

TRANSFORMAÇÃO DE SULFATO DE TÓRIO EM NITRATO DE TÓRIO POR
TROCA IÔNICA

Walter Pereira, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho um procedimento para a transformação de sulfato de tório em nitrato de tório por troca iônica em coluna de resina catiônica tipo forte. A solução de sulfato de tório com aproximadamente $15\text{g Th(SO}_4)_2$ por litro é percolada e em seguida a coluna lavada seqüencialmente com água e solução (NH_4NO_3 0,2M - NH_4OH 2M) para a eliminação do íon sulfato. Tório é eluído com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2M. O eluído é tratado com ácido nítrico para a precipitação quantitativa do oxocarbonato de tório (ThOCO_3), o qual é filtrado e dissolvido em ácido nítrico para a transformação completa em $\text{Th(NO}_3)_4$.

O procedimento permite a obtenção de nitrato de tório de boa qualidade, com elevada descontaminação relativa ao urânio.

TRANSFORMATION OF THORIUM SULFATE INTO THORIUM NITRATE BY
MEANS OF IONIC EXCHANGE

Walter Pereira, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

ABSTRACT

A procedure for transforming thorium sulfate into thorium nitrate by means of strong cation exchange is presented.

The thorium sulfate solution (approximately 15g/L $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$) is percolated through the resin and the column is washed firstly with water and then with a 0.2M NH_4NO_3 - 0.2M NH_4OH solution in order to eliminate the sulfate ion.

Thorium is eluted with a 2M solution of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. The eluate is treated with a solution of nitric acid to precipitate the thorium oxocarbonate (ThCO_3), which is filtered and afterwards dissolved with nitric acid in order to obtain the complete transformation into $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

The proposed procedure leads to good quality thorium nitrate with high uranium decontamination.

TRANSFORMAÇÃO DO SULFATO DE TÓRIO EM NITRATO DE TÓRIO POR RE SINA DE TROCA IÔNICA.

INTRODUÇÃO

Iniciou-se, em 1969, no Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), o projeto para a instalação de uma usina piloto para a purificação de compostos de tório, aplicando-se a técnica da extração com solventes e usando, como material de partida, o concentrado de tôrio proveniente da industrialização das areias monazíticas na Nuclemon⁽¹⁾, São Paulo.

Embora o nitrato de tório produzido no IPEN seja de pureza nuclear, a maior demanda destina-se à fabricação de camisas incandescentes para lâmpões a gás⁽²⁾. Estas camisas são obtidas mergulhando um tecido de "rayon", altamente absorvente, numa solução concentrada de nitrato de tório contendo cerca de 1% de nitrato de cério (alto poder de luminosidade) e nitratos de alumínio e berílio para adição de forças à camisa.

O nitrato de tório exigido para essa finalidade pode ser de grau comercial, no estado sólido, amorfo ou em aglomerado cristalino, ou ainda em solução que pode ser incolor ou ligeiramente opalescente.

Aliando a necessidade de se obter sais de tório em quantidades cada vez maiores com a conveniência de se ter um domínio de tecnologia diversificada, desenvolveu-se, neste trabalho, um processo alternativo baseado na técnica de troca iônica. O fato de haver razoável demanda de nitrato de tório de pureza comercial justifica a implantação de um processo mais simples e mais econômico a longo prazo, visto que os solventes, embora reciclados, sofrem perdas com o tempo e devem ser compensados periodicamente por adições de novo solvente ao processo.

Dada a disponibilidade de matéria prima estocada na forma de sulfato de tório, o seu aproveitamento tem sido feito por meio da sua transformação com solução de carbonato de sódio e hidróxido de sódio, para a eliminação do sulfato. Depois de filtrado, o precipitado é dissolvido em ácido nítrico e a solução de nitrato de

tório é submetida a um tratamento para a eliminação das impurezas. No IPEN utiliza-se a extração com fosfato de tri-n-butila para essa finalidade, obtendo-se nitrato de tório de alta pureza, a qual não é exigida em aplicações comerciais. Na Tabela 1, encontram-se as especificações técnicas para o nitrato de tório comercial.

No presente trabalho, apresenta-se um método alternativo e mais simples que parte diretamente do sulfato de tório. Consiste na dissolução do sulfato de tório em água, percolação da solução em resina catiônica na forma $R-NH_4$ e eluição do tório com solução de carbonato-bicarbonato de amônio. Com tratamento controlado do eluido com ácido nítrico obtém-se como precipitado o oxocarbonato de tório.

Depois de filtrado, o precipitado é dissolvido com ácido nítrico. A solução de nitrato de tório pode ser comercializada como tal ou a partir dela obtém-se nitrato de tório cristalizado $(Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O)$ por evaporação em cristalizador tipo filme.

TABELA 1. - Especificações técnicas para o nitrato de tório de pureza comercial (Nuclemon).

Tório (ThO_2)	\geq	(%) 43,5
Terras Raras (TR_2O_3)	\leq	0,005
Ferro (Fe_2O_3)	\leq	0,1
Fosfato (P_2O_5)	\leq	0,004
Sulfato (SO_3)	\leq	1,5
Cloretos (Cl^-)	\leq	0,01
Silício (SiO_2)	\leq	0,02
Metais pesados	\leq	0,003

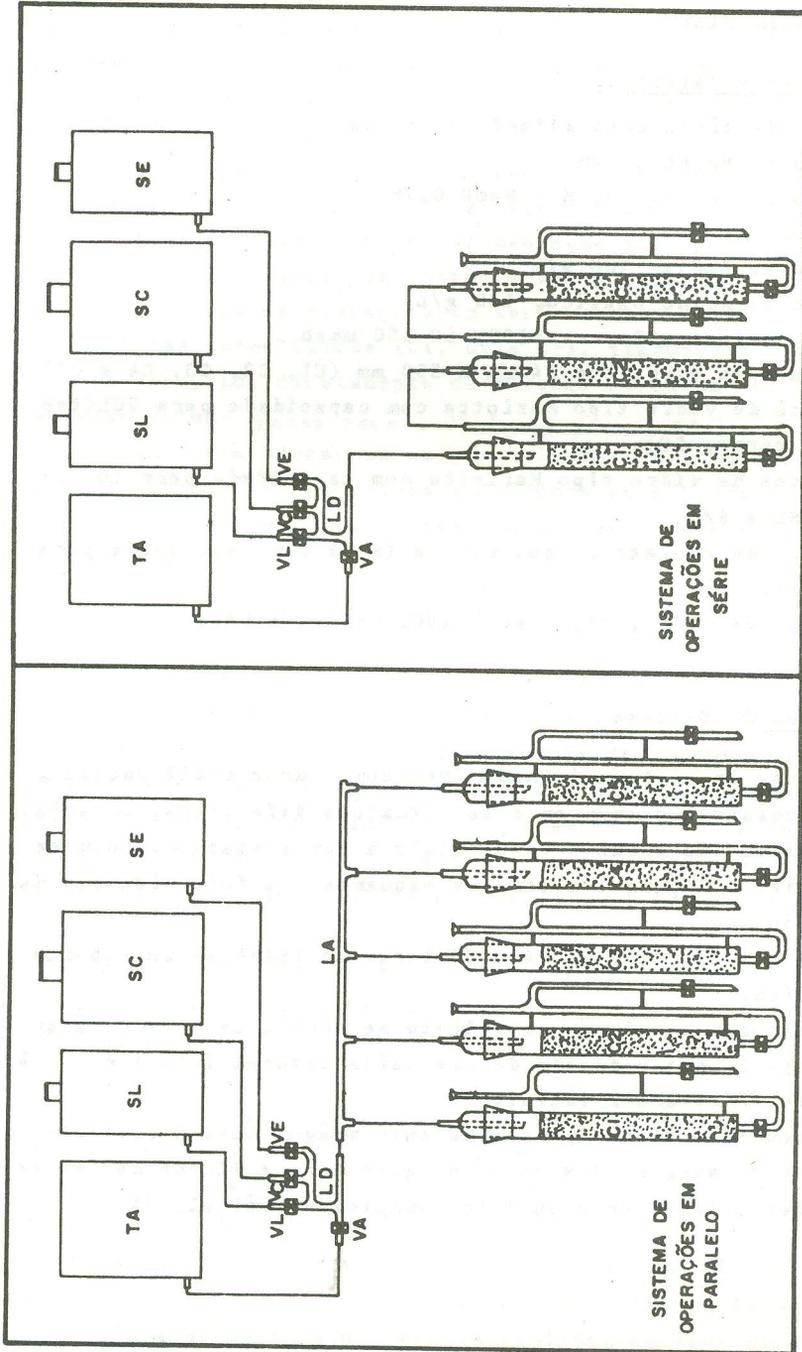


FIGURA 1. Esquema do sistema montado para as operações em paralelo e em série

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes e Materisis

Sulfato de tório cristalizado comercial

Solução de NH_4HCO_3 2M

Solução de NH_4NO_3 0,2M - NaOH 0,2M

HNO_3 conc.

Solução de BaCl_2 100 g/L

Solução de ácido oxálico, 150 g/L

Resina catiônica Bayer S-100, 50-100 mesh

5 colunas de vidro com 24 mm X 350 mm (C1, C2, C3, C4 e C5).

1 frasco de vidro tipo Mariotte com capacidade para 20L (tanque de carga, SC).

2 frascos de vidro tipo Mariotte com capacidade para 10 litros (SL e SE).

1. tanque de cloreto de polivinila (PVC) com capacidade para 50L (TA).

Válvulas de vidro, tipo macho (VC, VE, VL e VA).

2. Montagem do Sistema

Montou-se um sistema de modo que, com poucas modificações, fosse possível operar em duas situações diferentes, ou seja, num sistema de colunas em paralelo e num sistema de colunas em série. A Figura 1 mostra os esquemas dos dois sistemas de operação.

As colunas C1, C2, C3, C4 e C5 foram montadas em um suporte analítico.

Para estocar a solução de sulfato de tório, usou-se o tanque de carga SC que é dotado de uma saída lateral inferior, à qual foi adaptada a válvula VC.

Utilizou-se o tanque para armazenar a água desmineralizada usada nas lavagens das colunas. Este tanque dispõe de uma saída lateral inferior à qual foi adaptada a válvula VA.

Utilizaram-se ainda dois frascos de vidro tipo Mariotte (SL e SE), com capacidade para 10 litros cada um, para estocar, respectivamente, as soluções de lavagem e de eluição. Estes frascos também dispõem de saídas laterais inferiores às quais se adaptaram as válvulas.

Para a montagem do sistema de operação em paralelo, adaptaram-se as válvulas VC, VL, VE e VA em uma linha de distribuição (LD) que foi ligada a uma linha de alimentação (LA). Esta linha LA, por sua vez, foi ligada às entradas das 5 colunas.

Para o sistema de operações em série, constituído apenas por três colunas interligadas (C1, C2 e C3), ligou-se a linha de distribuição, LD, diretamente na entrada da coluna C1. O efluente desta coluna passa para a C2 desta para a C3.

O sistema para operações em paralelo foi utilizado para determinar as condições operacionais do processo e o sistema para operações em série foi utilizado para simular uma operação em grande escala.

3. Determinação das Condições de Operação

Fizeram-se três ciclos completos em cada uma das colunas do sistema em paralelo, estudando-se as vazões, os volumes, as concentrações e o pH das soluções envolvidas no processo.

Para definir a melhor condição para a carga, em termos de tempo e de saturação da coluna, percolaram-se 3 litros da solução de sulfato de tório (7,2g/L em Th) através de cada uma das 5 colunas, cada uma com 130mL de resina, usando-se vazões diferentes.

Determinou-se a massa de tório no efluente e calculou-se a massa de tório contida na resina.

Na Tabela 1 encontram-se as vazões usadas e a massa de tório contida na resina.

Após a carga, as colunas foram lavadas com água para a eliminação do tório intersticial e impurezas.

Para definir a melhor condição para esta lavagem (lavagem 1), percolou-se a água em vazões de 4,5 a 34,5mL/min.

Fizeram-se testes da presença de tório a cada 50mL de lavagem para cada uma das colunas. A ausência de tório na lavagem foi observada após terem sido percolados 250mL de água para qualquer vazão.

TABELA 1. Variação da massa de tório retida na coluna em função da vazão de percolação da solução de sulfato de tório.

Volume percolado : 3 litros (7,2g/L em Th)

Volume de resina : 130 mL

Vazão (mL/min)	Massa de Tório retida (g)
9,5	14,6
10,0	15,8
17,0	13,6
17,5	14,1
18,0	14,2
27,0	14,6
27,5	15,2
28,0	14,7
34,5	13,6
42,5	13,6

Após a eliminação do tório intersticial foi necessário eliminar os íons sulfato (SO_4^{2-}) que são fixados pela resina havendo evidência de que pelo menos parte do tório é trocado na forma de ThSO_4^{2+} .

Para determinar a melhor solução para esta lavagem (lavagem II), percolaram-se através das colunas, com vazão de 10 mL/min, as seguintes soluções :

- NH_4OH 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 M
- NH_4NO_3 0,4M (pH 5,1)
- NH_4NO_3 0,4M (pH 8,1 - ajustado com NH_4OH)
- NH_4NO_3 0,1M - NH_4OH 0,1M (pH 9,1)
- NH_4NO_3 0,2M - NH_4OH 0,2M (pH 9,8)

A cada 250mL, recolheram-se amostras da lavagem em tubos de ensaio para os testes de presença de sulfato e de tório, respectivamente, com solução de BaCl_2 e de ácido oxálico.

Os resultados não foram satisfatórios e reprodutíveis, visto que, para as lavagens com as soluções de NH_4OH , gastaram-se volumes muito grandes, variando de 2,5 a 14 litros.

Os melhores resultados foram obtidos quando se percolaram 250mL de NH_4OH 0,2M e em seguida 500mL de NH_4NO_3 0,2M- NH_4OH 0,2M com vazão de 5mL/min.

Depois de ter sido observada a completa eliminação do sulfato nas colunas, o tório foi eluído com NH_4HCO_3 2M e NH_4OH até o pH desejado.

Percolaram-se através de 4 colunas 3 litros do eluente com valores diferentes de pH: 8,3; 8,6; 9,0 e 9,5. Usou-se uma vazão constante de 2,7 mL/min para definir o melhor pH para a solução eluente.

Determinou-se a massa total de tório eluída de cada coluna e calculou-se o rendimento da eluição. Os resultados obtidos para cada uma das soluções estão na Tabela 3.

As diferenças nos resultados podem ser devidas ao erro experimental. Usando o mesmo volume de solução de NH_4HCO_3 2M, pH 9,0 fizeram-se eluições com vazões que variaram de 2,7 a 18,5mL/min, para estabelecer a mais conveniente. Determinou-se a massa total de tório eluída de cada coluna e calculou-se o rendimento da eluição.

Os resultados estão na Tabela 3.

TABELA 2 - Rendimento da eluição em função do pH da solução de NH_4HCO_3 2M. Volume de eluente : 3L e vazão de 2,7 mL/min.

pH	Tório retido(g)	Tório eluído(g)	Rendimento %
8,3	13,6	12,1	89,0
8,6	14,7	13,8	93,5
9,0	15,2	14,7	96,5
9,5	14,1	13,1	92,9

TABELA 3. Rendimento da eluição em função da vazão. Eluente :
solução de NH_4HCO_3 2M- NH_4OH , pH 9,0.
Volume 1,5 litros

Vazão (mL/min)	Tório retido(g)	Tório eluido(g)	Rendimento %
2,7	14,6	14,6	100,0
3,0	14,3	14,2	99,3
8,5	14,0	10,2	72,8
10,2	14,5	8,2	56,6
15,0	13,2	6,6	49,9
18,5	13,5	5,5	40,7

Precipitação e Dissolução do ThCO_3

O tório é eluido na forma de um complexo com carga negativa $\text{Th}(\text{CO}_3)_n^{-x}$ e, por adição controlada de ácido nítrico, é precipitado como oxocarbonato de tório. Posteriormente, é transformado em nitrato de tório por adição de mais ácido nítrico.

Fizeram-se 4 precipitações (em duplicata) em alíquotas de um litro de eluido com 4,37 g/L em Th, adicionando-se HNO_3 até pH 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 para verificar o pH e o volume de ácido nítrico necessário para a precipitação quantitativa do tório.

Verificou-se que, na faixa de pH 3,5 a 5,0, o rendimento da precipitação é superior a 99,5%.

Após a filtração, o precipitado de ThCO_3 foi dissolvido com suficiente HNO_3 para a solubilização completa, obtendo-se, em média, uma solução de nitrato de tório com 130 g/L em Th.

Simulação de uma Operação de Produção

Para simular uma operação de produção, utilizou-se o sistema para operação em série constituído por três colunas interligadas (Figura 1).

Para este experimento, usaram-se as melhores condições de operação obtidas para cada etapa do processo.

Para a carga do sistema, percolaram-se 9 litros da solução de sulfato de tório (7,21 g/L em Th) em regime contínuo e com vazão de 25mL/min. O efluente foi recolhido para determinar a massa de tório nele contida.

Para eliminar o tório intersticial percolaram-se 3 litros de água desmineralizada com vazão de 25mL/min. A lavagem também foi recolhida para determinar a massa de tório.

Após a lavagem com água, as colunas foram lavadas separadamente, percolando-se 250 mL da solução de NH_4OH 0,2M, logo em seguida, 600 mL da solução de NH_4NO_3 0,2M - NH_4OH 0,2M, pH 9,8 com uma vazão de 5 mL/min para eliminar o íon sulfato.

Depois de ter sido verificada a ausência do sulfato, percolaram-se em cada uma das colunas, 2 litros da solução eluente NH_4HCO_3 2M - NH_4OH até pH 9,0 com vazão de 3,5 mL/min.

Recolheu-se o eluido em balão volumétrico e determinou-se a massa de tório eluida de cada uma das colunas. Os resultados destas operações encontram-se na Tabela 5.

A precipitação do tório como oxocarbonato foi feita por adição de ácido nítrico até alcançar pH 4,0.

Para a dissolução do oxocarbonato de tório gastaram-se 48mL de HNO_3 concentrado, obtendo-se um total de 375mL de nitrato de tório com concentração de 129 g/L em Th.

TABELA 5. Determinação da massa de tório (Th) no efluente, na lavagem e no eluido de cada uma das colunas.

Solução analisada	Massa de Tório(g)
Carga	64,89
Efluente	14,10
Lavagem	1,29
Eluido da coluna C1	17,82
Eluido da coluna C2	15,96
Eluido da coluna C3	14,63

Os resultados mostraram que a soma das massas de tório no efluente e na lavagem corresponde a 23% da massa percolada (64,89g Th), representando um rendimento de carga de 76,3%, ou seja, retiveram-se 49,7g de tório no sistema.

Na eluição, a soma das massas de tório nos eluidos representa um total de 48,41g, indicando assim um rendimento de 97,8%.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os experimentos realizados para estabelecer as melhores condições operacionais para este processo permitiram chegar às seguintes conclusões:

1. Observa-se na Tabela 2 que a vazão na carga não apresenta uma diferença significativa até 42,5 mL/min.
2. Para eliminar o tório intersticial são necessários 250mL de água desmineralizada que podem ser percolados com a mesma vazão da carga.
3. Para eliminar os íons sulfato que ficam presos na resina, devem-se percolar 250mL da solução de NH_4OH 0,2M e, em seguida, 500 mL da solução de NH_4NO_3 - NH_4OH 0,2M.
4. Para eluir o tório retido na resina percola-se uma solução de NH_4HCO_3 2M - NH_4OH até pH 9,0 (Tabela 3) com uma vazão de aproximadamente 3 mL/min (Tabela 4).
5. A precipitação do oxocarbonato de tório com ácido nítrico concentrado, na faixa de pH 3,5 a 5,0 apresenta um rendimento superior a 99,5%.
6. Para a dissolução de 100g de ThOCO_3 úmido são necessários cerca de 90mL de HNO_3 concentrado e se obtém uma solução de nitrato de tório com cerca de 130g/L em tório.

O processo é muito simples e tem as seguintes vantagens :

- a) Todas as operações do processo são executadas à temperatura ambiente.

- b) Usa-se um número pequeno de reagentes convencionais (NH_4OH , HNO_3 , NH_4HCO_3 e NH_4NO_3).
- c) A eluição é facilitada pela alta complexação do tório no meio carbonato.
- d) Permite a eliminação completa dos ânions : silicato e sulfato (o sulfato é parcialmente retido como $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^{2+}$, mas é facilmente eliminado).
- e) Permite a obtenção do tório de pureza comercial, praticamente isento de seu mais inconveniente descendente, o radio-228, que fica confinado evitando-se, desta forma, sua disseminação incontrolada pelo meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IKUTA, A.; Tecnologia de purificação de concentrado de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-TBP-Varsol}$. Instituto de Energia Atômica (IEA. Diss.035), São Paulo, dez. 77.
2. ZINNER, L.B.; Produção e aplicação das terras raras - Um campo pouco explorado no Brasil. In: VICENTINI, G & ZINNER, L.B. COORD. QUÍMICA DAS TERRAS RARAS : Anais VI Simpósio Anual da ACIESP , (Publ. ACIESP. 36-11), São Paulo, 110-39, 82.