂ e UO₂(NO₃)₃⁻.

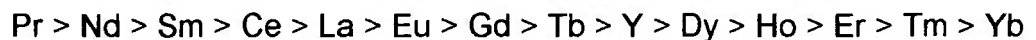
Tório é bem melhor fixado em meio 0,5M HNO₃ + 50% etanol + 1,5M NH₄NO₃ ou 0,25M Al(NO₃)₃ do que o urânio e outros elementos. Bismuto é interferente sério. Estas condições podem ser usadas em preparativa ou para separar e determinar tório.

Verifica-se que com o aumento da concentração de um sal, como nitrato de Al, Ca, Li, NH_4^+ ou um solvente do tipo álcool, a mistura de sal e álcool aumenta a fixação e a seletividade.

No caso do urânio as espécies fixadas são $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ para $[\text{NO}_3]$ 2M e $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ para $[\text{NO}_3]$ 4M e $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_6^{4-}$ para 4% HNO_3 + 96% álcool.

Olszak e Hubicki ^[46] estudaram as possibilidades da remoção seletiva dos nitratos complexos trivalentes de Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb no sistema resina Wolfatit SBW x 4%DVB – 90% v/v $\text{CH}_3\text{-OH}$ – 10% v/v HNO_3 7M.

Baseado nos coeficientes de partição determinados neste trabalho ^[46] foi possível estabelecer a seguinte série de afinidades para os nitrato – complexos de terras raras trivalentes:



Segundo os autores, essas diferenças de afinidades são provavelmente causadas por uma diferença estrutural (grau de solvatação) dos nitrato - complexos dos elementos das terras raras.

Para separação cromatográfica do tório dos elementos das terras raras a partir da monazita australiana, Kutun e Akseli ^[47] estudaram o trimetafosfato de sódio como agente eluente.

O uso de fortes agentes complexantes, como o trimetafosfato de sódio, resulta na formação de complexos aniônicos de lantanídeos. Nestas condições a série de lantanídeos pode ser separada por cromatografia aniônica.

Neste trabalho os elementos das terras raras e tório foram

separados em 26 minutos a partir de um gradiente de concentração do trimetafosfato de sódio.

Durante o processo de produção de ligas de magnésio adiciona-se uma certa quantidade da fração leve dos lantanídeos metálicos afim de melhorar as propriedades mecânicas e o comportamento de corrosão. Para determinar os elementos das terras raras em matriz de magnésio, Dahl e Al-Shawi ^[48] estudaram a técnica de cromatografia de troca aniônica utilizando uma coluna DIONEX IonPac CS5 em meio ácido alfa - hidroxibutírico (HIBA) e como agente eluente o ácido oxálico.

Os autores observaram que o lantânio forma com o ácido oxálico um complexo de carga negativa mais fraco do que o cério estabelecendo a ordem de complexação seguinte: La<Ce<Pr<Nd. Nestas condições o La é o primeiro a ser eluído seguido do Ce, Pr e Nd.

A técnica de cromatografia de troca aniônica para separação de tório dos elementos das terras raras vem sendo empregada há muitos anos.

Porém, não foram encontrados trabalhos que descrevessem a separação de macroquantidades de tório das terras raras por troca aniônica.

O propósito desta segunda parte do trabalho experimental da dissertação foi estudar o comportamento de macroquantidades tanto de tório como dos elementos das terras raras no sistema resina aniônica forte – HNO₃ 8M.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

O sistema cromatográfico de troca iônica que foi estudado para a separação de tório dos elementos das terras raras é composto por um trocador aniônico, que após condicionado adequadamente é capaz de reter o tório sob a

forma do complexo aniônico $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ - hexanitrate de tório [30, 49].

Os trocadores aniônicos usados são resinas do tipo forte, baseadas em matriz do copolímero de estireno e divinilbenzeno com grupos funcionais de amônio quaternário.

Os elementos das terras raras apresentam como característica o estado de oxidação 3+, com exceção do cério que pode se apresentar no estado de oxidação 4+ com estabilidade suficiente para existir em soluções aquosas ou em compostos sólidos e do európio que pode ser reduzido a $\text{Eu}(\text{II})$ [20].

O cério (IV) apresenta propriedades químicas muito semelhantes às do tório. Portanto a solução de carga do sistema cromatográfico foi preparada por dissolução do hidróxido de tório bruto em ácido nítrico na presença de um agente redutor, cuja finalidade é reduzir o cério (IV) a cério (III).

Após o condicionamento das resinas com HNO_3 8M, é iniciada a percolação da solução de carga no sistema cromatográfico. O tório fica retido no trocador aniônico e os elementos das terras raras e as demais impurezas permanecem no efluente, que é recolhido em um depósito intermediário.

Posteriormente, o tório é removido do sistema cromatográfico com ácido nítrico diluído, obtendo-se nitrato de tório puro.

Os elementos das terras raras no efluente são recuperados sob a forma de hidróxido ou carbonato.

O controle analítico dos experimentos foi realizado por meio de técnicas de gravimetria e titulação complexométrica com EDTA, fluorescência de raios X, espectrografia de emissão, ativação neutrônica e cromatografia líquida de alta eficiência.

Nesta parte do trabalho foram realizados experimentos visando:

- 4.2.1 – Determinar a capacidade da resina para a retenção de tório no sistema resina aniônica – HNO_3
- 4.2.2 – Determinar os coeficientes de distribuição dos elementos tório, lantânio, cério, praseodímio e neodímio em resina aniônica em meio HNO_3 8M
- 4.2.3 – Substituir parcialmente o HNO_3 por NaNO_3
- 4.2.4 – Reduzir o Ce(IV) a Ce(III)
- 4.2.5 – Estudar o comportamento individual dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio em resina aniônica forte
- 4.2.6 – Determinar a capacidade da resina para a retenção de tório em função da concentração dos elementos lantânio e cério
- 4.2.7 - Separar tório dos elementos das terras raras
- 4.2.8 – Separar tório e cério em função do tipo de eluente

4.2.1 Determinação da Capacidade da Resina para a Retenção de Tório no Sistema Resina Aniônica – HNO_3 8M

Visando determinar a capacidade de retenção de tório sob a forma de seu complexo hexanitrito na resina aniônica, foram realizados experimentos preliminares utilizando soluções padrões de nitrato de tório.

Os experimentos foram realizados com resina aniônica do tipo forte, AMBERLITE - IRA 402 - procedência ROHM and HAAS, granulometria de 16 – 50 mesh. Coluna cromatográfica de vidro com 20 mm de diâmetro interno e 400 mm de comprimento, podendo acomodar até 50 mL de resina úmida.

A resina foi pré - condicionada em três níveis de concentração com HNO_3 7, 8 e 9 M, respectivamente . Determinou-se a capacidade de retenção de tório no sistema cromatográfico para cada concentração de HNO_3 .

4.2.1.1 Descrição do Processo de Determinação da Capacidade da Resina para a Retenção de Tório no Sistema Resina Aniônica – HNO_3 8M

Inicialmente foram transferidos para a coluna 50mL de resina aniônica na forma cloreto. A seguir, foi percolado HNO_3 7M até total conversão na forma nitrato. Em seguida, a coluna foi carregada com 180mL de solução de nitrato de tório de $30,5\text{g L}^{-1}$ em ThO_2 e HNO_3 7M, com uma vazão de 2mL min^{-1} , até a saturação da resina.

Terminado o carregamento da coluna com a solução de nitrato de tório, foi iniciada a lavagem com 200mL de HNO_3 7M, com a finalidade de remover o excesso de tório intersticial.

A eluição do tório foi realizada com ácido nítrico diluído. Na prática foi suficiente a lavagem da coluna com água desionizada resultando na eluição do tório pelo abaixamento da concentração do ácido contido na coluna.

O ponto final de eluição foi detectado pela conhecida reação com ácido oxálico. Na presença de tório em meio ligeiramente ácido ocorre a formação de um precipitado branco de oxalato de tório. Esta mesma reação é válida para a detecção das terras raras. Experimentos exploratórios anteriores garantiram que neste ponto a presença das terras raras era praticamente nula.

Repetiu-se o procedimento para os ensaios de retenção do tório em meio HNO_3 8M e 9M.

4.2.1.2 Resultados e Discussão sobre a Retenção de Tório no Sistema Th(NO₃)₄ – HNO₃ – Resina Aniônica

O tório eluído do sistema cromatográfico foi precipitado sob a forma de oxalato e posteriormente calcinado a 700°C a óxido.

Na tabela 15 são apresentadas as capacidades de retenção de tório na resina aniônica forte em função da concentração de HNO₃.

Tabela 15 - Capacidade de retenção da resina aniônica forte para o tório em função da concentração do ácido nítrico
Volume de resina = 50mL

EXPERIMENTO N ^o	HNO ₃ M	TÓRIO RETIDO		
		ThO ₂ (g)	Th* mg mL ⁻¹ resina	meq Th* mL ⁻¹ resina
1	7	2,37	41,65	0,36
2	8	2,69	47,28	0,41
3	9	2,64	46,40	0,40

* base de cálculo: complexo hexanitrito de tório

Conforme os resultados apresentados na Tabela 15 pode-se concluir que a melhor retenção de tório se deu no sistema cromatográfico condicionado com HNO₃ 8M.

4.2.2 Determinação dos Coeficientes de Distribuição dos Elementos Tório, Lantânio, Cério, Praseodímio e Neodímio em Resina Aniônica em meio HNO₃ 8M

Os coeficientes de distribuição, K_d, foram determinados pelo método de equilíbrio em resina aniônica forte Amberlite IRA – 402 previamente condicionada com HNO₃ 8M.

Inicialmente, foi preparada a solução de carga dissolvendo-se os óxidos (lantânio, cério, praseodímio, neodímio) em ácido nítrico. A seguir, a solução foi evaporada até *secura* e o resíduo foi retomado em HNO₃ 8M.

Posteriormente, para cada determinação, foram adicionados 10mL de resina aniônica previamente condicionada na forma nitrato e a mistura agitada mecanicamente durante 24 horas.

Em seguida, as resinas foram separadas da solução por filtração. As resinas foram submetidas à lavagem com 10 mL de HNO₃ 8M para remover os elementos intersticiais.

O tório e os elementos das terras raras contidos no filtrado foram recuperados na forma de oxalato e posteriormente calcinados a óxidos. A retenção dos elementos foi calculada por diferença entre a quantidade do elemento na solução de carga e a quantidade de elemento contido no filtrado.

4.2.2.1 Preparação das Soluções de Carga

- Preparação das soluções de nitrato de praseodímio, neodímio e lantânio

Inicialmente, foi dissolvido 1,0 grama de óxido de praseodímio (99,99% de pureza) em 70 mL de HNO_3 8M. A seguir a solução foi evaporada até secura. A massa de cristais de nitrato de praseodímio foi tratada com 60mL de HNO_3 8M, obtendo-se uma solução límpida de coloração verde, com $16,7 \text{ g L}^{-1}$ em Pr_6O_{11} .

Para preparar as soluções de nitrato de neodímio e nitrato de lantânio foi seguido o mesmo esquema descrito acima.

As soluções apresentaram-se límpidas, de coloração lilás e incolor, correspondentes ao nitrato de neodímio e nitrato de lantânio, com $16,7 \text{ g L}^{-1}$ em Nd_2O_3 $16,7 \text{ g L}^{-1}$ em La_2O_3 , respectivamente.

- Preparação da solução de nitrato de cério(III)

Inicialmente, foi dissolvido 1,0 grama de óxido de cério (99,99% de pureza) em 60 mL de HNO_3 8M e 20mL de peróxido de hidrogênio 50%. Em seguida a solução foi evaporada até secura.

O resíduo foi retomado em 2,0mL de HNO_3 8M e a solução foi aquecida. Foi adicionada uma gota de peróxido de hidrogênio 50%. Pode-se observar a redução do cério(IV) a cério(III). A solução de coloração amarelo alaranjado descorou-se totalmente. Por medida de segurança, foi adicionado uma gota de peróxido de hidrogênio 50% em excesso.

Posteriormente, foram adicionados 58mL de HNO_3 8M à solução de nitrato de cério(III) obtendo-se uma solução límpida e incolor com $16,7 \text{ g L}^{-1}$ em CeO_2 . Esta apresentou-se estável por vários dias, sem sinal de oxidação do cério.

- Preparação da solução de nitrato de tório

A solução de tório foi preparada a partir de uma solução de nitrato de tório $538,2 \text{ g L}^{-1}$ em ThO_2 e HNO_3 8M. Foram preparados 100 mL de solução com $30,5 \text{ g L}^{-1}$ em ThO_2 .

4.2.2.2 Descrição do Processo para Determinação dos K_d 's

Inicialmente foram transferidos para a coluna 50 mL de resina na forma cloreto e percolado HNO_3 8M até total conversão à forma nitrato.

Em seguida, 10 mL de resina na forma nitrato foram transferidos para um bequer com 60 mL de solução de nitrato de praseodímio $16,7 \text{ g L}^{-1}$ em Pr_6O_{11} (solução de carga). A mistura foi agitada mecanicamente durante 24 horas à temperatura ambiente.

Posteriormente, a resina foi separada da mistura por filtração.

Terminada a filtração, a resina foi submetida à lavagem com 10 mL de HNO_3 8M para remoção de solução intersticial. A lavagem foi recolhida juntamente com o filtrado.

Para as soluções de nitratos de tório, lantânio, cério(III) e neodímio foi seguido o mesmo procedimento descrito acima.

O filtrado foi diluído com 200mL de água destilada e ajustado o pH da solução para 1 com hidróxido de amônio, totalizando 350 mL.

A seguir, o praseodímio foi precipitado sob a forma de oxalato e posteriormente calcinado a óxido.

A quantidade de praseodímio retida na resina foi determinada por diferença entre a quantidade inicial e a quantidade presente no filtrado.

Foi seguido o mesmo esquema para as soluções de nitratos de tório, lantânio, neodímio e cério(III).

Os coeficientes de distribuição, K_d , foram determinados a partir da seguinte equação:

$$K_d = M_r / M_s \quad \text{onde:}$$

- M_r e M_s são as quantidades de elemento em 1 mL de resina úmida e em 1mL de solução padrão, respectivamente.

4.2.2.3 Resultados e Discussão sobre a Determinação dos Coeficientes de Distribuição de Th, La, Ce, Pr e Nd

Na tabela 16 são apresentados os coeficientes de distribuição dos elementos tório, lantânio, cério, praseodímio e neodímio, respectivamente, em resina aniônica forte condicionada com HNO_3 8M.

Tabela 16 - Coeficientes de distribuição dos elementos tório, lantânio, cério, praseodímio, neodímio em resina aniônica forte - Amberlite IRA 402 na forma HNO₃ 8M

ELEMENTO		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
SÍMBOLO	Nº ATÔMICO	
Th	90	2,26
La	57	0,94
Ce	58	1,03
Pr	59	0,69
Nd	60	0,43

A partir dos coeficientes de distribuição pode-se determinar o fator de separação de tório dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio.

O fator de separação (F) de tório dos elementos das terras raras foi determinado pela razão entre o coeficiente de distribuição de tório ($k_{d_{Th}}$) e o coeficiente de distribuição dos elementos das terras raras ($K_{d_{TR}}$), conforme a equação seguinte:

$$F = K_{d_{Th}} / K_{d_{TR}}$$

A partir dos resultados apresentados na tabela 16 pode-se observar que a retenção dos elementos lantânio, praseodímio e neodímio diminui com o aumento do número atômico. O cério seria o elemento melhor retido nestas condições. Pode-se observar também que seria possível uma separação cromatográfica Pr/Nd nas condições descritas.

Na tabela 17 são apresentados os fatores de separação de tório dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio.

Tabela 17 : Fatores de separação de tório dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio em resina aniônica forte - Amberlite IRA 402 em HNO_3 8M

ELEMENTO	FATOR DE SEPARAÇÃO
La	2,40
Ce	2,19
Pr	3,28
Nd	5,22

4.2.3 Substituição Parcial do Ácido Nítrico por Nitrato de Sódio

Nos experimentos de determinação da capacidade de retenção dos elementos das terras, no sistema resina aniônica- HNO_3 8M, foi observado que o cério é o elemento melhor retido.

Com a finalidade de impedir a retenção de cério no sistema resina aniônica- HNO_3 8M e tentar achar condições mais suaves de trabalho com o sistema resina aniônica – nitrato, evitando o desgaste da resina, foram realizados experimentos exploratórios substituindo parcialmente o ácido nítrico por nitrato de sódio.

4.2.3.1 Descrição do Processo para Substituição Parcial do HNO_3 por NaNO_3

Preparou-se uma solução de HNO_3 0,5M e NaNO_3 6,5 M, de modo que a concentração final era 7M em nitrato, para se estudar o comportamento do cério na resina aniônica.

Em seguida, foram transferidos para a coluna 50mL de resina aniônica na forma cloreto e percolado nitrato de sódio 7M até conversão total da resina.

Posteriormente, a resina foi carregada com 70,0mL de solução de nitrato de cério(III) $16,7\text{g L}^{-1}$ em CeO_2 e HNO_3 7,0M com vazão de $2,0\text{ mL min}^{-1}$.

Terminado o carregamento da coluna foi iniciada a sua lavagem com 200 mL de HNO_3 7,0M, com a finalidade de remover o cério intersticial.

A eluição do cério foi realizada com água destilada, ou seja, com HNO_3 diluído pela introdução de água na coluna.

O ponto final da eluição foi detectado pela reação com ácido oxálico, como descrito anteriormente.

4.2.3.2 Resultados e Discussão sobre a Substituição Parcial do HNO_3 por NaNO_3

Ao percolar a solução de nitrato de sódio 7M na coluna cromatográfica houve uma perturbação no leito. Esse fato ocorreu devido a densidade da solução de nitrato de sódio ser maior que a densidade da resina.

Este problema foi contornado usando-se um tampão de algodão no topo da resina.

A resina condicionada com NaNO_3 apresentou coloração castanho escuro observada quando condicionada com HNO_3 8M. Tal fato permite concluir que não é a acidez alta que torna a resina escura mas sim o próprio ânion nitrato.

Nos experimentos foi observada a retenção de 79,0mg de cério (1,58mg de Ce/mL resina) no sistema resina aniônica – nitrato de sódio. Portanto podemos concluir que a substituição do HNO_3 8M por nitrato de sódio 7M não foi satisfatória, uma vez que a resina ainda reteve cério.

4.2.4 Redução do Ce(IV) a Ce(III) na Solução de Trabalho (HTBR)

Cério tetravalente forma complexos aniônicos em meio nitrato com mais facilidade que o Ce(III), sendo melhor fixado pela resina aniônica. Procurou-se sempre manter o cério como Ce(III), diminuindo sua retenção pela resina.

Para redução do Ce(IV) a Ce(III) foram experimentados os agentes redutores seguintes:

- peróxido de hidrogênio
- cloridrato de hidroxilamina 10%
- etanol
- ácido fórmico
- formaldeído
- propanona
- glicose

Em todos os testes foi utilizado concentrado de tório bruto (HTBR) com aproximadamente 50% de óxido de tório, 26,4% de óxidos de terras raras, 12,1% de umidade e 11,5% de impurezas.

Inicialmente, adicionaram-se 500 gramas do concentrado de tório bruto em 654 mL de água desionizada sob agitação. Em seguida, adicionaram-se na suspensão 846 mL de HNO_3 14M. Após a adição, a suspensão foi aquecida a $92-95^\circ\text{C}$ e mantida sob agitação durante 60 minutos. O volume final da suspensão foi mantido em 1260 mL. Preparou-se uma suspensão com 15 gramas de celite a qual foi adicionada na suspensão ácida minutos antes da filtração.

A seguir a solução foi transferida para um funil de büchner e filtrada sob vácuo. Utilizado como meio filtrante lona de poliéster 2075 – fabricante REMAE LTDA, guarnecido com uma camada 10 gramas de Celite.

Obteve-se um filtrado límpido, transparente e de coloração levemente amarela com $174,40\text{g L}^{-1}$ em ThO_2 e $92,08\text{g L}^{-1}$ em RE_2O_3 .

4.2.4.1 Descrição do Processo: Redução do Cério (IV)

Transferiram-se para um tubo de ensaio 3 mL de nitrato de tório-nitrato de terras raras com $174,40\text{g L}^{-1}$ em ThO_2 e $92,08\text{g L}^{-1}$ em R_2O_3 , em seguida adicionaram-se gotas de peróxido de hidrogênio (20 volumes) e agitado. Foi observado o desenvolvimento de coloração amarela. Esta coloração possivelmente pode ser atribuída à formação do complexo de titânio (impureza) com água oxigenada ou a decomposição do íon nitrato.

Para o cloridrato de hidroxilamina 10%, etanol, ácido fórmico, formaldeído, propanona e glicose foi seguido o mesmo procedimento descrito anteriormente.

4.2.4.2 Resultados dos Testes de Redução do Cério (IV)

Nos testes realizados em temperatura ambiente com etanol, formaldeído, propanona e glicose não foi observada a redução do Ce(IV) a Ce(III). Para o ácido fórmico não foi observada a redução do Ce(IV) a Ce(III) em temperatura ambiente e a quente.

Nos ensaios com etanol e formaldeído em temperatura de 50°C, foi observado a redução do Ce(IV) a Ce(III). Após interromper o aquecimento e deixar a solução esfriar à temperatura ambiente foi observada a decomposição do ânion nitrato em vapores castanhos de NO₂.

Nos experimentos realizados com cloridrato de hidroxilamina 10% à temperatura ambiente foi observado a redução do Ce(IV) a Ce(III), porém logo a seguir ocorreu a decomposição do ânion nitrato em vapores castanhos de NO₂.

Nos testes realizados a 50°C com propanona e glicose foi observado a redução do Ce(IV) a Ce(III) e a solução apresentou-se estável.

Portanto, pode-se concluir que a propanona e a glicose são os agentes redutores de Ce(IV) a Ce(III) mais indicados para os próximos experimentos.

4.2.5 Estudo do Comportamento Individual dos Elementos Lantânio, Cério, Praseodímio e Neodímio no Sistema Resina Aniônica Forte – HNO₃

Nos ensaios para separação de tório dos elementos das terras raras por cromatografia de troca iônica, no sistema HNO₃ - resina aniônica forte foi observado que os elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio estavam sendo parcialmente retidos juntamente com o tório. Fez-se então o estudo do comportamento destes elementos no citado sistema usando-se soluções individuais puras.

4.2.5.1 Preparação das Soluções de Carga

- Preparação das soluções de nitrato de praseodímio, neodímio, lantânio e de cério(III)

Para preparar as soluções de nitratos de lantânio, praseodímio, neodímio e cério(III) foi seguido o mesmo procedimento descrito no item 4.2.2.1.

4.2.5.2 Ensaios Preliminares

Foram realizados ensaios exploratórios para estudar o comportamento individual dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio no sistema cromatográfico utilizando soluções puras com e sem glicose.

- experimentos nº 1 a 3, 7 a 9, 13 a 15, 19 a 21 realizados com solução de carga de $16,7\text{g L}^{-1}$ em RE_2O_3 sem glicose

- experimentos nº 4 a 6, 10 a 12, 16 a 18, 22 a 24 realizados com solução de carga de $16,7\text{g L}^{-1}$ em RE_2O_3 e 127mg de glicose

A solução de nitrato de cério (III) utilizada no experimento 20 foi preparada 48 horas antes de ser percolada na coluna.

No experimento 21 foi efetuada a lavagem da resina com HNO_3 8M contendo 2 gotas de peróxido de hidrogênio 30%.

Inicialmente, transferiram-se para a coluna 50 mL de resina na forma cloreto e condicionou-se com HNO_3 8M até conversão total na forma nitrato.

Posteriormente, carregou-se a coluna com 60mL de solução de nitrato de praseodímio $16,7\text{g L}^{-1}$ em Pr_6O_{11} e HNO_3 8M, com vazão de $2,0\text{mL min}^{-1}$.

Terminado o carregamento da coluna, iniciou-se a sua lavagem com 200 mL HNO_3 8M, com a finalidade de remover o praseodímio intersticial.

Realizou-se a eluição do praseodímio com 100mL água destilada.

Detectou-se o ponto final de eluição pela reação com ácido oxálico. Na presença de praseodímio em meio ligeiramente ácido ocorre a formação de um precipitado levemente verde de oxalato de praseodímio.

Para as soluções de nitrato de cério (III) e nitrato de neodímio foi seguido o procedimento descrito acima.

4.2.5.3 Resultados e Discussão sobre o Sistema Resina Aniônica – HNO₃ – 8M – Pr, Nd, La, Ce

A solução de nitrato de praseodímio eluída da coluna de troca iônica foi diluída com 200 mL de água destilada e ajustado para pH=1 com hidróxido de amônio. Obteve-se um volume final de 350mL.

A seguir, a solução ácida foi tratada com ácido oxálico 100 g L⁻¹ precipitando-se o praseodímio sob a forma de oxalato, o qual foi depois calcinado a óxido.

Foi seguido o mesmo esquema para as soluções de nitrato de neodímio e nitrato de cério (III).

Nas tabelas 18, 19, 20 e 21 são apresentadas as capacidades de retenção de lantânio, praseodímio, neodímio e cério na resina aniônica forte, respectivamente.

Tabela 18 - Capacidade de retenção de lantânio em resina aniônica forte em meio HNO₃ 8M
volume de resina = 50 mL
capacidade de retenção teórica da resina = 1 meq mL⁻¹

EXP. Nº	LANTÂNIO RETIDO			
	La ₂ O ₃ mg	mgLa mL ⁻¹ resina	meqLa* mL ⁻¹ resina	%La / cap.Total coluna
1	165,8	2,828	0,0611	6,11
2	172,1	2,935	0,0634	6,34
3	165,1	2,816	0,0610	6,10
4	155,8	2,657	0,0574	5,74
5	163,5	2,788	0,0602	6,02
6	164,5	2,805	0,0606	6,06
Média	164,5	2,805	0,0606	6,06

* Calculado como La³⁺

Tabela 19 - Capacidade de retenção de praseodímio em resina aniônica forte em meio HNO_3 8M - volume de resina = 50 mL
capacidade de retenção teórica da resina = 1 meq mL^{-1}

EXP Nº	PRASEODÍMIO RETIDO			
	Pr_6O_{11} mg	mgPr mL^{-1} resina	meqPr* mL^{-1} resina	%Pr/Cap. Total da coluna
7	105,9	1,752	0,037	3,70
8	102,8	1,702	0,036	3,60
9	91,9	1,522	0,032	3,20
10	86,3	1,428	0,030	3,00
11	95,9	1,588	0,034	3,40
12	84,6	1,400	0,030	3,00
Média	94,6	1,565	0,033	3,32

* Calculado como Pr^{3+}

Tabela 20 - Capacidade de retenção de neodímio em resina aniônica forte em meio HNO_3 8M
volume de resina = 50 mL
capacidade de retenção teórica da resina = 1 meq mL^{-1}

EXP Nº	NEODÍMIO RETIDO			
	Nd_2O_3 mg	mgNd mL^{-1} resina	meqNd* mL^{-1} resina	%Nd/Cap. Total da coluna
13	53,4	0,916	0,0191	1,91
14	54,2	0,928	0,0193	1,93
15	44,7	0,766	0,0160	1,60
16	65,8	1,128	0,0235	2,35
17	53,3	0,914	0,0190	1,90
18	53,4	0,916	0,0191	1,91
Média	50,8	0,928	0,0193	1,93

* Calculado como Nd^{3+}

Tabela 21 - Capacidade de retenção de cério em resina aniônica forte em meio HNO₃ 8M - volume de resina = 50 mL capacidade de retenção teórica da resina = 1meq mL⁻¹

EXP N ^o	CÉRIO RETIDO			
	CeO ₂ mg	mgCe mL ⁻¹ resina	meqCe* mL ⁻¹ resina	%Ce/Cap. Total da coluna
19	140,5	2,288	0,0653	6,53
20	135,9	2,212	0,0632	6,32
21	140,1	2,280	0,0652	6,52
22	170,5	2,775	0,0793	7,93
23	157,0	2,556	0,0730	7,30
24	147,9	2,407	0,0688	6,88
Média	148,6	2,420	0,0691	6,91

* Calculado como Ce³⁺

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 18, 19, 20 e 21 pode-se concluir que a presença de glicose não altera a capacidade de retenção de lantânio, cério, praseodímio e neodímio na resina.

Pode-se observar também que as taxas de cério, lantânio, praseodímio e neodímio em função da capacidade total da coluna correspondem a 6,91%, 6,06%, 3,32% e 1,93%, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que o cério é mais fortemente retido na resina de troca aniônica seguido do lantânio, praseodímio e neodímio.

A solução de carga do experimento n^o 19 foi preparada minutos antes de ser percolada na coluna. Já a solução de carregamento do experimento n^o 20 foi preparada 48 horas antes de ser percolada na coluna. A partir dos resultados dos experimentos 19 e 20, pode-se observar que não houve alteração na quantidade de cério retida na resina. Portanto pode-se concluir que a solução de nitrato de cério (III) apresenta-se estável por mais de 48 horas.

No experimento n^o 21 foi efetuada a lavagem da coluna com HNO₃ 8M na presença peróxido de hidrogênio cuja finalidade é reduzir o cério (IV) a cério (III). O cério (IV) forma com o íon nitrato um complexo aniônico que

apresenta grande afinidade pela resina aniônica forte. Já o cério (III) é fracamente retido.

No experimento nº 19 a lavagem da resina foi realizada com HNO_3 8M sem agente redutor. A partir dos resultados dos experimentos nº 19 e nº 21, pode-se observar que não houve alteração na quantidade de cério retido na resina.

Portanto, pode-se concluir que não está ocorrendo oxidação do cério no sistema cromatográfico.

4.2.6 Determinação da Capacidade de Retenção de Tório pela Resina em Função da Concentração dos Elementos Lantânio e Cério

Para estudar a capacidade de retenção de tório em função da concentração dos elementos cério e lantânio no sistema resina aniônica – HNO_3 8M, foram realizados experimentos utilizando soluções contendo a mistura dos nitratos de tório, cério(III) e lantânio.

4.2.6.1 Preparação das Soluções de Carga

- Preparação da solução de nitrato de lantânio, nitrato de cério(III)

Na preparação das soluções de nitrato de lantânio e nitrato de cério(III) foi seguido o mesmo esquema descrito no item 4.2.2.1.

Foram preparadas soluções com 1,0; 0,6 e 0,3gramas de óxido de lantânio em HNO₃ 8M.

- Preparação da solução de nitrato de tório

A solução de nitrato de tório (produzido na usina piloto do IPEN) foi preparada diluindo-se uma aliquota da solução estoque de 538,2g L⁻¹ em ThO₂ em HNO₃ 8M para obter 100,0mL de solução com 61,4g L⁻¹ em ThO₂.

- Preparação das soluções de nitratos de tório e lantânio e nitratos de tório e cério(III)

Prepararam-se soluções contendo em mistura os nitratos de tório, lantânio e nitratos de tório e cério(III), com acidez final 8M em HNO₃ . A composição destas soluções foi:

Solução	Th (g L ⁻¹)	La (g L ⁻¹)	Ce (g L ⁻¹)
A	26,2	4,8	-
B	26,2	2,9	-
C	26,2	1,5	-
D	26,2	-	4,6
E	26,2	-	2,8
F	26,2	-	1,4

Foi determinada a capacidade de retenção de tório no sistema cromatográfico para cada concentração dos elementos lantânio e cério.

Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.2.6.2 Descrição do Processo

Inicialmente transferiram-se para a coluna 50 mL de resina amberlite IRA 402 na forma cloreto e condicionada na forma nitrato como já descrito.

A coluna foi então carregada com 180mL de solução A, com vazão de 2mL min⁻¹.

Terminado o carregamento da coluna foi iniciada a lavagem com HNO₃ 8M, com a finalidade de remover o tório e lantânio intersticiais.

A eluição do tório e do lantânio foi realizada com água destilada, ou seja, com HNO₃ diluído pela introdução de água na coluna.

O ponto final de eluição foi detectado pela reação com ácido oxálico.

Para as soluções de carga de nitrato de tório – nitrato de cério(III) seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente.

4.2.6.3 Resultados e Discussão

A solução de nitrato de tório – nitrato de lantânio eluída da coluna de troca iônica foi diluída com água destilada e ajustado para pH=1 com hidróxido de amônio. O tório e o lantânio foram precipitados sob a forma de oxalato e posteriormente calcinados a óxidos.

Foi seguido o mesmo procedimento para as soluções de nitrato de tório – nitrato de cério(III).

Na tabela 22 são apresentados os resultados.

Tabela 22 – Th, Ce, La, Pr e Nd eluídos do sistema resina aniônica – HNO₃ 8M
Volume da solução de carga = 180mL
Técnica analítica: Ativação Neutrônica

Exp. N ^o	Solução de Carga			Eluído		
	Th g	Ce mg	La mg	Th g	Ce mg	La mg
1	4,72	-	-	2,69	-	-
2	4,72	823,8	-	1,72	57,00	-
3	4,72	818,9	-	1,90	57,00	-
4	4,72	828,6	-	2,22	57,00	-
5	4,72	491,8	-	2,05	43,00	-
6	4,72	495,9	-	2,05	32,00	-
7	4,72	509,5	-	2,10	35,00	-
8	4,72	245,0	-	2,19	23,00	-
9	4,72	251,7	-	2,06	24,00	-
10	4,72	243,9	-	2,01	25,00	-
11	4,72	-	857,3	1,85	-	64,50
12	4,72	-	854,8	1,74	-	80,00
13	4,72	-	855,8	1,95	-	81,00
14	4,72	-	530,7	1,99	-	53,00
15	4,72	-	533,2	2,15	-	58,00
16	4,72	-	529,6	2,04	-	59,90
17	4,72	-	278,3	1,87	-	30,00
18	4,72	-	269,4	2,15	-	34,50
19	4,72	-	263,6	2,07	-	32,30

Conforme os resultados apresentados na tabela 22, pode-se observar que as quantidades de tório eluídas do sistema cromatográfico praticamente não variam à medida que a quantidade dos elementos lantânio e cério presentes na solução de carga diminui.

4.2.7 Separação de Tório dos Elementos das Terras Raras por Cromatografia de Troca Iônica na Solução do HTBR

Para realização dos experimentos de separação de tório dos elementos das terras raras foi utilizada a solução de nitratos obtida pela dissolução do HTBR conforme descrito no 4.2.4 (página 74). Como agentes redutores de cério(IV) a cério(III) foram utilizados a propanona e glicose.

4.2.7.1 Preparação da Solução de Carga do Sistema Cromatográfico

Inicialmente, 30 mL de nitrato de tório – nitrato de terras raras com $174,40\text{g L}^{-1}$ em ThO_2 , $92,08\text{g L}^{-1}$ em RE_2O_3 e acidez de 4,97M preparado conforme descrito no item 4.2.4 (página 74), foram transferidos para um tubo de ensaio e aquecido em banho-maria até 50°C . A seguir, foram adicionados 6 mL de propanona e mantido o aquecimento durante 30 a 40 minutos quando foi observada a redução do Ce(IV) a Ce(III). A solução de coloração amarela descorou para levemente lilás.

Esta solução foi resfriada à temperatura ambiente e diluída com HNO_3 obtendo-se uma solução com $29,06\text{g L}^{-1}$ de ThO_2 , $15,30\text{g L}^{-1}$ de RE_2O_3 , acidez de 8M e volume total de 180 mL.

Para preparação da solução de carga do sistema cromatográfico com glicose foi seguido o mesmo esquema descrito no item 4.2.7.1. Para reduzir o cério(IV) a cério(III) utilizaram-se 127,0 mg de glicose, para 300mg de cério.

4.2.7.2 Descrição do Processo

Foram transferidos para a coluna 50mL de resina na forma cloreto e condicionada com HNO_3 na coluna até conversão total na forma nitrato.

A coluna foi carregada com os 180 mL de solução anteriormente indicada. Terminado o carregamento da coluna, é iniciada a sua lavagem com 200 mL de HNO_3 8M, com a finalidade de remover o tório e os elementos de terras raras intersticiais.

A eluição do tório foi realizada com HNO_3 diluído, obtido por simples percolação de água desionizada na coluna.

O ponto final de eluição foi detectado pela reação com ácido oxálico.

4.2.7.3 Resultados

Na tabela 23 pode-se observar a composição do nitrato de tório eluído do sistema comatográfico.

Tabela 23 – Composição (%) do nitrato de tório eluído
Técnica: Fluorescência de raios-X

Constituinte	Agente Redutor	
	Propanona	glicose
ThO ₂	97,70	95,90
CeO ₂	1,23	2,30
La ₂ O ₃	0,36	0,46
Pr ₆ O ₁₁	0,28	-
Nd ₂ O ₃	0,25	0,73
SiO ₂	0,10	0,07
Fe ₂ O ₃	0,03	0,16
Al ₂ O ₃	0,01	-
U ₃ O ₈	0,01	-

4.2.8 Separação Tório - Cério em Função do Tipo de Eluente

Nos ensaios para separação de tório dos elementos das terras raras por cromatografia de troca iônica, no sistema resina aniônica – HNO₃ 8M, foi observado que os elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio estavam sendo parcialmente retidos com o tório. Basta examinar a tabela 23.

Visando estudar um procedimento de separação destes elementos durante a desorção dos mesmos foram realizados experimentos utilizando água e também ácido nítrico de diversas concentrações como eluentes. Estudou-se inicialmente a mistura tório – cério.

4.2.8.1 Saturação da Resina com Tório e Cério

Percolaram-se 180mL de solução de composição $30,5\text{g L}^{-1}$ em ThO_2 e HNO_3 8M numa coluna contendo 50mL de resina na forma nitrato condicionada como já descrito. Após a carga a coluna foi lavada com 200 mL de HNO_3 8M.

A eluição do tório foi realizada com a) água desionizada, b) HNO_3 0,1M e c) HNO_3 0,3M para cada ciclo, usando-se a mesma resina. Foram recolhidas frações de 5 em 5 mL para a construção da curva de eluição.

Seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima para solução de nitrato de cério(III) com composição de $16,7\text{g L}^{-1}$ em CeO_2 . A eluição do cério(III) foi realizada com água desionizada; HNO_3 0,1M; 0,3M e 1,0M.

4.2.8.2 Resultados e Discussão sobre a Eluição do Tório e do Cério

O tório eluído nos diversos experimentos foi analisado por gravimetria após precipitação dos oxalatos e calcinação a óxidos.

Fez-se para o cério o mesmo tipo de determinação gravimétrica.

Os resultados para os experimentos com tório estão na tabela 24 e para o cério na tabela 25.

Na figura 7 estão as curvas de eluição para o nitrato de tório com os eluentes: água, HNO_3 0,1M e HNO_3 0,3M.

Na figura 8 estão as curvas de eluição para o nitrato de Ce(III) com os eluentes: água, HNO_3 0,1M, HNO_3 0,3M e HNO_3 1,0M.

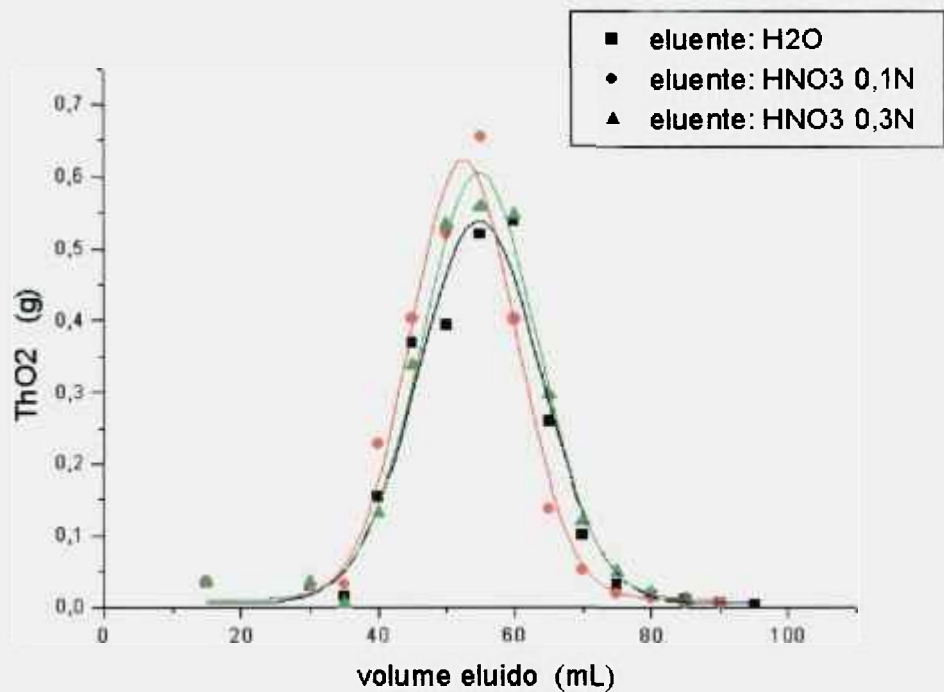


Figura 7 - Curva de eluição do nitrato de tório com água destilada, HNO₃ 0,1M e HNO₃ 0,3M. Coluna: 50mL de resina aniônica forte

Tabela 24 – Distribuição do óxido de tório nas frações eluídas

VOLUME DE ELUENTE mL	ELUENTE		
	ÁGUA	HNO ₃ 0,1M	HNO ₃ 0,3M
	ThO ₂ g	ThO ₂ g	ThO ₂ g
15	0,0324	0,0349	0,0347
30	0,0282	0,0301	0,0347
35	0,0147	0,0313	0,0050
40	0,1543	0,2274	0,1308
45	0,3683	0,4024	0,3361
50	0,3925	0,5216	0,5329
55	0,5193	0,6537	0,5575
60	0,5371	0,4008	0,5464
65	0,2593	0,1355	0,2970
70	0,1004	0,0518	0,1201
75	0,0320	0,0172	0,0500
80	0,0170	0,0106	0,0200
85	0,0101	0,0049	0,0100
90	0,0045	0,0043	0,0000
95	0,0019	0,0000	
100	0,0000		

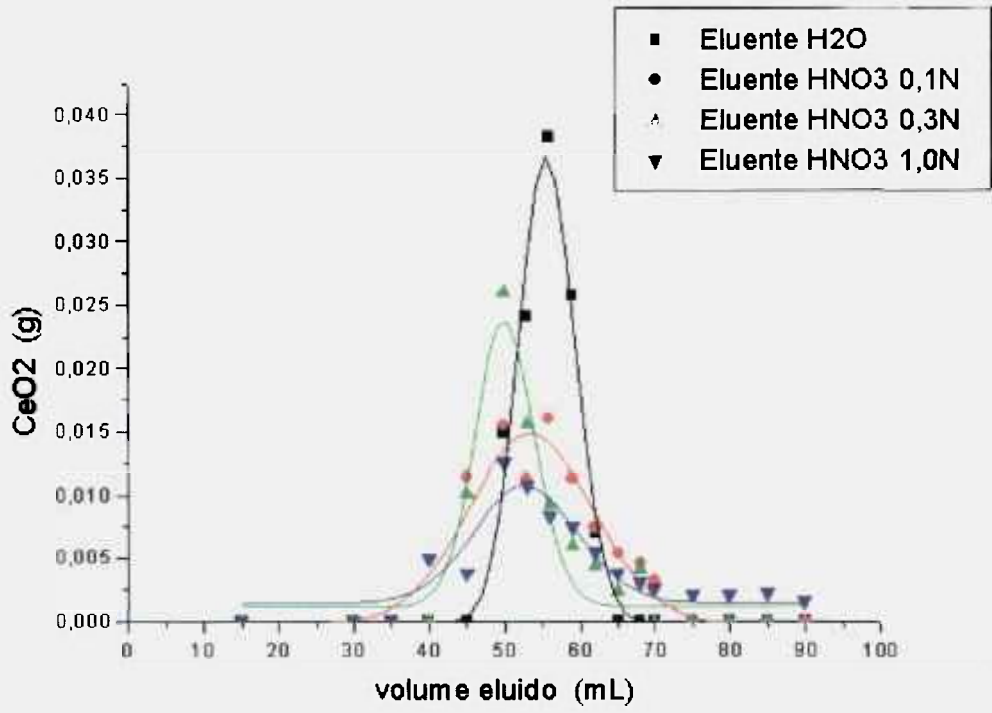


Figura 8 – Curva de eluição do nitrato de cério(III) com água destilada, HNO₃ 0,1M; 0,3M e 1,0M. Coluna 50 mL de resina aniônica forte

Tabela 25 – Distribuição do óxido de cério nas frações eluídas

VOLUME DE ELUENTE mL	ELUENTE			
	ÁGUA	HNO ₃ 0,1M	HNO ₃ 0,3M	HNO ₃ 1,0M
	CeO ₂ g	CeO ₂ g	CeO ₂ g	CeO ₂ g
15	-	-	-	0,0123
30	-	-	-	0,0126
35	-	-	-	-
40	0	-	0	0,0049
45	0,0148	0,0114	0,0101	0,0037
50	0,3925	0,0113	0,0259	0,0125
53	0,0240	0,0154	0,0155	0,0107
56	0,0382	0,0159	0,0092	0,0083
59	0,0257	0,0113	0,0060	0,0074
62	0,0069	0,0074	0,0043	0,0054
65	0,0000	0,0053	0,0023	0,0037
68		0,0046	0,0041	-
70		0,0031	0,0000	0,0052
75		0,0000		0,0048
80				0,0015
85				0,0023
90				0,0021

Para o tório (Fig.7) as curvas de eluição apresentam apenas pequena variação para os três eluentes, quer no aspecto quer no volume total de eluição.

Já para o cério (Fig. 8) pode-se observar que a água (significando HNO_3 diluído) é o melhor eluente.

Vê-se claramente que os picos de eluição do tório e do cério estão muito próximos, não permitindo uma separação cromatográfica dos dois elementos com os eluentes e condições estudadas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS FINAIS

O hidróxido de tório obtido por precipitação fracionada apresenta em média 3,9% em RE_2O_3 (experimento 5 – tabela 12), necessitando ainda ser submetido à dissolução com ácido nítrico para obtenção de nitrato de tório.

Nos experimentos exploratórios foram necessários 70mL de HNO_3 7M para dissolução de 100g de hidróxido de tório com 30,1% em ThO_2 , 3,9% em RE_2O_3 e 55,5% de umidade. Nestas condições obtêm-se aproximadamente 140mL de nitrato de tório com $215,0\text{ g L}^{-1}$ em ThO_2 , $27,85\text{ g L}^{-1}$ em RE_2O_3 . O tempo total para obtenção de 140mL nitrato de tório é de aproximadamente 6 horas.(etapas: a) dissolução do concentrado de tório bruto = 60min, b) precipitação seletiva = 120 min., filtração= 30 min., c) dissolução do $Th(OH)_4$ = 120min.) . Lembrar que o $Th(OH)_4$ (como todos os hidróxidos) é um material de difícil filtração.

Nos ensaios realizados em escala piloto para filtrar 40kg de $Th(OH)_4$ em um filtro estático a vácuo foram necessários aproximadamente 4 horas (altura da torta 5cm e vácuo de 400mmHg). Isso sem contar com as lavagens efetuadas na torta de $Th(OH)_4$, cuja finalidade é remover terras raras intersticiais. Cada lavagem com 15 litros de nitrato de sódio 0,05M leva 60 minutos para filtrar. Na torta são efetuadas 3 lavagens com 15 litros cada.

Portanto são necessários mais 3 horas para lavagens da torta. O tempo total para filtração e lavagens da torta de $\text{Th}(\text{OH})_4$ é de aproximadamente 7 horas. Esta etapa de filtração do $\text{Th}(\text{OH})_4$ obtido por precipitação fracionada se constitui em uma desvantagem para o processo. A etapa de filtração precisa ser mais rápida.

Como sugestão poderia ser utilizado um filtro rotativo a vácuo ou um filtro - prensa. O filtro rotativo a vácuo seria o ideal. O operador passaria menos tempo exposto ao material radioativo. Já o filtro - prensa, assim como o filtro estático, precisa ser descarregado manualmente e portanto o operador passaria mais tempo em contato com o material radioativo.

Por cromatografia de troca iônica obtêm-se 100mL de nitrato de tório com $20,5\text{g L}^{-1}$ em ThO_2 e $0,44\text{g L}^{-1}$ em RE_2O_3 (dados obtidos no experimento realizado com agente redutor glicose – tabela 23). O tempo total para obtenção de 100mL de nitrato de tório foi de aproximadamente 10 horas (etapas: a) Dissolução do HTBR = 60 min., filtração = 90 min., b) condicionamento da resina com 300 mL de HNO_3 8M = 150min, c) carregamento com 180mL solução de carga = 90 min, d) lavagem com 200 mL de HNO_3 8M = 100min, e) eluição com 100 mL de água = 50 min) .

A tecnologia de separação de tório dos elementos das terras raras por cromatografia troca iônica permite a recuperação de 90% do ácido nítrico por destilação do efluente. O tório residual e os elementos das terras raras são precipitados na forma de carbonato. Nos experimentos exploratórios de destilação do efluente determinou-se que a 140°C 90% do ácido nítrico são recuperados.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que é possível a separação de tório da maioria das terras raras, pelas duas técnicas aqui descritas.

Contudo, no processo de troca iônica, os elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio tendem a acompanhar o tório, contribuindo

com uma pequena contaminação. O nitrato de tório obtido tem grau de pureza adequada para uso em camisas incandescentes para iluminação a gás.

O IPEN há anos é o fornecedor de nitrato de tório para fabricação de camisas para lampião no país. Para esta finalidade a solução de nitrato de tório recebe a adição de aproximadamente 1% de sais de terras raras. Portanto, traços destes elementos encontrados no produto proveniente do tratamento por resinas aniônicas como descrito neste trabalho é perfeitamente aceitável.

Embora a retenção de tório pela resina seja baixa, da ordem de $40 - 47 \text{gTh L}^{-1}$ de resina úmida, a operação é simples e relativamente rápida. O eluído contém em média 24g L^{-1} em tório. O processo permite a recuperação de ácido nítrico (destilação) para ser reciclado e se completa pelo aproveitamento das terras raras.

Encontram-se na literatura vários trabalhos cobrindo a separação tório/terras raras. Porém, a grande maioria faz esta separação em quantidades traços ou microquantidades dos elementos, usando soluções puras dos mesmos. Neste trabalho o interesse, como demonstrado, é a separação de macroquantidades tanto de tório como das terras raras, em um concentrado industrial proveniente do processamento da monazita em São Paulo.

Na figura 9 é apresentado o esquema do processamento químico do concentrado de tório bruto para separação de tório dos elementos de terras raras por precipitação fracionada e cromatografia de troca iônica.

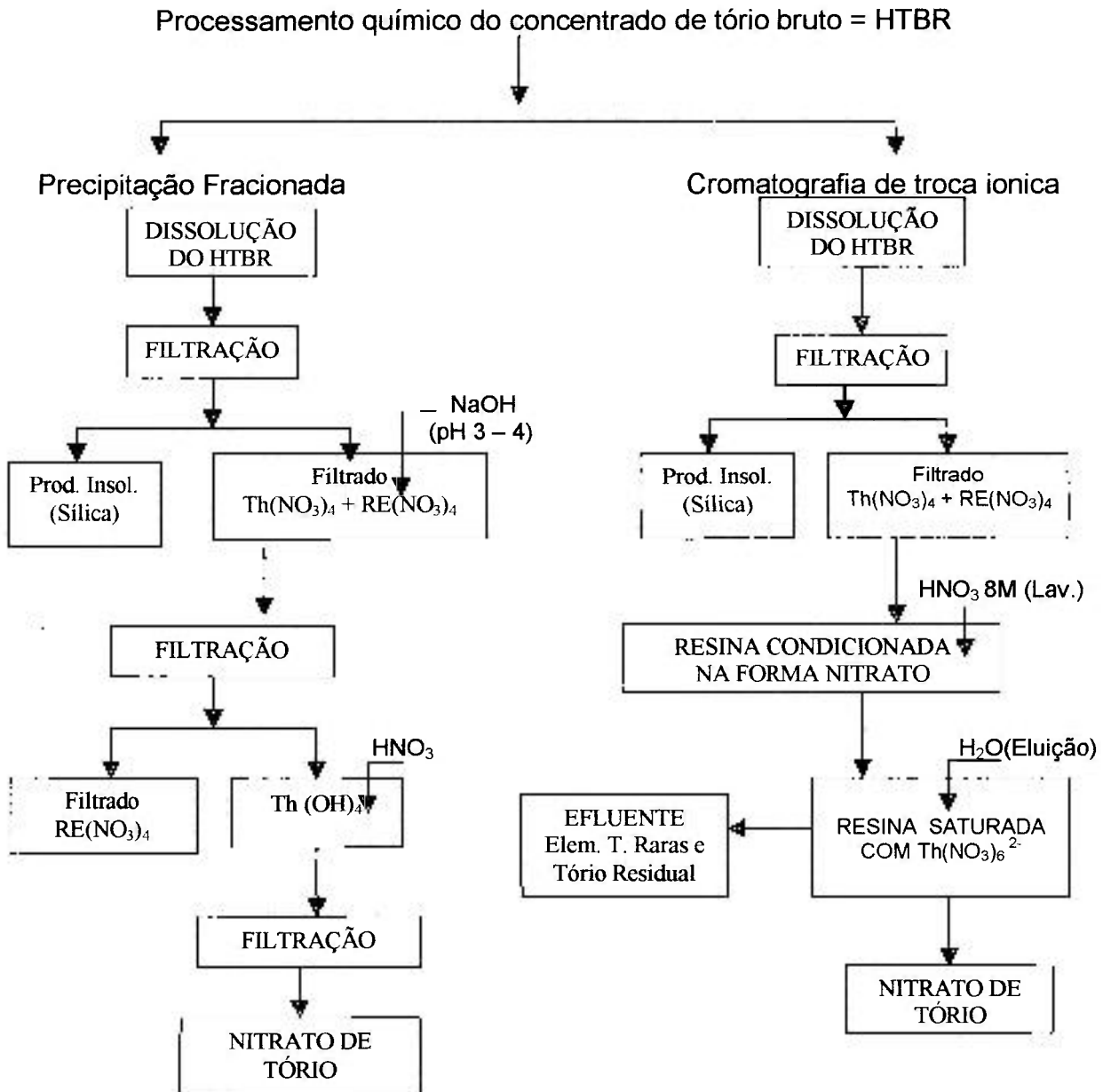


Figura 9 - Esquema do processamento químico do concentrado de tório bruto para sua separação dos elementos das terras raras por precipitação fracionada e cromatografia de troca iônica.

Em resumo, a dissolução de tório e terras raras no concentrado HTBR é a mesma para os dois processos estudados nesta dissertação. Vários fatores determinaram a escolha do processo alternativo.

Os resultados aqui alcançados permitem concluir que o nitrato de tório obtido por troca aniônica é mais puro e poderá ser aplicado na manufatura das camisas incandescentes após o ajuste da concentração por evaporação do eluído.

Uma desvantagem deste procedimento seria o desgaste da resina pela ação de ácido nítrico, conforme apontado pela literatura. Contudo, a mesma resina foi usada neste trabalho em vários ciclos, sem se notar qualquer decomposição. Para isso o procedimento deveria ser repetido um número maior de vezes.

Embora caro, o ácido nítrico pode ser quase que totalmente recuperado, voltando ao ciclo, o que aliviaria o custo da produção do nitrato de tório permitindo ainda a recuperação das terras raras mais facilmente do que no processo de precipitação fracionada.

• **Plano de Trabalho Futuro**

- Determinar os parâmetros operacionais de recuperação do HNO_3 por destilação, dos efluentes e lavagens gerados no processo de separação de tório dos elementos das terras por cromatografia de troca iônica
- Determinar os parâmetros de precipitação dos elementos das terras raras na forma de carbonato
- Elaborar o projeto conceitual para uma instalação de separação de tório dos elementos das terras por cromatografia de troca iônica

APÊNDICE 1

DETECÇÃO E ANÁLISE DE TÓRIO E DOS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS

INTRODUÇÃO

Em todas as operações de fracionamento é necessário empregar algum método para indicar a eficiência da separação. Quando um teste químico direto não é eficaz empregam-se métodos os quais dependem das propriedades físicas das substâncias sob investigação. Assim, por exemplo, na purificação de uma substância por cristalização fracionada, o ponto de fusão de diferentes grupos de cristais serve para indicar sua pureza.

No caso dos elementos de terras raras, exceto em poucos exemplos, particularmente para verificar a ausência de um dado constituinte, testes químicos seguros não podem ser feitos para indicar o progresso ou a eficiência do fracionamento. Isso ocorre porque os elementos das terras raras apresentam propriedades químicas muito semelhantes e, portanto, interferências interelementares são comuns. Exceção é o elemento cério.

Conseqüentemente, grande parte dos métodos para detecção precisa e segura destes elementos está baseada nas suas propriedades físicas envolvendo técnicas instrumentais ópticas, nucleares ou eletrométricas (caso do európio, determinado por voltametria) ^[50].

A determinação de tório na presença de outros elementos é trabalhosa e demorada. Na maioria dos métodos propostos é necessário uma separação preliminar, pois existem poucos métodos diretos^[51].

Do grupo das terras raras, o cério é o elemento que apresenta propriedades químicas muito semelhantes às do tório. Portanto, se constitui em um interferente indesejável. A principal diferença é observada no número de valência. O cério exibe tri - e tetravalências enquanto que o tório é invariavelmente tetravalente^[51].

• **Determinação de Elementos de Terras Raras em Matriz de Tório**

Métodos por via úmida como gravimetria e titulação complexométrica são utilizados para determinação de terras raras totais ou isoladas. Nestes a presença de tório se constitui em um interferente indesejável.

Na titulação complexométrica a presença de tório dificulta a visualização do ponto de equivalência. Já nos métodos gravimétricos o tório acompanha os elementos das terras raras. Desta forma é necessário fazer uma separação prévia de tório dos elementos das terras raras.

Para medidas de elementos das terras raras em nível de traços, geralmente utilizam-se os métodos de análise por ativação com nêutrons ou a diluição isotópica por espectrometria de massa. Ambas as técnicas apresentam como vantagens grande precisão e exatidão, porém são demoradas e de

custo elevado já que envolvem a utilização de um reator nuclear ou espectrômetro de massa.

Métodos físicos e físico-químicos, os quais podem ser rapidamente e universalmente aplicados, têm recebido grande interesse. Exemplos são a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e espectrometria de emissão atômica de plasma de argônio induzido (ICP-AES). Tais métodos fornecem um alto grau de sensibilidade na determinação de traços de material.

Na tabela 26 são apresentadas as principais técnicas instrumentais utilizadas para o controle analítico dos elementos das terras raras e os respectivos elementos detectados ^[52].

Tabela 26 - Técnicas instrumentais utilizadas para o controle analítico dos lantanídeos

TÉCNICA	ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Espectroscopia de absorção atômica	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Espectrofotometria			x	x	x	x						x			
Espectrofotometria UV			x												
Espectrografia	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Polarografia								x							
Voltametria								x							x
Espectroscopia com plasma (ICP)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Espectrofluorimetria							x	x	x	x				x	
Iodometria			x												
Análise por ativação neutrônica		x	x		x	x	x	x	x						x
Fluorescência de raios-X	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Espectrometria de massa atômica	x	x						x	x						
HPLC		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Para o controle analítico dos elementos das terras raras em matriz de tório, neste trabalho, foram utilizados os métodos seguintes: ativação com nêutrons, fluorescência de raios – X e cromatografia líquida de alta eficiência.

Os princípios básicos desses métodos, suas vantagens e aplicações são apresentados a seguir.

▪ **Análise por Ativação com Nêutrons**

A análise por ativação com nêutrons é um dos métodos mais utilizados na determinação de elementos em baixas concentrações nos mais diversos tipos de amostras. Apresentam como característica exatidão, reprodutibilidade e alta sensibilidade, pois a maioria dos elementos pode ser determinada na faixa de partes por milhão (ppm) e muitos na faixa de partes por bilhão (ppb) ^[53, 54].

Basicamente, a técnica consiste na formação de radionuclídeos dos elementos na amostra quando esta é submetida a um bombardeamento com nêutrons. A reação mais comumente utilizada é do tipo (n, γ) . A partir das reações nucleares originam-se isótopos radioativos dos elementos presentes, os quais emitem radiação gama com energia e meia - vida características permitindo a análise qualitativa e quantitativa dos diferentes elementos^[53].

As análises qualitativas são realizadas a partir da identificação das energias da radiação gama.

Já as determinações são realizadas pela razão da área do pico do espectro de radiação gama entre a amostra e o padrão, visto que a concentração de um elemento é diretamente proporcional à área do pico associado com determinado isótopo do elemento. Para isso amostra e padrão devem ser irradiados simultaneamente.

Para discriminação e medida da intensidade das radiações gama são utilizados detectores de estado sólido de Ge hiperpuro, ou Ge-Li acoplados a um analisador multicanal. A resolução de energia de modernos detectores é tal

que análises para os elementos das terras raras numa grande variedade de matrizes e em baixos níveis de concentração permitem a detecção em quantidades pequenas de amostra, sem qualquer tratamento químico. Assim, esse método é denominado Análise por Ativação Neutrônica Instrumental [55].

Algumas vezes a matriz tem uma composição que pode apresentar interferências significativas no espectro gama de terras – raras, por picos de alguns outros elementos. Nesses casos, a separação química dos elementos é necessária, geralmente após a irradiação. Esta técnica é denominada análise por Ativação Neutrônica Radioquímica [56].

O praseodímio é raramente determinado porque o ^{142m}Pr não emite raios gama enquanto que os raios gama do ^{142}Pr são de baixa intensidade. O érbio é algumas vezes determinado, mas há dificuldades, principalmente devido a sua meia-vida de 7,52 horas. Em geral para análises de rotina, são medidos seis ou sete elementos do grupo das terras raras [56].

- **Espectrometria de Fluorescência de Raios – X**

A espectrometria de fluorescência de raios – X é uma técnica rápida, precisa e não apresenta dificuldades na preparação das amostras. Trata-se de uma técnica não destrutiva podendo utilizar amostras sólidas ou líquidas. Esta técnica pode ser aplicada na determinação em nível de traços e também em macroquantidades. Apresenta limite de detecção na faixa de 100 ppm.

Por esta técnica pode-se obter importantes informações qualitativas sobre a constituição de uma mistura de terras raras, como também para uma simples avaliação de pureza de um óxido qualquer de terras raras. Portanto, trata-se de uma técnica muito útil em uma indústria de produção de compostos de terras raras [56].

A técnica de fluorescência de raios -X baseia-se na interação de raios -X policromáticos (radiação - X primária) com elétrons das camadas mais internas do átomo. Os átomos excitados, ao retornarem ao estado fundamental, emitem fótons característicos (radiação - X secundária). Esses fótons são emitidos quando um elétron de uma camada mais externa ocupa o lugar vazio deixado pelo elétron expulso.

Os fótons emitidos (radiação fluorescente) passam por um colimador e incidem sobre um cristal analisador, onde sofrem dispersão por difração. O cristal reflete somente os raios - X de comprimento de onda λ que forma um ângulo de incidência θ (ângulo de difração) entre o feixe e o plano, que satisfaz a lei de Bragg ^[57].

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde n é a ordem de reflexão ($n = 1, 2, 3 \dots$) e d representa o espaço interplanar da rede do cristal.

A radiação refletida pelo cristal é detectada pelo detector posicionado no ângulo 2θ (ângulo de Bragg) do feixe incidente no cristal. Essa radiação é, então, transformada em sinais que são medidos por analisador de pulsos. As intensidades são registradas numericamente ou graficamente.

Cada elemento possui um espectro de raios - X fluorescentes, constituído de poucas linhas formadas por radiações características emitidas pela amostra e mais a radiação de fundo ^[57].

As radiações características ocorrem da transferência de energia envolvida no rearranjo dos elétrons orbitais do elemento alvo, cujos comprimentos de onda λ variam com o número atômico Z do elemento, de acordo com a lei de Moseley.

• Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é uma técnica que vem sendo associada às técnicas instrumentais de determinação, como um tratamento prévio da amostra de terras raras, separando-as, visando minimizar a interferência espectral ^[56].

Esta técnica apresenta como vantagens alta sensibilidade e rapidez. É possível separar e quantificar as 14 terras raras em menos de uma hora ^[58]. A partir de uma pequena quantidade de amostra injetada pode-se realizar uma análise multielementar.

Vários agentes complexantes podem ser utilizados como eluentes para separação de lantanídeos por troca iônica. Dentre eles, o ácido láctico e o ácido alfa-hidroxisobutírico são considerados os melhores ^[58].

Moraes e colaboradores ^[59] desenvolveram um método de determinação dos elementos das terras raras por HPLC utilizando o ácido alfa-hidroxisobutírico como agente complexante. Em menos de 20 minutos foram separados os elementos Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb.

Nesta dissertação, para determinação dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio em matriz de tório, foi utilizado um cromatógrafo (SHIMADZU modelo CTO-10A) equipado com uma coluna de fase reversa modelo Shim-pack CLC-ODS (M) com 4,6 mm x 25cm e diâmetro de partícula de 5µm, pós coluna modelo Shim-pack G.ODS com 4,0mm x 1cm e com detetor – lâmpada ultravioleta.

Como agente eluente foi utilizada mistura de ácido láctico – lauril sulfonato de sódio. Posteriormente, os elementos das terras raras foram detectados com um detetor ultravioleta após complexação com arsenazo III.

Esta metodologia foi desenvolvida por Pedreira^[60] no Laboratório de Caracterização Isotópica do IPEN/CNEN-SP.

Na figura 10 é apresentado o cromatograma de mistura de lantanídeos em meio HNO_3 0,07M. A partir desse cromatograma pode-se observar que em menos de 12 minutos são eluídos os elementos La, Ce, Pr e Nd.

Na figura 11 é apresentado o cromatograma do nitrato de tório eluído do sistema cromatográfico resina aniônica – HNO_3 8M.

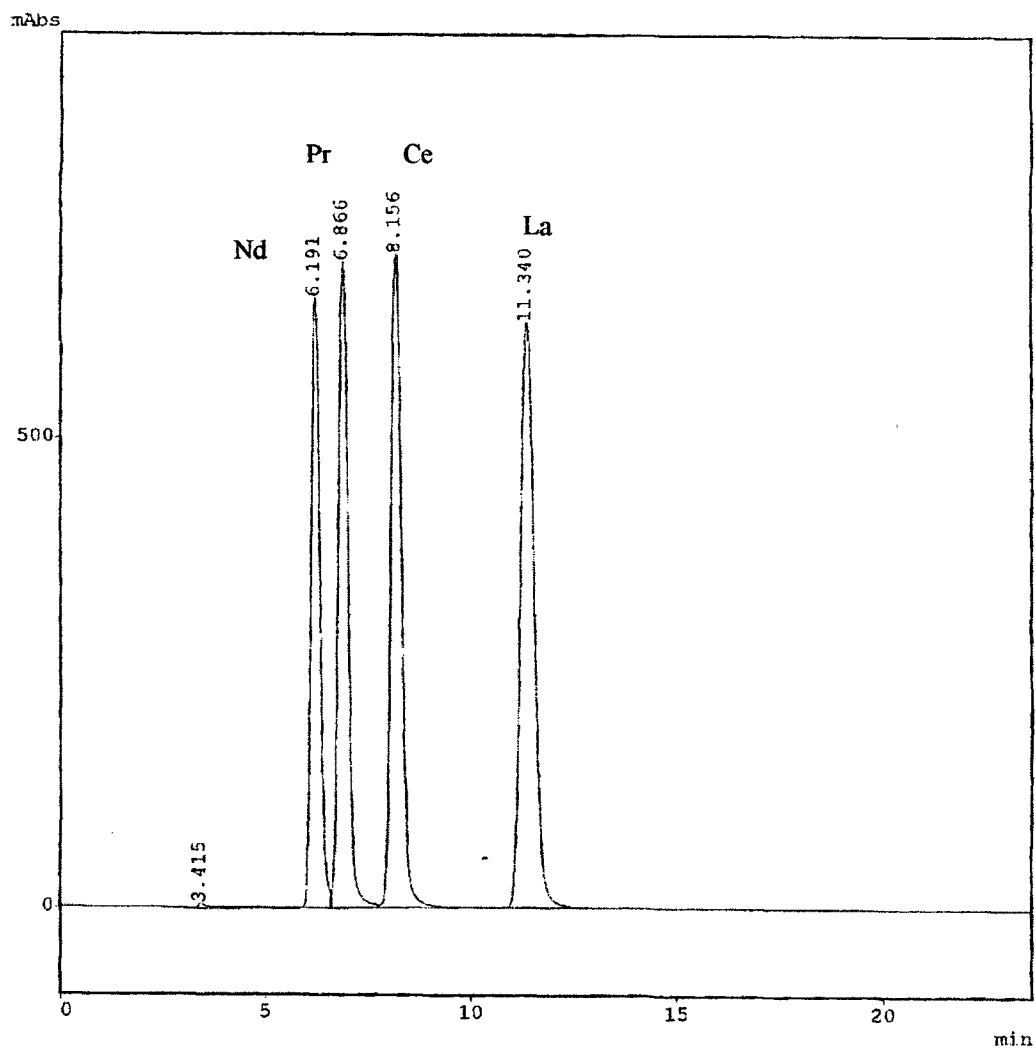


Figura 10 – Cromatograma de mistura de lantanídeos em meio HNO_3 0,07M
Eluente: Mistura ácido láctico – lauril sulfonato de sódio
Detector Ultravioleta : Elementos complexados com arsenazolll

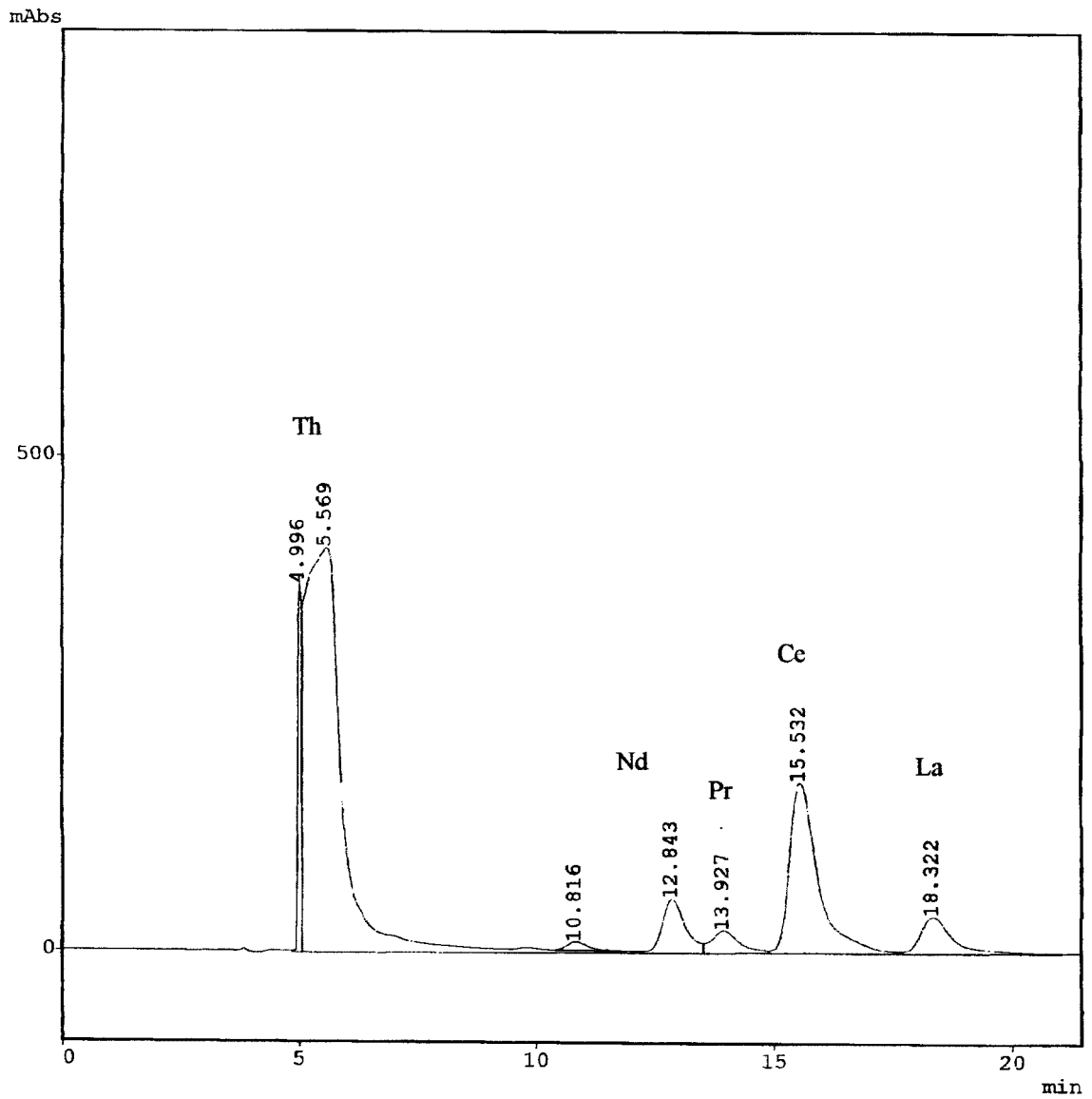


Figura 11 – Cromatograma do nitrato de tório eluído do sistema cromatográfico resina aniônica – HNO_3 8M
Eluente: Mistura ácido láctico – lauril sulfonato de sódio
Detector Ultravioleta : Elementos complexados com arsenazolIII

• Determinação de Tório

O tório isolado pode ser determinado por gravimetria ou volumetria. Os métodos gravimétricos são geralmente recomendados quando alta exatidão é requerida.

Em análises rotineiras é mais rápido e conveniente a utilização de métodos volumétricos.

A determinação de tório em pequenas quantidades pode ser realizada por métodos instrumentais tais como: polarografia, espectrofotometria, colorimetria, voltametria, fluorimetria, espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e ativação com nêutrons.

A determinação gravimétrica de tório é feita na forma de ThO_2 . O tório na forma de hidróxido, peróxido, nitrato, cloreto, perclorato e oxalato são os compostos preferidos para serem calcinados a óxido. Sendo o oxalato o mais recomendado ^[51].

A precipitação de tório com ácido oxálico a partir de soluções nítricas ou clorídricas em pH igual a 1 permite a sua separação dos elementos Ca, Sr, Ba, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb e Bi. Em excesso de ácido oxálico os íons de Zr, UO_2^{2+} e Fe são complexados e permanecem em solução ^[51].

Muitos métodos para determinação volumétrica de tório são descritos nos quais uma variedade de reagentes colorimétricos é empregada para a detecção do ponto de equivalência. Dentre eles a titulação complexométrica com solução de sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é o mais empregado.

O tório forma um complexo solúvel muito estável com EDTA em meio ácido o qual deve ser titulado em pH na faixa de 1,5 a 3,5 a fim de evitar a

interferência dos metais alcalinos e outros elementos que formam complexos estáveis com EDTA em pH elevados [7]. A presença do íon sulfato deve ser evitada.

O tório forma muitos complexos coloridos porém a maioria não é suficientemente sensível ou seletiva e somente poucos compostos podem ser utilizados em determinações colorimétricas.

Um dos reagentes mais utilizados na determinação de microquantidades de tório em soluções aquosas e orgânicas é o *toron* [ácido 2-(2 hidróxi-3,6 disulfo-1 naftalazo) benzeno arsônico]. O composto de tório com *toron* é altamente sensível permitindo a determinação de tório em presença dos elementos das terras raras.

As soluções de *toron* em água ou ácido diluído apresentam coloração alaranjada. Na presença de pequenas quantidades de tório as soluções apresentam coloração vermelha. Já em grandes quantidades ocorre a formação de um precipitado vermelho. Este teste é específico para tório em meio ácido nítrico ou clorídrico. Em soluções de acetato os elementos das terras raras também produzem precipitados vermelhos. Os elementos Ti e Zr se constituem em interferentes e portanto devem ser separados do Th. O íon Fe(III) também é um interferente e portanto deve ser reduzido a Fe(II).

O complexo tório - *toron* permanece estável por várias horas sendo muito utilizado nas determinações de tório por espectrofotometria com leitura da absorvância em comprimento de onda = $\lambda = 545 \text{ nm}$.

Outro reagente muito utilizado é o arsenazo [ácido 2(8 hidróxi-3,6 disulfo-1 naftalazo) benzeno arsônico] o qual forma com o tório complexos de coloração violeta. O arsenazo é mais sensível porém é menos seletivo que o *toron*. Os elementos das terras raras, U(IV), Cu(II), Al(III), ZrO^{2+} , Ga(III), In(III), Pd(II), Fe(III) são interferentes.

O arsenazo também é utilizado em determinações espectrofotométricas de tório. O complexo de coloração violeta apresenta um máximo de absorção em comprimento de onda $\lambda = 546 \text{ nm}$.

Outros reagentes como alizarina S, morina, quercetina, 8 hidroxiquinolina, vermelho carmin também são utilizados na determinação de tório por métodos colorimétricos, fluorimétricos e espectrofotométricos.

As determinações do teor de tório, neste trabalho, foram realizadas por fluorescência de raios – X, titulação complexométrica com EDTA e gravimetria.

• Reações Qualitativas dos Íons de Tório

Em soluções aquosas os íons de tório exibem a valência 4+ e por serem incolores existem poucas reações coloridas desses íons ^[61].

O tório pode ser precipitado como hidróxido a partir de soluções de nitrato, cloreto, sulfato, perclorato, acetato, brometo e iodeto diretamente por adição de íons hidroxila, ou indiretamente por íons hidroxila formados em soluções como resultado da hidrólise de tiosulfatos, nitritos, azida, uréia e hexametilenotetramina. Na tabela 27 são apresentados alguns testes de Th^{4+} ^[61–63]

Tabela 27 – Reações dos íons Th(IV) [61 – 63]

Reagente	Precipitado	Solúvel	Insolúvel	Observações
Hidróxidos alcalinos	Th(OH) ₄ branco	Ácidos minerais diluídos	Excesso de reagente	-
(NH ₄) ₂ S	Th(OH) ₄ branco	-	-	Precipita por hidrólise
Na ₂ CO ₃ ou (NH ₄) ₂ CO ₃	Th(CO ₃) ₄ branco	Excesso de reagente formando complexo [Th(CO ₃) ₅] ⁶⁻ Em ácidos	-	Este complexo não se destrói por ebulição (aparece uma turvação de carbonato básico que desaparece por resfriamento) e nem pela adição de NH ₄ OH
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Th(C ₂ O ₄) ₂ branco	Grande excesso de reagente formando o [Th{(COO) ₂ }] ₃ ²⁻	-	Reprecipita por ebulição com HCl. O ácido oxálico em meio ligeiramente ácido precipita totalmente Th(C ₂ O ₄) ₂ sem formação de complexo (semelhança com terras raras e diferença do zircônio)
H ₂ C ₂ O ₄	Th(C ₂ O ₄) ₂ branco	-	Excesso de reagente e HCl 0,5M	Distinção do Al e Be
KF	ThF ₄ Branco gelatinoso	-	Ácidos de concentração média	-
(K ₄ Fe(CN) ₆)	ThFe(CN) ₆ branco	-	Ácidos minerais diluídos	Solução neutra ou ligeiramente ácida
KIO ₃	Meio ácido Th(IO ₃) ₄ ·KIO ₃ ·18H ₂ O Branco	-	-	Reação muito sensível. Também Ce ⁴⁺ origina precipitado branco
K ₂ SO ₄	K ₄ [Th(SO ₄) ₄] branco	HCl diluído	Excesso de reagente	-
H ₂ O ₂	Th ₂ O ₇ ·4H ₂ O branco	Em ácidos	-	Solução neutra ou fracamente ácida. O composto não é um verdadeiro óxido, mas um composto associado de dióxido de tório e peróxido de hidrogênio ThO ₂ ·3H ₂ O ₂ ·H ₂ O
Na ₂ SO ₃	Th(OH) ₄ branco	Ácidos minerais	-	Precipitado por ebulição Distinção do cério
Ácido Sebácico	Th(C ₁₀ H ₁₆ O ₄) ₂ Branco volumoso	-	-	Diferença do cério
Ácido m-nitrobenzóico	Th(NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·COO) branco	-	-	Distinção do cério

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIMA, G. R. Indústria de terras raras no Brasil. In: **REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA**, 21, Junho 1, 1969, Porto Alegre. *Anais ...*Porto Alegre: SBPC, 1969.
2. ALEX, P.; SURI, A. K.; GUPTA, C. K. Processing of xenotime concentrate. *Hydrometallurgy*, v. 50, n. 3, p. 331–338, 1998.
3. BRIL, K. J.; KRUMHOLZ, P. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro*, São Paulo: 1965. (IEA – Pub-115).
4. IKUTA, A.; COSTA, E. C. *An optimization study of the precipitation of thorium oxalate*. São Paulo: 1969. (IEA –Pub-183).
5. 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) - Escola Politécnica, USP, 1976. (IEA- Pub-035).
6. FREITAS, A. A. *Relatório interno de produção*. São Paulo: Julho 2000. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares .
7. AHRLAND, S.; BAGNALL, K. W.; BROWN, R.; 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.
8. CUTHBERT, F. L. *Thorium production Technology*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1958.

9. LUNG, M.; GREMM, O. Perspectives of the thorium fuel cycle. *Nucl. Eng. Des.*, v. 180, n.2, p.133-146, 1998.
10. GENTILE, E. F. Metais radioativos: tório e urânio. In: **PROJETO DIAGNOSTICO**. [S.L.]: ABM, Abril, 1996.
11. YUNXIANG, N; HUGHES, J. M.; MARIANO, A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am.*, v. 80, n. 1/2, p. 21-26, 1995.
12. ZHU, X. K.; O'NIONS, R. K. Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 137, n. 4, p. 351-363, 1999.
13. PIGFORD, T. H. Thorium fuel cycles compared to uranium fuel cycles. *J. Physique IV*, v. 8, n. 16, p. 73-89, 1999.
14. ZINNER, L. B. Produção e aplicações das terras raras. Um campo pouco explorado no Brasil. In: **SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP SOBRE QUÍMICA DAS TERRAS RARAS**, 6, . v. 36 –I, 1981, São Paulo. *Anais ...* São Paulo: ACIESP, 1982 p. 110-150.
15. BACHER, P. C. Rubia's hybrid plant concept: a preliminary technical and economic analysis. *Nucl. Eng. Des.*, v. 187, n. 2, p.185-196, 1999.
16. FURUKAWA, k.; MITACHI, K.; KATO, Y.; LECOCQ, A. Global nuclear energy system. In: **INDO-JAPAN SEMINAR ON THORIUM UTILIZATION, Proceedings ...** Dec. 10-13, 1990, Índia.
17. LIEBEN, F. Carl Auer Von Welsbach. *J. Chem. Educ.*, v. 35, n.5, p.230–233, 1958.
18. NASTASI, M. J. A extração com solventes e sua aplicação a química dos produtos de fissão. Notas de aula da pós – graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 1996.

19. CASSIOTTI FILHO, W. Comunicação Pessoal.
20. ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
21. GOMIERO, I. A. ; RIBEIRO, J. S.; SCASSIOTTI FILHO, W. Recuperação de urânio e tório de um sub-produto do processamento industrial da monazita. In: **CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR**, 5, v. 1, **Anais ...** Rio de Janeiro: 1994, p. 363.
22. SPENCER, J. F. **The metals of the rare earths.**, London: Longmans, 1919.
23. CLARKE, In: Cuthbert, F. L. **Thorium production technology**. Reading, Mass.: Addison – Wesley, 1958. p. 23.
24. BRIL, K.J.; CAMARGO, U. N. Estudo da filtrabilidade do produto da dissolução de hidróxido de tório bruto em ácido nítrico. II. São Paulo: **Laboratório de Pesquisas da Orquima S/A**, Dez., 1958.
25. BRANDÃO FILHO, D.; HESPANHOL, E. C. B.; SHIGUEAKI, B.; MIRANDA, L. E. T.; ARAUJO, J. A. **Reaproveitamento do tório contido em resíduos provenientes da usina de purificação do tório**. São Paulo: 1992. (IPEN-Pub-375).
26. HAYDT, H. M. **Estado atual da tecnologia da produção de tório metálico**. São Paulo: 1963 (IEA-Pub- 63).
27. MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides** - chapter 44 of **Comprehensive Inorganic Chemistry**. Oxford: Pergamon Press, 1975.
28. KRAUS, K. A; NELSON, F. Anion – exchange studies. XI Lead(II) and bismuth(III) in chloride and nitrate solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 76, p. 5616-5920, 1954.

29. STRELOW, F. W. E.; RETHEMEYER, R.; BOTHMA, C. J. C. Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin. *Anal. Chem.*, v. 37, n. 1, p. 106-111, 1965.
30. ABRÃO, A. Operações de troca iônica. Publ. Inst. de Química da Universidade de São Paulo IQ/USP, 1972.
31. KRAUS, A. K.; MOORE, E. G. Anion exchange studies. V. Adsorption of Hydrochloric acid by a strong base anion exchanger. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 75, p. 1457-1460, 1953.
32. KRAUS, A. K.; MOORE, G. E.; NELSON, F. Anion exchange studies. XXI. Th(IV) in hydrochloric acid. Separation of thorium, protactinium and uranium. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 78, p. 2692-2695, 1956.
33. DANON, J. Adsorption of thorium by anion-exchange resins from nitric acid media. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 78, p. 5953-5954, 1956.
34. DANON, J. Separations of Thorium and rare - earth elements in nitric acid media by anion exchange. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 5, p. 237-239, 1958.
35. DANON, J. Determination of the stability constants of thorium nitrate complexes with anion - exchange resins. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 13, p. 112-118, 1960.
36. DAY Jr., A. R.; STOUGHTON, R. W. Chemistry of thorium in aqueous solutions. I. Some organic and inorganic complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 72, p. 5662-5666, 1950.
37. ZEBROSKI, E. L.; ALTER, H. W.; HEUMANN, F. K. Thorium complexes with chloride, fluoride, nitrate, phosphate and sulfate. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 5646-5650, 1951.
38. FRITZ, J. S.; GARRADA, B. B. Anion Exchange separations of thorium using nitric acid. *Anal. Chem.*, v. 34, n. 11, p. 1387-1389, 1962.

- 39.EDGE, R. A, A combined anion exchange – solvent extraction procedure for separating trace amounts of Eu, Gd, Dy, Sm, and Er from thorium tetrafluoride. *Anal. Chim. Acta*, v. 28, n. 3, p. 278-281, 1963.
- 40.MARCUS, Y.; NELSON, F. Anion – exchange studies. XXV. the rare earths in nitrate solutions. *J. Phys. Chem.*, v.63, n.1, p. 77-79, 1959.
- 41.CARSWELL, D. J. Separation of thorium and uranium nitrates by anion exchange. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.3, p. 384-387, 1957.
- 42.OELANDTS; DUYNCKAERTS, D. ; BRUNFELTS, O . Anion – exchange isolation of rare – earth elements from apatite minerals in methanol – nitric acid medium. *Anal. Chim. Acta* . v.73, p. 141-148, 1974.
- 43.JONES, E. A . *An improved ion exchange separation of rare – earth elements for spectrographic analysis*. National Institute for Metallurgy, Report 1956, 10th March, 1978.
- 44.KORKISCH, J.; TERA, F. Separation of Thorium by anion exchange. *Anal. Chem.*, v. 33, n. 9, p. 1264-1266, 1961.
- 45.KARGAONKAR, V. Fixation et separation des elements thorium et uranium par les resines echangeuses d'anions en milieu nitrate. CEA-R 3222 oct. 1967.
- 46.OLSZAK, M.; HUBICKI, Z. Studies of sorption and separation processes of rare earth element complexes on the anion – exchanger wolfatit SBW in the CH₃OH-HNO₃ system. *Hydrometallurgy*, v. 50, n. 3, p.261-268, 1998.
- 47.KUTUN, S. ; AKSELI, A . New elution agent, sodium trimetaphosphate, for the separation and determination of rare earths by anion – exchange chromatography. *J. Chromatogr. A*, v. 847, n. 1/2, p. 261-269, 1999.

48. DAHL, R.; AL-SHAWI, W. A. Determination of lanthanides in magnesium alloys by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*, v. 33, n. 1-2, p. 23-30, 1996.
49. MARHOL, M. *Ion exchangers in analytical chemistry, their properties and use in inorganic chemistry*. Amsterdam: El Sevier Scientific, 1982.
50. CARVALHO, F. M. S.; ABRÃO, A. Determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. **SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**, 4, [S.L.]: *Anais ...*, 1984, p.203.
51. RYABCHIKOV, D. I.; GOL'BRAIKH E. K. *Analytical chemistry of thorium*. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1963.
52. Abrão, A, *Cerâmica*, v. 34, p. 79, 1988.
53. DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron activation analysis*. London: Wiley-Interscience, 1972.
54. PINTA, M. Activation analysis. In: Pinta M. *Modern methods for trace element analysis*. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science, 1978. p. 351-402.
55. MORAES, N. M. P. *Aplicação e avaliação da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa na determinação de elementos de terras raras em material geológico*. São Paulo: 1988. Tese (Doutoramento) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
56. QUEIROZ, C. A S; Abrão, A. Alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação de terras raras. **SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP**, 14, 1990, São Paulo. *Anais ...* São Paulo: ACIESP, 1990. P. 157.
57. KUADA, T. A. *Determinação de elementos de terras raras por espectrofotometria de fluorescência de raios – X.* São Paulo: 1984. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

58. HWANG, J.; SHIH, J.; YEH, Y.; WU, S. Determination of Rare earths in monazite sand and rare-earth impurities in high purity rare earth oxides by high performance liquid chromatography. *Analyst*, v. 106, p. 869-873, 1981.
59. MORAES, N. M. P.; SHIHOMATSU, H. M.; ZINNER, L. B.; MIRANDA, P. High-performance liquid chromatography determination of rare earth elements in solutions from solvent extraction process, *J. of Alloys and Compd.*, v. 249, p. 133-135, 1997.
60. PEDREIRA FILHO, W. R. *Determinação de impurezas metálicas em óxidos de terras raras de alta pureza pela espectrometria de massa (setor magnético) com fonte de plasma induzida por argônio (HR-ICP-MS) e cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)*. São Paulo: 2000. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
61. FERNANDES, J. *Química analítica qualitativa*. São Paulo: Hemus, 1982.
62. VOGEL, A. *Química analítica qualitativa*. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
63. FEIGL, F. *Spot tests in inorganic analysis*. London: Elsevier, 1958.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA RECOMENDADA

- TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ROCHA R. C. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo: Edgar Blucher, 1999.