



**PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO NUCLEARMENTE
PURO**

K. J. BRIL e P. KRUMHOLZ

PUBLICAÇÃO IEA N.º

115

Dezembro — 1965



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Caixa Postal 11049 (Pinheiros)

CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"

SÃO PAULO — BRASIL

PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO NUCLEARMENTE PURO

K. J. Brill⁽¹⁾ e P. Krumholz⁽²⁾

Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA nº 115
Dezembro - 1965

-
- (1) K. J. Brill - Chefe da Divisão de Engenharia Química -
Instituto de Energia Atômica
- (2) P. Krumholz - Diretor, Laboratório de Pesquisas da
Orquima S.A.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Luiz Cintra do Prado

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof. Luiz Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof. Hélio Lourenço de Oliveira

Prof. Walter Borzani

Prof. Rui Ribeiro Franco

Prof. Theodoroto H.L. de Arruda Souto

} pela USP

} pela CNEN

PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO NUCLEARMENTE PURO

K. J. Bril e P. Krumholz

RESUMO

Os progressos recentes no tratamento de minérios de tório e nos processos de obtenção de óxido de tório nuclearmente puro, são discutidos com referência especial à experiência industrial e em escala pilôto realizada no Brasil.

O ataque alcalino da monazita, praticado em São Paulo desde 1948 em escala industrial, apresenta do ponto de vista da recuperação de tório, algumas vantagens sôbre os outros métodos de ataque. Os rendimentos são praticamente quantitativos e os fatôres de separação entre tório e terras raras, respectivamente tório e fosfato são da ordem de 100. O concentrado de tório resultante constitui um excelente ponto de partida para a purificação de tório por extração com solventes.

A purificação de tório por extração com tributilfosfato é discutida com ênfase especial sôbre os problemas de:

- a) extração de soluções não filtradas (suspensões);
- b) separação de tório das terras raras;
- c) separação de tório do urânio.

A formação de emulsões durante a extração de suspensões pode ser evitada pelo uso de carvão ativo como agente anti-emulsificante.

A separação de tório das terras raras apresenta alguns

aspectos imprevistos quando se usa colunas pulsadas para as operações de lavagem do extrato orgânico. Apesar de que os fatores de separação aumentam rapidamente com a concentração crescente de tório no solvente, as vantagens deste fenômeno estão mais que anuladas pelo aumento da altura de um estágio teórico numa coluna pulsada operada em regime de concentrações elevadas de tório na fase orgânica.

Separações muito eficientes entre tório e urânio podem ser realizadas por meio de precipitação extrativa de sulfato de tório. Fatores de separação da ordem de 20.000 podem ser obtidos num único estágio. O processo assegura uma recuperação simultânea de ácido nítrico.

A precipitação de sulfato de tório é seguida de uma transformação de sulfato em hidroxicarbonato, a partir da qual, por calcinação a 900 - 1000°C, obtém-se um óxido de tório de pureza elevada.

ABSTRACT

Recent developments in the processing of thorium bearing ores and in the production of nuclear grade thorium oxide are reviewed with special reference to industrial and pilot plant experience in Brazil.

The alkaline process for breaking up monazite, as practiced in Brazil since 1948 on an industrial scale, presents from the point of view of thorium recovery, considerable advantage over other methods. In particular, yields are practically quantitative, separation factors of thorium from rare earths and phosphate are of the order of 100, and thorium is obtained in a form very suitable for solvent extraction purification.

Solvent extraction purification of thorium is discussed with special emphasis on: a) slurry extraction, b) thorium

descontamination from rare earths and c) separation of thorium and uranium.

Emulsion formation in the extraction of unfiltered solutions is prevented by the use of active carbon as de-emulsifying agent.

Satisfactory descontamination of thorium from the rare earths, presents some peculiar problems if the scrubbing operation is performed in pulsed extraction columns. Whereas increasing thorium concentrations in the tributylphosphate solvent improves the thorium-rare earths single-stage separation factors, it severely reduces the rate of transfer of the minor constituents into the aqueous phase, resulting in high H.E.T.S. values.

Highly efficient thorium-uranium separation is obtained by using an extractive-precipitation of thorium sulfate. Thorium-uranium separation factors of up to 20.000 are obtained in a single-stage operation. A further advantage of the extractive precipitation procedure is the easy recovery of nitric acid.

After the transformation of thorium sulfate into a basic carbonate, a high purity thorium oxide is obtained by calcination.

SOMMAIRE

Les progrès récentes dans le traitement des minerais de thorium et dans la production d'oxyde de thorium nucléairement pur sont discutés, en relation avec l'expérience à l'échelle industrielle aussi bien que pilote, acquise au Brésil.

Du point de vue de la production de thorium, le procédé alcalin du traitement de la monazite, utilisé au Brésil à l'échelle industrielle déjà depuis 1948, offre un avantage considérable

en comparaison avec les autres techniques. En particulier, le rendement est pratiquement qua quantitatif, les facteurs de séparation du thorium des terres rares et du phosphate sont de l'ordre de 100, et le thorium est obtenu dans une forme bien appropriée pour une purification finale par extraction avec des solvants.

La purification du thorium par extraction avec des solvants est discutée tout particulièrement en relation avec les problèmes suivants: a) extraction des solutions non filtrées, b) décontamination du thorium des terres rares, c) séparation du thorium de l'úranium.

La formation des émulsions pendant l'extraction des solutions non filtrées, est éliminée par l'emploi du carbon actif comme agent desémulsifiant.

Une décontamination satisfaisante du thorium des terres rares présente un aspect particulier lorsque l'opération de lavage est faite dans des colonnes pulsées à plaques perforées. L'augmentation de la concentration du thorium dans le tributyl phosphate favorise les coefficients de séparation entre le thorium et les terres rares. Cependant cette augmentation de la concentration est accompagnée par une diminution de la vitesse de transport du constituant mineur, avec augmentation résultante de la hauteur du plateau théorique.

On obtient des séparations très nettes du thorium de l'úranium par l'extraction et précipitation simultanée du sulfate de thorium. On peut attendre des coefficients de séparation allant jusque'à 20.000 en une seule opération. Le procédé permet une récupération facile de l'acide nitrique.

Après transformation du sulfate de thorium en carbonate basique on obtient un oxyde de thorium, de très haute pureté, par calcination.

I. INTRODUÇÃO

As origens da indústria de tório ascendem ao início do século XX. A matéria prima foi constituída pela monazita e o produto final foi o nitrato de tório que serviu para confecção das camisas para iluminação a gás. Entre as duas guerras mundiais, este mercado de tório desapareceu progressivamente. A lenta renascença do mercado deste metal acha-se atualmente intrinsecamente ligada com o futuro desenvolvimento dos programas de produção de energia atômica, já que as aplicações não-nucleares de tório continuam sendo de pouca importância. A esperança de utilizar o tório em reatores de potência justifica o interesse crescente nos trabalhos sobre aperfeiçoamento da tecnologia deste metal. O objetivo do presente trabalho é de resumir os progressos realizados no tratamento de minérios de tório e na produção de óxido de tório nuclearmente puro, insistindo em primeiro lugar sobre a experiência industrial e piloto que já desde vários anos está sendo acumulada no Brasil.

II. RECURSOS MINERAIS

Recentemente, as reservas do mundo ocidental¹ em tório de baixo custo (5 - 10 US\$/lb de ThO₂) foram estimadas ao redor de 5 x 10⁵ toneladas de ThO₂ apenas (1). Prevê-se portanto que a fabricação futura de combustível nuclear vai depender essencialmente das disponibilidades dos minérios de baixo teor de tório (2). Uma bibliografia recente contém numerosas referências sobre a mineralogia, prospecção, exploração e reservas de tório (3). O número dos minérios que contém tório ultrapassa 100. Entre eles mais

1 - Kaplan e colaboradores (4) discutem os recursos minerais de tório na União Soviética (segundo Nucl. Sci. Abstr. 16 (1962), nº 20, 852.

ou menos 60 contém ao redor de 1% de ThO_2 . Apesar disso, além da monazita que é a fonte principal de tório, torianita e torita são os únicos comercialmente explorados. No que se refere à monazita (5), a capacidade de mineração atualmente instalada ultrapassa largamente o ritmo de consumo, e a tendência generalizada nos países produtores é de diminuir mais ainda a produção (6).

III. OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE TÓRIO

Em geral, a matéria prima para a fabricação de tório de pureza nuclear é constituída por um concentrado, mais ou menos rico em sais de tório. O processo francês partindo de um urano-torianita particularmente rico em tório constitui uma notável exceção (ver tabela I). Apesar disso, o desenvolvimento rápido da tecnologia de extração com solventes, nos permite entrever para um futuro não muito distante, a obtenção de tório muito puro, partindo até de minérios muito pobres (7).

A tabela I dá um resumo dos diferentes métodos de tratamento de minérios de tório, incluindo as tentativas muito recentes de recuperação de tório "barato" (até 500 US\$/lb - Th + U) partindo de minérios de muito baixo teor de tório e urânio.

Numerosos métodos de tratamento de monazita foram recentemente discutidos (5). As vantagens relativas destes métodos continuam sendo discutíveis. Na prática industrial usam-se métodos baseados sobre o ataque seja com ácido sulfúrico seja com soda cáustica. A análise do custo de produção (7-9) dá uma pequena vantagem aos processos que envolvem ataque sulfúrico. Esta comparação entretanto não dá o devido valor às terras raras e ao trifosfato de sódio. O ataque alcalino permite a realização de uma separação particularmente nítida entre fosfato, tório e terras raras. As terras raras, em particular, podem ser obtidas praticamente livres de ambos: tório e fosfato. O ataque alcalino merece por

tanto a nossa preferência desde que se considere a possibilidade de purificação futura de tório e/ou de separação do grupo das terras raras em seus elementos individuais.

O processo brasileiro

O tratamento químico da monazita foi iniciado no Brasil em 1948. A capacidade de produção é da ordem de 3.000 toneladas de monazita por ano, bem acima da produção atual. O processo baseia-se sobre ataque com soda cáustica. Vários anos de experiência industrial permitiram aperfeiçoar sensivelmente o processo inicial (10).

A monazita é purificada até alcançar um concentrado de + 98.5%. O minério é constituído por 64% de óxidos de terras raras (Ln_2O_3), 5.5 - 6.5% de ThO_2 e 0.15 - 0.35% de U_3O_8 . A grande pureza da areia facilita muito o tratamento químico (11-12).

A monazita purificada é moída até conter 99% minus 300 mesh. O ataque com soda cáustica (~55% p/p) é conduzido sob pressão de várias atmosferas a 170°C. A soda está sendo utilizada com excesso de ~100% sobre a quantidade teórica. Os hidróxidos de tório e de terras raras são retomadas com água e separados do trifosfato de sódio e do excesso de hidróxido de sódio por filtração. Depois da cristalização de trifosfato de sódio, as águas mães são concentradas; ~50% da soda cáustica, assim recuperada, pode ser recirculada no ataque principal.

A adição de agentes redutores (p. ex. glucose) durante o ataque com soda cáustica permite evitar a oxidação de cério. O cério oxidado pode trazer algumas dificuldades, que foram encontradas também por outros autores (49-54), durante a dissolução de terras raras.

O processo que está sendo seguido para a separação de

tório das terras raras depende da forma na qual estas últimas podem ser vendidas.

Si o produto final desejado são os cloretos de terras raras, os hidróxidos mistos de tório e terras raras são retomados em água em quantidade necessária para assegurar uma concentração final de 300 g/l de óxidos totais; em seguida os cloretos de terras raras são dissolvidos seletivamente, a 70° com ácido clorídrico (pH final ~4.5). Tório é recuperado quantitativamente e o urânio quase completamente. Os fatores de descontaminação (D) de tório das terras raras e dos fosfatos são da ordem de 100 (11-13).

Uma separação satisfatória de tório das terras raras não pode ser obtida pela lixiviação seletiva com H_2SO_4 . Portanto, si o nosso desejo é obter as terras raras em forma de sulfatos ou sulfatos duplos, os hidróxidos mistos são retomados com água e dissolvidos completamente em ácido sulfúrico a 45° C, até alcançar uma concentração final de 80 g/l. Em seguida o tório é precipitado com amoníaco até alcançar o pH final de 6. As terras raras co-precipitadas são solubilizadas finalmente por meio de ácido clorídrico diluído.

Uma terceira alternativa foi elaborada para produzir terras raras livres de cério. Neste caso os hidróxidos mistos estão sendo secados e cério oxidado por meio de ar (14), ou então retomados com água e cério oxidado com cloro (15). Então as terras raras, livres de tório, são solubilizadas seletivamente por meio de ácido clorídrico. Em seguida o tório é separado do cério por dissolução em presença de um agente redutor (metanol, glucose, SO_2 , etc.). Finalmente precipita-se o tório por meio de amoníaco.

O hidróxido de tório bruto obtido por um dos três métodos acima expostos, é em seguida tratado com uma solução de carbonato e bicarbonato de sódio. 70-80% de urânio e ao mesmo tempo uma grande parte de cloretos, são assim solubilizados. O urânio é finalmente recuperado do filtrado na forma de diuranato de sódio.

O hidróxido de tório bruto assim obtido, tem a composição indicada na tabela II. Durante um certo tempo foi produzido, a partir d'êste hidróxido bruto, um sulfato de tório de pureza industrial. Os detalhes d'êste processo foram publicados numa das conferências de Genebra por Krumholz e Gottdenker (16).

IV. PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO DE PUREZA NUCLEAR

Até a presente data, no caso de tório, especificações de pureza nuclear publicadas são muito escassas. Em geral, está sendo exigido manter abaixo de 0.05 ppm as terras raras que possuem altas secções de choque com os neutrons térmicos: samário, gadolínio, európio e disprósio. Considerando a produção de U^{233} , o conteúdo de U^{238} deveria ser também muito pequeno e de preferência menor de 1 ppm (17). Partindo de um produto de composição indicada no quadro II, chegamos à conclusão de que do processo de purificação vamos ter que exigir um fator de descontaminação da ordem de 10^5 para as terras raras e da ordem de 10^4 para o urânio.

Os métodos atuais de produção de tório de pureza nuclear em escala industrial são todos êles baseados sôbre extração com solventes, apesar de estar sendo também estudados, processos fazendo uso de resinas troca-íons (7-66-76-78). Tributílfosfato é o solvente mais popular. Apesar disso, um esforço importante está sendo dedicado à procura de solventes ainda melhores (80-89) sobretudo para a eventualidade do retratamento dos combustíveis irradiados (79-90-106-108). O estudo dos efeitos sinérgicos (95-98) e dos efeitos específicos dos diluentes (99) deve também contribuir para melhorar os futuros processos de extração.

O uso industrial do tributílfosfato foi sistematicamente estudado na França (63-64), na Índia (47-91), na Inglaterra (20-24-56-66), no Brasil (92-93), etc. O livro de CUTHBERT (7) trás um excelente retrospecto dos processos usados nos Estados

Unidos. Vamos limitar a discussão aos métodos de preparação de óxido de tório nuclearmente puro, partindo de concentrados que provêm do tratamento da monazita.

Segundo a descrição de JAMRACK (66) o processo que está sendo seguido na Inglaterra inicia-se partindo de soluções nítricas com a extração de urânio por meio de tributilfosfato diluído a 5% em xileno. O tório é separado em seguida das terras raras e das outras impurezas, por extração com tributilfosfato a 40%. Cada ciclo é composto de 5 estágios de extração, 5-6 estágios de lavagem e 5 estágios de re-extração. O tório é finalmente re-extraído por meio de ácido nítrico 0.02 N. O produto final, dependendo das características requeridas, é obtido por desnitração ou por precipitação de oxalato ou de hidróxido (por meio de amoníaco). Um processo muito semelhante foi estudado na Índia (91).

Segundo o processo elaborado pelo Instituto Battelle nos Estados Unidos (48-49-51), a separação de urânio está sendo efetuada após a extração de tório por meio de tributilfosfato. Tório é re-extraído seletivamente e o urânio porventura co-extraído é mais uma vez extraído com solvente fresco. A fim de completar a descontaminação de urânio, o tório é precipitado em forma de oxalato. Seguindo a alternativa estudada no Instituto de Ames (8-9-19) o concentrado de tório de partida é obtido via precipitação de oxalatos de maneira que o seu conteúdo em urânio, ao iniciar-se o processo de purificação com solventes, já é bastante reduzido.

O processo brasileiro

O processo estudado no Brasil para a obtenção de óxido de tório de pureza nuclear (ver fig. I) difere em vários pontos da prática corrente:

- a) o tório é extraído a partir de uma solução de baixa

- acidez;
- b) o tório é extraído sem filtração prévia, a partir de suspensões que podem conter até 150 g/l de sólidos , usando carvão ativo para prevenir a formação eventual de emulsões (101);
 - c) o tório é re-extraído por precipitação extrativa de sulfato de tório (101);
 - d) uma separação adicional de urânio, devido a alta seletividade da precipitação extrativa, torna-se desnecessária;
 - e) mais ou menos 60% do ácido nítrico recuperado pode ser recirculado na dissolução.

As dificuldades de preparação de suspensões com boa filtrabilidade, por dissolução do hidróxido bruto de tório em ácido nítrico, são bem conhecidas, o que levou vários pesquisadores a procurar conseguir a extração direta das dissoluções de hidróxido de tório bruto. Os resultados foram pouco satisfatórios (104-105). Procedemos a um estudo sistemático das condições de dissolução e introduzindo o uso do carvão ativo para evitar a formação de emulsões, conseguimos vencer as dificuldades encontradas na extração direta das suspensões.

A seletividade da separação entre tório e urânio por precipitação de sulfato de tório aumenta extraordinariamente, se a precipitação do sulfato de tório é feita diretamente partindo de solução orgânica. A concentração resultante muito elevada em nitrato e a presença de tributilfosfato, permitem manter sempre a concentração de urânio na fase aquosa a um nível extremamente baixo e desta maneira diminuir a co-precipitação por um fator da ordem de 100 em comparação com o grau de co-precipitação partindo de uma solução aquosa pura (101-102).

IV. 1. Preparação de soluções para extração

Introduz-se mais ou menos $1/3$ da carga úmida do hidróxi do bruto de tório dentro do líquido que provém da etapa de lavagem ("scrubbing"). Introduz-se em seguida, alternativamente, o ácido nítrico recuperado e o hidróxido bruto. Mantém-se uma acidez livre deficiente, evaporando ao longo de todo o processo a suspensão até alcançar 350 g/l de óxido de tório². Introduz-se em seguida ácido fresco, $36-44 \text{ Be}^\circ$, até uma acidez livre de 2 - 2.5 N. A suspensão é em seguida mantida durante 6 horas a uma temperatura próxima de ebulição. A solução é finalmente neutralizada até uma acidez livre de 0.8 N com carbonato de sódio. A suspensão assim preparada contém: 280 g/l de óxido de tório, 2.2 M $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNO}_3$ e 100-150 g/l de sólidos.

IV. 2. Purificação por extração

Por razões discutidas num outro trabalho (93) o solvente usado contém 46 v/v% de tributilfosfato e 54 v/v% de Varsol (nome comercial de uma fração alifática de petróleo). Êste diluente é previamente tratado com ácido sulfúrico para eliminar os hidrocarbonetos não saturados e aromáticos.

É bem conhecido que os coeficientes de distribuição de muitos elementos diminuem rapidamente quando a concentração de tório no tributilfosfato aproxima-se do limite de saturação (7). A fim de aproveitar no máximo êste efeito, decidimos trabalhar a concentrações muito elevadas de tório em tributilfosfato. Todavia, o solvente usado separa-se em duas fases quando a 30° C , a concen-

2 - Evaporando esta suspensão a 220 l/100 kg de óxido de tório e introduzindo-a em 105 l. de ácido nítrico 36 Be° , a $70-90^\circ$, diluindo-a ~400 l. e digerindo-a durante 3 horas a 90° C , obtém-se suspensões que filtram com relativa facilidade.

tração de tório alcança mais ou menos 130 g/l de óxido de tório.

Partindo de uma suspensão que contém 280 g/l de óxido de tório e mantendo a concentração de óxido de tório na solução orgânica de saída entre 125 - 126 g/l, o rendimento de extração foi de 98 a 99% em 4, respectivamente em 5 estágios. Para uma concentração de saída de 120 g/l, o rendimento aumenta até 99 e 99.5% respectivamente. Usando a mesma concentração dos nitratos, o rendimento de extração de tório deveria ser superior a 99.8% em todos os casos pré-citados. A diminuição do rendimento que observamos com sistema real, resulta de ação complexante dos fluoretos e de fosfato presentes em pequenas quantidades no hidróxido de tório bruto.

A eficiência da descontaminação de tório das terras raras foi seguida usando európio como indicador. O európio pode ser facilmente analisado polarograficamente, até em presença de um grande excesso de tório. Além disso, o fator de descontaminação D_{Eu}^{Th} , dão uma idéia muito realista sobre a eficiência da separação de tório de todos os elementos deste grupo, já que o fator de separação, K^{Th} / K^{Eu} , é entre os mais desfavoráveis dentro do grupo das terras raras (92). O conhecimento da variação experimental de K^{Eu} com a concentração de tório no tributílfosfato (93), permite prever corretamente o comportamento do sistema. Mantendo ao redor de 125 g/l a concentração de óxido de tório no tributílfosfato de saída, temos encontrado na secção de extração, em bom acordo com os valores previstos, um coeficiente de descontaminação de tório do európio ~120 e uma descontaminação concomitante melhor ainda para as outras terras raras.

A maior parte das experiências de extração foi realizada usando uma bateria de misturadores-decantadores em vidro (volume útil de 1 l. por estágio) e num misturador-decantador de aço inoxidável de volume útil 10 l.

Temos operado de preferência com emulsões do tipo água-

-dentro-do-solvente.

Usando um solvente que contém 0.2 - 0.5 g/l de carvão ativo conseguimos evitar completamente a formação de emulsões estáveis. As experiências preliminares de uma operação contínua foram perfeitamente satisfatórias.

A fim de eliminar as impurezas coloidais e coalescer traços da fase aquosa arrastada, o solvente carregado de tório é filtrado na saída do sistema de extração, através de um filtro que contém terra diatomácea.

A solução filtrada é submetida a lavagem ("scrubbing") com nitrato de amônio 2.2 M + ácido nítrico 0.8 N. Em vista da descontaminação realizada durante a operação de extração, o sistema de lavagem deve assegurar para as terras raras, um fator de descontaminação de apenas 10^3 . Baseando-se nas curvas de equilíbrio (93) podemos concluir que, partindo de uma solução que contém 120 - 125 g/l de ThO_2 , este fator de descontaminação pode ser alcançado em 3 estágios usando uma relação entre os volumes das soluções aquosa e orgânica de 0.1. Esta conclusão foi plenamente confirmada experimentalmente usando uma bateria de misturadores-decantadores descontínuos.

O funcionamento de colunas pulsadas durante a operação de lavagem é bastante surpreendente. A variação de $D_{\text{Eu}}^{\text{Th}}$ com a concentração de tório no tributilfosfato não obedece às previsões teóricas. Quando a concentração de tório ultrapassa 110 g/l, o coeficiente de descontaminação diminui, em lugar de melhorar, com a concentração crescente de ThO_2 no solvente. Para uma concentração de 110 g/l de óxido de tório por litro, observamos uma altura do estágio teórico da ordem de 50 cm. Já em 125 g/l de óxido de tório, a altura de um estágio aumentou até 2 m. Deste fato resulta uma diminuição do coeficiente de descontaminação efetivo por um fator de 5. Um efeito semelhante foi encontrado usando colunas pulsadas durante a separação de urânio do tório (103).

No que se refere aos elementos mencionados na tabela 2, apenas arsênico, boro, molibdênio e vanádio possuem coeficientes de extração apreciáveis (93). Um sistema de lavagem de 3 estágios assegura todavia, até para estes elementos, uma descontaminação satisfatória. Devido à decomposição do tributilfosfato, o comportamento de fósforo é difícil de ser previsto.

IV. 3. Precipitação extrativa de sulfato de tório

O solvente carregado é agora introduzido dentro de um pequeno excesso de ácido sulfúrico 4 N. A precipitação de sulfato de tório é rápida. Após filtração, as águas mães contêm entre 3 - 10 g/l de óxido de tório (dependendo da temperatura de precipitação). Após eliminação de sulfatos, por precipitação de sulfato de bário, o ácido nítrico resultante (~3N) é recirculado no processo de dissolução conforme mostra a figura 1. Os cristais de sulfato de tório são lavados e o filtrado usado para preparar ácido sulfúrico 4 N para um novo ciclo de precipitação.

Após o primeiro contato com H_2SO_4 4 N, o solvente contém ainda 2 - 5 g/l de óxido de tório. Ele é contactado com mais uma porção de ácido sulfúrico 4 N. O tório remanescente é desta maneira re-extraído e o solvente decantado. Introduce-se em seguida uma nova porção do solvente carregado o que inicia o ciclo seguinte da precipitação extrativa.

A precipitação extrativa de sulfato de tório, permite alcançar coeficientes de descontaminação, D_U^{Th} da ordem de 2×10^4 (101). No intervalo de concentrações de 10 - 100 ppm, os fatores de descontaminação para sódio, potássio, cálcio, níquel, cobalto, cobre, zinco, cádmio, cromo, ferro, molibdênio e titânio são da ordem de 100. O fator de descontaminação de boro é ao redor de 10^3 . As terras raras e o chumbo são descontaminados por um fator de 10 e o fósforo por um fator de 5 (102). Por pequeno que

seja o fator de descontaminação de fósforo, é particularmente pre
cioso.

O tório é recuperado com rendimento de 96 - 97%. Os res
tantes 3 - 4% são recirculados na dissolução.

As experiências foram executadas num recipiente de 15 l. de aço inoxidável. O sulfato de tório foi filtrado com uma altura do bolo de 20 - 30 cm, e os cristais lavados com um pouco de álcool para eliminar quaisquer traços de tributilfosfato aderente.

A precipitação extrativa de sulfato de tório apresenta alguns problemas cuja solução satisfatória não foi ainda encontra
da. O problema em questão relaciona-se com a formação de crostas do sulfato de tório sobre as paredes do recipiente de precipita-
ção. Esperamos poder vencer esta dificuldade recirculando durante a precipitação, uma quantidade importante dos cristais a fim de oferecer uma grande superfície de cristalização.

Experiências preliminares de precipitação extrativa con
tínua foram realizadas com sucesso em colunas agitadas.

IV. 4. Recuperação de urânio e de ácido nítrico

O solvente livre de tório contém ainda mais ou menos 30% do ácido inicial, assim como a totalidade de urânio. O ácido ní
trico pode ser extraído seletivamente com água e recirculado na dissolução de hidróxido de tório bruto (ver figura 1). Tomando em consideração o ácido nítrico recuperado das águas mães de sulfato de tório, a quantidade de ácido nítrico novo, necessário para a dissolução do hidróxido de tório bruto representa apenas 40% da quantidade total estequiométrica. Após a re-extração do ácido ní
trico o urânio é extraído por sua vez com carbonato de sódio e re
cuperado em forma de diuranato de sódio. O tratamento com carbona-
to de sódio serve ao mesmo tempo para regenerar o solvente antes de sua recirculação no processo de purificação de tório.

IV. 5. Transformação de sulfato de tório em carbonato básico

A transformação de sulfato de tório em carbonato básico é feita a 70° C, introduzindo dentro de uma suspensão aquosa de sulfato de tório, uma solução de 3.5 N de carbonato de amônio e 1.5 N de amoníaco. Após uma lavagem exaustiva consegue-se desta maneira preparar um carbonato básico contendo 30 - 35% de tório e 100 - 150 ppm de sulfato. A calcinação a 900°, 1100° e 1250° C permite abaixar o teor em sulfato a 75, 25 e 10 ppm respectivamente.

A pureza de uma amostra típica de óxido de tório assim preparada, é ilustrada no quadro III.

A produção de óxido de tório por intermédio de um carbonato básico deveria permitir alcançar um produto facilmente sintetizável (77).

V. REFERÊNCIAS

- (1) H.H. ADLER, USAEC Rept. TID-7650, (1962), 19/28.
- (2) J.A. LANE, *ibid.* 738/761.
- (3) Geology of Uranium and Thorium, Bibliographical Ser. nº 4, Int. At. Energy Agency, Vienna, (1962), 892 references.
- (4) G.E. KAPLAN, T.A. USPENSKAYA, Yu. I. ZAREMBO e I.V. CHIRKOV, Thorium Mineral Resources, Chemistry and Technology, Moskow, Atomizdat, (1960).
- (5) K.J. BRIL, Mass Extraction and Separation, in Progress in the Chemistry and Technology of the Rare Earths (R.C. Vickery ed) Pergamon Press (1964).

- (6) J.G. PARKER, Thorium, in Mineral Yearbook (Ch.W. MERRILL ed) US Bureau of Mines, Washington, (1962).
- (7) F.L. CUTHBERT, Thorium Production Technology, Adison-Wesley Publ. Comp. Inc., Reading (1958).
- (8) J.J. BARGHUSEN, Univ. Microf. An Arbor, Michigan, L.C. Card, Mic 58-1027, (1958); and M. SMUTZ, USAEC Rept. ISC-947 (1957); idem Ind. Eng. Chem. 50, (1958), 1754/5.
- (9) K.G. SHAW, M. SMUTZ e G.L. BRIDGER, USAEC Rept. 407 (1954); e M.E. WHATLEY, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 13 50 (1954), 167/70.
- (10) Ch. de RODDEN e M. PELTIER, US Pat. 2.783.125, Feb. 26, (1957)
- (11) P. KRUMHOLZ, Symposium on Rare Metals, Indian Inst. of Metals, Dec. (1957), 78.
- (12) V. DEMANT, F. GOTTDENKER e P. KRUMHOLZ, Brazil. Pat. pending.
- (13) ORQUIMA S.A., Brazil. Pat. pending.
- (14) F. GOTTDENKER e P. KRUMHOLZ, US Pat. 3.111.375, Nov. 19, (1963), French Pat. 1.210.105, Sept. 28 (1958), etc.
- (15) P. KRUMHOLZ, US Pat. 3.112.990, Dec. 3, (1963), French Pat. 1.232.938, Sept. 1, (1958), etc.
- (16) P. KRUMHOLZ e F. GOTTDENKER, Proc. UN Conf. PUAE, 8, (1956), 126.
- (17) A.D. ARNOLD e R.P. WISHOW, USAEC Rept. ORNL-2056, (1956).
- (18) G.L. BRIDGER et al., US Pat. 2.815.262, Dec. 3, (1957).

- (19) M.A. WEIT e M. SMUTZ, US Pat. 2.849.286, Aug. 26, (1958).
- (20) L. GRANGER, Uranium and Thorium, G. Newnes ed., London (1958).
- (21) E.C. PITZER, US Pat. 2.713.554 (1955).
- (22) ANONYMOUS, Chem. Eng. 66, n° 15, (1959), 62
- (23) Sh. NISHIMURA, Mem. Col. Sci. Univ. Kyoto, Ser. B. 25, (1959), 263; idem ibid. 26, (1959), 173/91.
- (24) A. AUDSLEY et al., in Extraction and Refining of the Rare Metals (Inst. of Mining and Metall., ed) London (1957), 351/380.
- (25) A. AUDSLEY et al., Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, 3, (1958), 216.
- (26) G. CARTER et al., J. Appl. Chem. (London), 10, (1960), 149; idem US Pat. 3.087.948, April 30, (1963).
- (27) C.V. KLINE e W.R. BENNETT, US Pat. 3.047.359, July 31, (1962).
- (28) O.M. HILAL et al., Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, 3, (1958), 575.
- (29) E.S. PILKINGTON e A.W. WYLIE, J. Soc. Chem. Ind. London, 66, (1947), 387; J. Appl. Chem. London 2, (1962), 265; ibid. 4, (1954), 568.
- (30) A. AUDSLEY e R.W. BLUNDELL, Brit. Pat. 801.573, Sept. 17, (1958).
- (31) R.W. BLUNDELL, Brit. Pat. 783.628, Sept. 25, (1957).

- (32) R.V. NAIR e S.S. MOOSSATH, Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, Ser. A, 4, (1965), 63/8 69/73.
- (33) R.K. DUTTA, J. Sci. Ind. Research 12B, (1953), 495, 488.
- (34) K.B. BROWN et al., Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, 3, (1958), 472.
- (35) D.J. CROUSE e K.B. BROWN, USAEC Rept. ORNL-2720, (1959).
- (36) S.R. BORROWMAN e J.B. ROSENBAUM, US Bureau of Mines Rept. BM-RI-5917, (1961).
- (37) K. KAWAMURA e T. TAKEUCHI, Nippon Genshiryoku Gakkaishi, 4, (1962), 774.
- (38) W. RYAN, UKAEA Rept. DSIR CRL/AE 153.
- (39) I.C. KRAITZER, Can. Pat. 653.179, Nov. 27, (1962).
- (40) R.A. WELLS et al., Brit. Pat. 900.452, July 4, (1962); idem ibid. 899.284, June 20, (1962).
- (41) A.J. HEAD et al., UKAEA Rept. DSIR CRL/AE 166 (1958); ibid. J. Appl. Chem. 9, (1959), 599.
- (42) G.D. CALKINS, US Pat. 2.838.370, June 10, (1958).
- (43) R.A. NAGLE e T.K. MURPHY, The Analyst 84, (1959), 37.
- (44) R.W. BANE, US Pat. 2.902.338, Sept. 9, (1959).
- (45) Sh.Tu e C.L. CHOW, Chemistry (Formosa), (1958), 177, 181.
- (46) J.H. GROSS, US Pat. 2.915.363, Dec. 1, (1959).
- (47) H.N. SETHNA e S. FAREEDUDDIN in Symposium on Rare Metals,

Indian Inst. of Metals, Dec. (1957), 68.

- (48) A.E. BEARSE et al., Chem. Eng. Progress 50, (1954), 235/9.
- (49) G.D. CALKINS e E.G. BOHLMANN, US Pat. 2.815.264, Dec. 3, (1957).
- (50) ANONYMOUS, Chem. Eng. 66, (1959), 62, 64, 104.
- (51) G.D. CALKINS, US Pat. 2.811.411, Oct. 29, (1957).
- (52) G.E. KAPLAN e T.E. USPENSKAYA, Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, 3, (1958), 378.
- (53) G.A. MEERSON et al., Soviet J. Atomic Energy, 3, (1957), 1054.
- (54) A.E. EBERLE, USAEC Rept. NYO-2041, (1953).
- (55) J.R. RUHOFF et al., US Pat. 3.029.131, April 10, (1962).
- (56) J.M. FLETCHER e G.J. ASHWORTH, Brit. Pat. 783.195, Sept. 18, (1957).
- (57) R.H. POIRIER et al., Ind. Eng. Chem., 50, (1958), 613.
- (58) K.N. KURUP e S.S. MOOSATH, Bull. Res. Inst. Univ. Kerela Trivandrum Ser. A 2, n° 1, (1957), 15/21; *ibid.* 6, n° 1 (1959), 1.
- (59) K.N. KARTHA, Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, Trivandrum Ser. A 4, (1955), 53.
- (60) T. ISHINO e H. TAMURA, Technol. Repts. Osaka Univ. 8, (1958), 427.

- (61) B. SARMA e J. GUPTA, J. Sci. Ind. Research (India), 14B, (1955), 82; Y.W. GOKHALLE et al., ibid. 19B, (1960), 422/5.
- (62) O.M. HILAL e F.A. EL GOHARY, Ind. Chem. Eng., 53, (1961), 997.
- (63) M. BRODSKY et al., in Progress in Nuclear Chemistry, Series III, (1958), ed. Pergamon Press, vol. 2, 68.
- (64) C. BRAUN et al., Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, 4, (1958), 202.
- (65) Ch. LORRAIN, private communication.
- (66) W.D. JAMRACK, Rare Earth Metal Extraction, Pergamon Press, (1963).
- (67) ANONYMOUS, Chem. Eng., April 30, (1962), 65.
- (68) W. RYAN, UKAEA Rept. SDIR CRL-AE 162.
- (69) T.V. ARDEN et al., J. Appl. Chem., 9, (1959), 406.
- (70) K.B. BROWN, USAEC Rept. CF-60-7-108, (1960).
- (71) K.B. BROWN et al., USAEC Rept. TID-7650, (1962), 19/28.
- (72) H. BROWN e L.T. SILVER, Proc. UN Int. Conf. PUAE, 8, (1956), 129.
- (73) K.B. BROWN et al., in USAEC Repts.: a) ORNL-3314 (1962), b) ORNL-TM-449 (1962), c) ORNL-TM-107 (1961), d) CF-60-11-126 (1960), e) ORNL-3153 (1961), f) CF-61-3-141 (1961).
- (74) F.J. FRANCIS, US Bureau of Mines Inf. Circ. n° 8124, (1962).

- (75) S.R. BORROWMAN e J.B. ROSENBAUM, US Bureau of Mines Rept. BM-RI-5916 (1960).
- (76) W.N. VANIERKOOI, US Pat. 3.067.004, Appl. Oct. 5, (1959).
- (77) Y. HARADA et al., J. Am. Ceram. Soc., 45, (1962), 253/7.
- (78) J. KORKISCH e G.E. JANAUER, Talanta, 9, (1962), 957/85.
- (79) A.L. KOTIS et al., USAEC Rept. TID-7650, (1962), 35.
- (80) I. YAGI, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, (1962), 27/9.
- (81) D.F. PEPPARD et al., USAEC Rept. TID-15313, (1962).
- (82) D.G. MADIGAN e R.W. CATTRALL, J. Inorg. & Nuclear Chem., 21, (1961), 334/8.
- (83) P.G. MANNING, Can. J. Chem., 40, (1962), 1684/9.
- (84) KAKUZO TADA et al., Nippon Kagaku Zasshi, 81, (1960), 1554/8.
- (85) H. SAICHO, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, (1961), 1254/7.
- (86) W.J. Mc DOWELL e K.A. ALLEN, J. Phys. Chem., 65, (1961), 1358/61.
- (87) K.B. BROWN e C.F. COLEMAN, in Progress in Nuclear Energy, Series III, (F.R. Bruce, J.M. Fletcher e H.H. Hyman eds), Pergamon Press, (1958).
- (88) M.E. WHATLEY et al., USAEC Rept. ORNL-TM-410, (1963).
- (89) H.G. PENROW et al., USAEC Rept. TID-6839, (1960).
- (90) R.E. BLANCO et al., USAEC Rept. TID-7650, (1962), 384; ~~idem~~ ~~ibid.~~ ORNL-3219, (1962); R.H. RAINEY e J.G. MOORE,

US Pat. 3.049.400, Aug. 14, (1962).

- (91) S. FAREEDUDDIN et al., Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, 4, (1958), 208.
- (92) K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ, in "Inter-Am. Symp. Peaceful Appl. Nucl. Energy, 3rd, Rio de Janeiro, 1960", p. 37, Pan American Union, Washington, D.C. (1961).
- (93) P. KRUMHOLZ e K.J. BRIL, to be published.
- (94) C. CHRISTENSEN e J.D. PLATER, Brit. Pat. 907.107, Oct. 3, (1962).
- (95) L. NEWMAN e P. KLOTZ, USAEC Rept. BNL-6141, (1962); *ibid.* BNL-6188, (1963).
- (96) H. IRVING e D.N. EDGINGTON, J. Inorg. & Nuclear Chem., 20, (1961), 314/30; *idem ibid.* 321/34; *idem ibid.* 21, 169/80.
- (97) T.V. HEALY, *ibid.* 19, (1961), 314/27.
- (98) Solvent Extn. Symposium Gatlinburg, Tenn., Oct. 23-26, (1962).
- (99) S. SIEKLIERSKI, J. Inorg. & Nuclear Chem., 24, (1962), 205/15.
- (100) J.B. MADJAR, K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ, Brit. Pat. 887.393, May 9, (1962), Can. Pat. 638.759, March 27, (1962), etc.
- (101) K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ, US Pat. 3.104.940, Sept. 24, (1963), Brit. Pat. 880.046, Feb. 7, (1962), etc.
- (102) K.J. BRIL e P.G. DE SABOIA ARAÚJO, Ind. Eng. Chem. (Process Design and Development), 3, (1964), 8/10.

- (103) J. BEHMOIRAS, K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ, *ibid.* 1, (1962), 64/68.
- (104) R.J. Mc NAMEE e R.P. WISHOW, USAEC Rept. ORNL-1873.
- (105) W.A. MEELEY et al., USAEC Rept. BMI-946, (1954).
- (106) A.T. GRESKY et al., USAEC Rept. ORNL-3374, (1963); *ibid.* ORNL-TM-464, (1963).
- (107) P.B. CARDON, US Pat. 2.776.877, Jan. 8, (1957); K. TADA e H. KATO, Japan Pat. 8157('54), Dec. 11, (1954).
- (108) T.F. CANNOLLY, USAEC Rept. ORNL-2971, (1960), T.H. SIDDALL, *ibid.* TID-18299, (1963).

VI. LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 - Esquema de produção de óxido de tório nuclearmente puro.

Fig. 2 - Variação dos coeficientes de distribuição de tório (K^{Th}) e de európio (K^{Eu}) com a concentração de tório no tributílfosfato 46 v/v% e Varsol 54 v/v%.

. 26 .

Fig. 1 - Esquema de produção de óxido de tório nuclearmente puro.

Fig. 2 - Variação dos coeficientes de distribuição de tório (K^{Th}) e de európio (K^{Eu}) com a concentração de tório em tributilfosfato 46 v/v% e Varsol 54 v/v%.

Curva a: K^{Th} (fase aquosa = solução ajustada para extração).

Curva b: K^{Th} (fase aquosa: $NaNO_3$ 2.2 M + HNO_3 0.8 N).

Curva c: K^{Eu} (fase aquosa: NH_4NO_3 2.2 M + HNO_3 0.8 N).

