

REAPROVEITAMENTO DO TÓRIO CONTIDO EM RESÍDUOS PROVENIENTES DA
USINA DE PURIFICAÇÃO DO TÓRIO

David Brandão Filho, Emílio Carlos Bassinello Hespanhol, Shigueaki
Baba, Luiz Efraim Torres Miranda e José Adroaldo de Araujo.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP
Cidade Universitária "ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

RESUMO

Realizou-se um estudo com o objetivo de estabelecer um processo químico visando o reaproveitamento do tório presente nos resíduos provenientes da Usina de Purificação do Tório do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Utilizou-se no processo de reaproveitamento do tório a técnica de extração com solventes usando-se nos estudos desenvolvidos, como agente extrator, solução de TBP/diluyente.

Estudou-se em laboratório a influência das variáveis : concentração de tório na solução, acidez da fase aquosa, relação entre os volumes das fases orgânica e aquosa, porcentagem de TBP/Varsol e o tempo de contacto entre as fases na extração do tório e dos lantanídeos.

RECOVERY OF THORIUM CONTAINING WASTE FROM THE THORIUM
PURIFICATION PLANT

David Brandão Filho, Emílio Carlos Bassinello Hespanhol,
Shigueaki Baba, Luiz Efraim T. Miranda e José Adroaldo
de Araujo

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP
Cidade Universitária " ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

ABSTRACT

A study has been developed in order to establish a chemical process for recovering thorium from wastes produced at the Thorium Purification Plant of the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

The recovery of thorium in this process will be made by means of solvent extraction technique. Solutions of TBP/Varsol were employed as extracting agent during the runs.

The influence of thorium concentration in the solution, aqueous phase acidity, volume ratio of the phase, percentage of TBP/Varsol and the contact time of the phases on the extraction of thorium and lantanides was determined.

INTRODUÇÃO

Realiza-se a purificação do tório no IPEN, usando-se a técnica de extração com solventes (extração do tório com TBP/Var-sol^(1,2)).

A fase aquosa resultante desta operação contém, ainda um teor de tório tal (cerca de 2%) que justifica o presente estudo, com a finalidade de recuperá-lo.

Visando a estocagem provisória dos elementos presentes nesta fase aquosa, principalmente tório e lantanídeos, foram eles precipitados sob a forma de seus hidróxidos usando solução de hidróxido de sódio. O precipitado assim obtido é denominado RETOTER (resíduo de tório e terras raras/lantanídeos). Até o presente foram acumuladas aproximadamente 12 toneladas deste material.

A quantidade de retoter produzida mensalmente corresponde a 25% da massa de nitrato de tório tetra hidratado (NTT) fabricado.

O reaproveitamento do tório presente naquele resíduo permite reduzir as perdas na produção de NTT, economizar espaço evitando estocá-lo, além de solucionar problemas de proteção radiológica decorrentes da radioatividade natural associada ao tório e seus descendentes.

O objetivo do presente trabalho é estudar em laboratório, a influência sobre a extração do tório e dos lantanídeos, das seguintes variáveis: concentração do tório, acidez da fase aquosa, relação entre os volumes das fases orgânica e aquosa, porcentagem de TBP no diluente usado (varsol) e o tempo de contacto entre as fases.

Uma vez obtidos os resultados desse estudo há, então, possibilidade de estabelecer as condições operacionais do processo químico, cujo objetivo é a recuperação do tório presente no retoter.

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTO

Coluna de vidro com capacidade total de 500 mL.

Aagitador mecânico

Espectrômetro de radiação gama Norland, modelo 5400, de 4096 canais acoplado a um detector de germânio intrínseco de 100 cm³ de volume e resolução de 1,80 KeV para o pico de 1,33 MeV do ⁶⁰Co. Medidor de pH Metrohm, modelo E-521.

REAGENTES

Solução de TBP/Varsol 45% (v/v).

HNO₃ concentrado, Merck.

Soluções de Na₂CO₃ 2g/L e 5g/L.

Solução padrão de EDTA 0,025M.

PROCEDIMENTO

O material de partida empregado nos estudos da extração do tório com TBP/Varsol foi o retoter cuja composição química é apresentada na Tabela I.

Os resultados obtidos nas operações de dissolução do retoter seja com HCl concentrado, seja com HNO₃ concentrado, mostraram que é necessário empregar 1 parte, em volume, do ácido para 5 partes, em massa, do retoter para sua dissolução.

Nos experimentos de extração do tório empregaram-se as soluções obtidas na dissolução do retoter com ácido nítrico.

TABELA 1

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO RETOTER
(VALORES ENCONTRADOS NO MATERIAL SECO)

ESPECIE QUÍMICA	TEOR(%)	ESPECIE QUÍMICA	TEOR(%)
H ₂ O	68	Sn	0,003
* R ₂ O ₃	11,85	V	0,003
* ThO ₂	10,37	Cu	0,0015
* Ln ₂ O ₃	1,48	Ca	0,25
Cd	< 0,2	Zr	3
B	~ 0,01	Ti	0,30
P	~ 0,15	Dy	0,08
Fe	~ 0,075	Eu	N.D.
Cr	< 0,015	Gd	0,5
Ni	< 0,0045	Ho	0,01
Zn	< 0,15	La	0,05
Si	~ 0,006	Nd	N.D.
Al	~ 0,006	Pr	N.D.
Mn	~ 0,0025	Sm	N.D.
Mg	~ 0,045	Tb	0,08
Pb	~ 0,1	Y	0,001

* Calculado sobre Massa Úmida

Ln₂O₃ - Óxidos de lantanídeos

N.D. - Não detectado

Os valores estudados das variáveis que influem sobre a extração foram :

1. Concentração do tório na solução : intervalo de 25 a 150 g ThO_2/L .
2. Concentração do ácido nítrico : intervalo de 1 a 8 molar.
3. Relação entre os volumes das fases orgânica (FO) e aquosa (FA): $\text{FO/FA} = 3/1; 2/1; 1/1$ e $1/2$.
4. Porcentagem de TBP em varsol : intervalo de 5 a 55%.
5. Tempo de contacto entre as fases : intervalo de 5 a 30 minutos.

I.1. Operação de Extração em um Estágio

Todos os experimentos de extração foram realizados mantendo o volume total, ou seja, a soma dos volumes de ambas as fases constante e igual a 200 mL.

O equipamento usado para as operações de extração é o indicado na Figura 1.

O contacto entre as fases foi feito por meio de agitação mecânica, sendo a rotação de cerca de 800 rpm.

Após a operação de extração, a fase orgânica foi lavada com água (100mL) e, em seguida, o tório foi revertido para a fase aquosa utilizando, em uma primeira etapa, solução de Na_2CO_3 de concentração 2g/L e, posteriormente, 5g/L.

Após o contacto entre as fases houve sempre um tempo de repouso de 5 minutos permitindo, desta forma, a separação entre elas.

No estudo da influência da concentração do tório sobre a extração mantiveram-se constantes : acidez em 1 molar; a relação entre os volumes das fases em 1; a concentração de TBP em varsol em 45% e o tempo de agitação em 15 minutos.

Nos demais estudos procedeu-se de maneira análoga mantendo a concentração do tório em torno de 100g ThO_2/L e as condições acima mencionadas, variando os parâmetros em estudo.

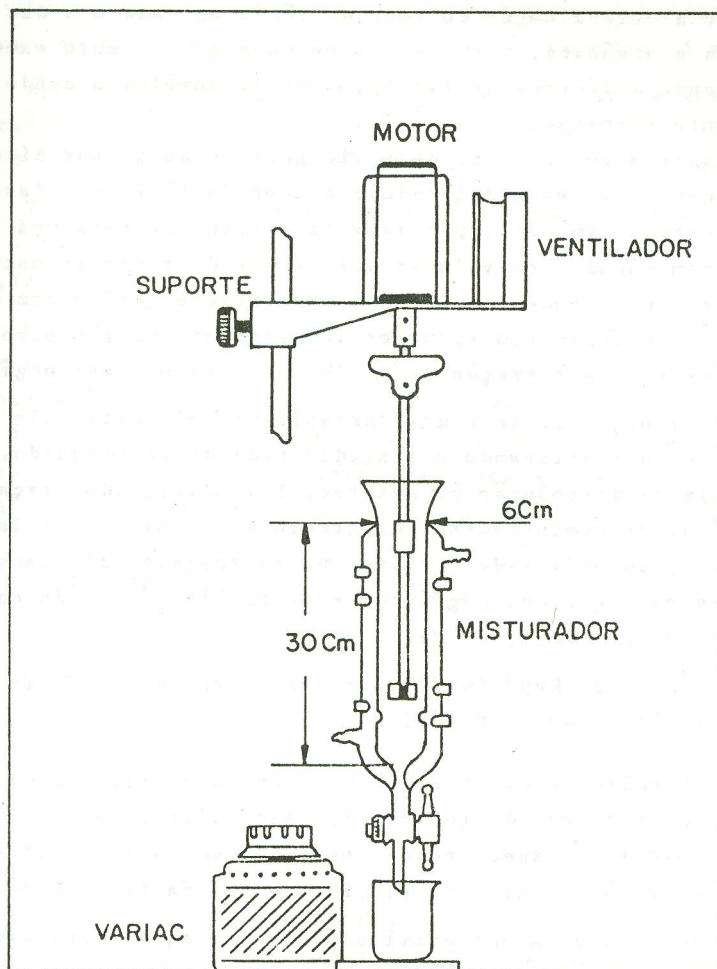


Figura 1 - Equipamento utilizado na extração do tório com TBP/varsol

Fez-se a determinação do teor de tório em cada uma das fases, aquosa e orgânica, resultantes de cada experimento executado, utilizando a técnica de titulação complexométrica sendo o EDTA o agente complexante do tório.

Nas fases aquosas estas determinações foram feitas diretamente, enquanto que para determinar o teor de tório nas fases orgânicas este último foi, previamente, revertido para uma fase aquosa. Foram somados os valores dos teores de tório encontrados nas frações correspondentes à lavagem da fase orgânica com água e a reversão do tório com soluções de carbonato de sódio, correspondendo, esta soma à fração de tório presente na fase orgânica.

A determinação do teor dos lantanídeos foi feita pela técnica radiométrica adicionando o traçador radioativo adequado. A solução obtida na dissolução do retoter, foi adicionado traçador de $^{152,154}\text{Eu}$. Determinaram-se, diretamente, em alíquotas de ambas as fases, as atividades referentes ao traçador adicionado, integrando as contagens na região do espectro do $^{152,154}\text{Eu}$ correspondente à energia de 1,408 Mev.

I.2. Estudo da Reprodutibilidade da Extração do Tório e Lantanídeos em um Estágio.

Com a finalidade de determinar a reprodutibilidade do comportamento da extração do tório e dos lantanídeos foi realizado um conjunto de três experimentos variando, em cada um deles, a concentração do ácido nítrico (1; 2; 3 e 4M) na fase aquosa.

O procedimento experimental adotado foi aquele indicado no item I.1.

I.3. Operação de Extração em Três Estágios em Pseudo-Contra corrente.

Para a realização deste tipo de experimento utilizaram-se simultaneamente, três colunas de vidro iguais àquela apresentada na Figura 1.

Pré-equilíbrio das Fases

A cada uma das três colunas de vidro foram adicionados volumes iguais (100mL) de fase aquosa constituída pela solução original de retoter a partir da qual o tório será extraído (FA_1 , FA_2 e FA_3), Figura 2.

Colocaram-se 100mL de solução de TBP/varsol 45% (FO_1) na coluna número 1 procedendo-se à agitação durante 15 minutos.

Após o repouso necessário para a separação entre as fases, a orgânica foi transferida para a segunda coluna, contactando-a com a fase aquosa FA_2 que aí já fora colocada previamente.

Tal procedimento foi repetido mais uma vez transferindo, agora, a fase orgânica, FO_1 , para a terceira coluna e agitando-a com FA_3 .

Concomitantemente com o deslocamento desta fase orgânica, duas novas porções, de 100mL cada, da solução de TBP/varsol 45% isenta de tório, (FO_2 e FO_3), foram adicionadas, sucessivamente, à primeira coluna, sendo, após as operações de extração (agitação de 15 minutos), transferidas para a segunda e terceira colunas, uma após a outra.

Após estas três operações foram retiradas, a fase orgânica (FO_1) da coluna número 3 e a fase aquosa (FA_1) da coluna número 1.

Em cada uma destas fases foram determinados os teores de tório e de lantanídeos, de acordo com as técnicas já citadas.

Equilíbrio das Fases

Após a etapa de pré-equilíbrio, conforme descrita no parágrafo anterior, novas frações das fases aquosas e orgânica foram sendo adicionadas nas colunas de números 3 e 1, respectivamente, e, executadas as operações de extração.

Tais adições foram repetidas (Figura 3) até atingir o equilíbrio entre as fases. Esta circunstância foi demonstrada pelo fato de os valores dos teores de tório e de lantanídeos determinados em frações sucessivas, tanto da fase aquosa quanto da orgânica (FA_n e FA_{n+1} e, também, FO_m e FO_{m+1}), apresentarem-se constantes.

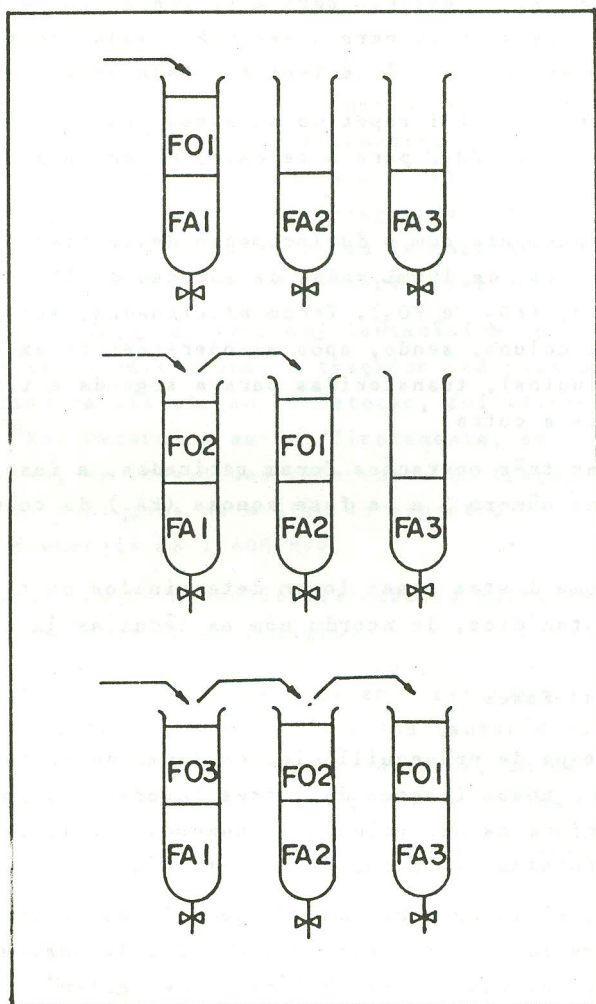


Figura 2 - Pré-equilíbrio das fases na operação de extração em três estágios em pseudo-contracorrente.

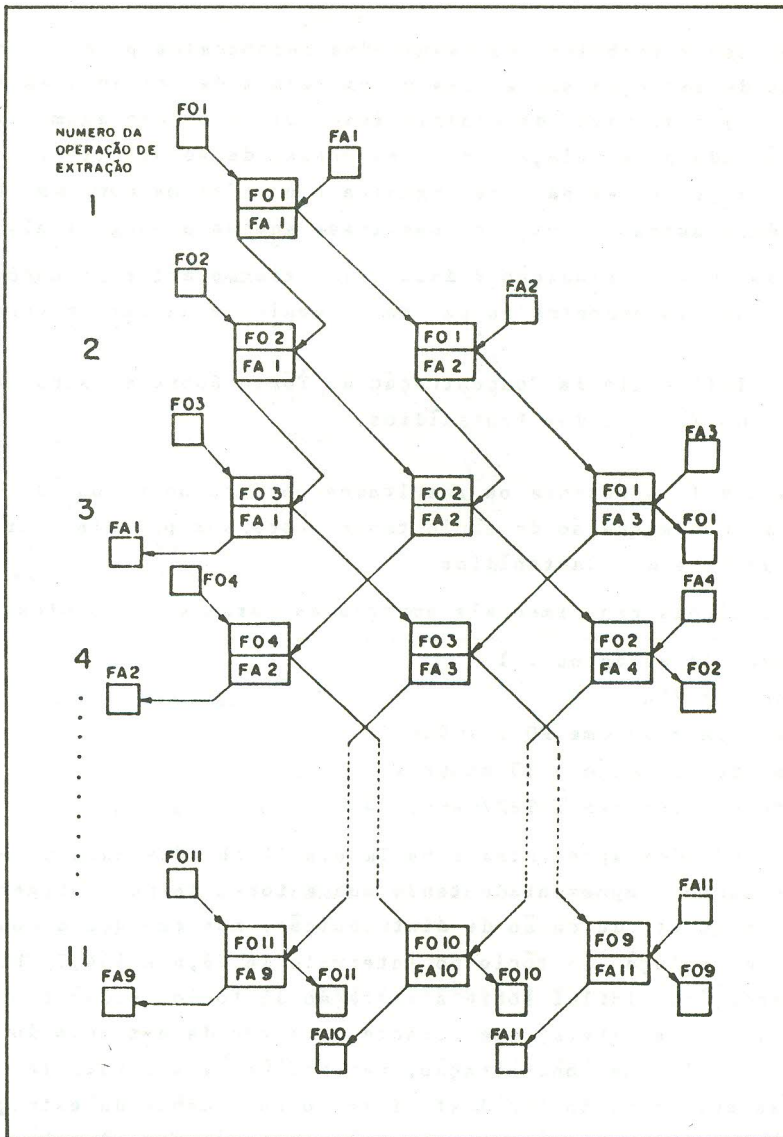


Figura 3 - Equilíbrio das fases na operação de extração em três estágios em pseudo-contracorrente.

II. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, os resultados encontrados para o rendimento de extração são expressos em termos de porcentagem de extração (ZE) e de razão de distribuição (D). A porcentagem de extração é dada pela relação entre as massas de soluto (tório ou lantanídeos) presentes na fase orgânica e no sistema como um todo (soma das massas encontradas nas fases aquosa e orgânica).

A razão de distribuição é dada pela relação entre as concentrações do soluto encontradas na fase orgânica e na fase aquosa.

II.1. Influência da Concentração do Tório Sobre a Extração do Tório e dos Lantanídeos.

A Tabela II apresenta os resultados obtidos no estudo da influência da concentração do tório tanto sobre sua própria extração como sobre a dos lantanídeos.

As condições experimentais empregadas foram as seguintes:

Números de estágios : 1

Relação FO/FA: 1

Volume FA = volume FO : 100mL

Tempo de agitação : 15 minutos

Mistura extratora : TBP/varsol 45%

Os resultados apresentados na Tabela II obtidos para a extração do tório, representada tanto sob a forma de porcentagem de extração quanto de razão de distribuição, mostram que a concentração da solução de tório no intervalo de 28,6 a 154,3gThO₂/L, praticamente, não influi sobre a extração do tório. Pode-se observar também, nesta Tabela, que durante o estudo da extração do tório em função da sua concentração, não foi mantida constante a acidez das soluções. Apesar deste fato, o rendimento da extração do tório manteve-se constante como poderá ser observado no estudo apresentado no item II.2.

Os resultados da Tabela II mostram também que ocorre uma diminuição acentuada na extração dos lantanídeos com o aumento simultâneo da concentração de tório e da acidez da solução.

TABELA II - Variação de Porcentagem de Extração do Tório e Lantanídeos em Função da Concentração da Solução de Tório.

ThO ₂ (g/L)	HNO ₃ (M)	Tório		Lantanídeos	
		ZE	D	ZE	D
28,6	0,1	64,9	1,9	36,4	0,6
32,2	1,2	82,4	4,7	-	-
55,1	1,2	77,3	3,4	-	-
57,2	0,2	69,3	2,3	13,3	0,2
85,7	0,1	78,9	3,7	12,7	0,2
99,9	1,3	83,4	5,0	-	-
114,3	0,4	81,4	4,4	10,4	0,1
154,3	1,7	72,0	2,6	-	-

(-) Não determinado

II.2. Influência da Concentração do Ácido Nítrico sobre a Extração do Tório e dos Lantanídeos.

Os experimentos foram realizados nas mesmas condições citadas no item II.1.

Os resultados dos estudos efetuados encontram-se na Tabela III.

Verifica-se, ao examinar os valores apresentados na Tabela III, que a variação da concentração do ácido nítrico, no intervalo de 1 a 8 molar, praticamente, não influi sobre a extração do tório.

Outrossim, os resultados obtidos neste estudo, confirmam aqueles já apresentados na Tabela II, mostrando, não existir influência da concentração do tório, no intervalo considerado, sobre sua extração.

Com relação à extração dos lantanídeos, os resultados mostram uma diminuição na extração à medida que a concentração do ácido nítrico aumenta de 1 para 4 molar.

TABELA III - Variação da Porcentagem de Extração do Tório e dos Lantanídeos em Função da Concentração do Ácido Nítrico.

HNO ₃ (M)	ThO ₂ (g/L)	Tório		Lantanídeos	
		%E	D	%E	D
1	79	77,1	3,4	10,3	0,1
2	79	75,3	3,1	9,3	0,1
3	79	75,6	3,1	7,2	0,08
4	79	78,1	3,6	4,7	0,05
1	100	76,1	3,2	-	-
2	100	76,1	3,2	-	-
3	100	75,0	3,0	-	-
4	100	75,2	3,0	-	-
5	70	79,9	4,0	-	-
6	70	80,3	4,1	-	-
7	70	82,6	4,7	-	-
8	70	82,2	4,6	-	-

(-) Não determinado.

II.3. Influência da Relação FO/FA sobre a Extração do Tôrio.

No experimento em que se examinou a influência da relação entre os volumes das fases orgânica e aquosa (FO/FA) sobre a extração, verificou-se um aumento acentuado na extração do tôrio, quando a relação FO/FA variou de 1/3 para 2. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela IV.

TABELA IV - Variação da Extração do Tôrio em Função da Relação FO/FA.

FO/FA	ThO ₂ (g/L)	ZE
1/3	154,3	31,1
1/2	154,3	42,3
1	154,3	68,7
2	154,3	94,2
1/3	114,3	38,6
1/2	114,3	43,9
1	114,3	72,1
2	114,3	95,7

II.4. Influência da Porcentagem do TBP em Varsol sobre Extração do Tôrio e dos Lantanídeos.

A Tabela V apresenta os resultados referentes ao experimento realizado com a finalidade de determinar a influência do teor de TBP em sua mistura com varsol, sobre a extração do tôrio e dos lantanídeos.

Como era de esperar, nota-se, pelos valores apresentados, que a extração tanto do tôrio como dos lantanídeos aumenta quando são usadas soluções de teores crescentes de TBP na mistura TBP/diluente.

Frente aos resultados apresentados na Tabela V, conclui-se que, embora haja um aumento na extração tanto do tório quanto dos lantanídeos com o aumento do teor de TBP na mistura extratente, será possível obter um enriquecimento em tório na fase orgânica, quando a extração do retoter for realizada. Isto porque, a porcentagem de extração do tório é maior do que a dos lantanídeos, nas mesmas condições experimentais.

TABELA V - Variação da Extração do Tório e dos Lantanídeos em Função da Porcentagem do TBP em Varsol.

TBP em Varsol (%)	ThO ₂ (g/L)	Tório		Lantanídeos	
		%E	D	%E	D
5	154,3	7,9	0,09	-	-
15	154,3	20,8	0,3	-	-
25	154,3	30,9	0,5	-	-
30	114,3	53,7	1,1	4,0	0,04
35	93,1	63,0	1,7	6,0	0,06
40	93,1	72,7	2,7	7,6	0,08
45	100	76,1	3,2	11,2	0,1
50	93,1	80,3	4,1	-	-
55	93,1	85,6	5,9	-	-

(-) Não determinado.

II.5. Influência do Tempo de Agitação sobre a Extração do Tório

Os resultados experimentais obtidos que estão apresentados na Tabela VI mostram que o aumento do tempo de agitação apresenta pequena ou nenhuma influência sobre a extração do tório.

TABELA VI - Variação da Extração do Tório em Função do Tempo de Agitação

Tempo (min)	ThO ₂ (g/L)	Tório	
		ZE	D
5	93,1	74,2	2,9
10	93,1	76,0	3,2
15	100	76,1	3,2
20	93,1	76,7	3,3
30	93,1	77,3	3,4

II.6. Reprodutibilidade na Extração do Tório e dos Lantanídeos.

A Tabela VII apresenta os resultados referentes ao estudo da reprodutibilidade na extração do tório e dos lantanídeos obtidos nos experimentos em que a concentração do ácido nítrico variou de 1,6 a 4,4 molar.

Os resultados apresentados mostram boa concordância quando são considerados os experimentos realizados em cada um dos diferentes valores de acidez, evidenciando desta forma, a reprodutibilidade atingida.

Entretanto, no caso da extração dos lantanídeos, apesar da boa reprodutibilidade obtida nos experimentos feitos utilizando um mesmo valor de acidez, nota-se uma diminuição acentuada no valor da porcentagem de extração (de 16 para 6%) quando a acidez aumenta de 1,6 para 4,4 molar.

TABELA VII - Reprodutibilidade da Extração do Tório e dos Lantanídeos

HNO ₃ (M)	ZE	Tório			ZE	Lantanídios		
		E X P E R I M E N T O						
		1	2	3		1	2	3
1,6	90,5	98,4	89,2	16,1	15,6	16,0		
2,5	93,6	88,8	89,4	12,4	14,6	14,7		
3,4	91,5	90,6	92,6	10,3	8,7	11,1		
4,4	92,0	91,8	96,2	6,2	7,2	6,2		

Concentração do tório na fase aquosa = 50g ThO₂/L.

II.7. Extração do Tório e dos Lantanídeos em Três Estágios

Os resultados obtidos no estudo da extração em três estágios encontram-se na Tabela VIII.

Pelos resultados da Tabela VIII, fica evidenciado que a extração do tório torna-se, praticamente, constante após a operação de extração número 7.

Tendo sido esta condição suficiente para considerar que, a partir deste ponto, o equilíbrio no sistema fora atingido para o tório. Obteve-se, neste caso, uma porcentagem média de extração para este elemento de 89%.

Malgrado o fato de o equilíbrio ter sido alcançado para o tório a partir da operação número 8, no caso dos lantanídeos conforme mostram os respectivos valores, também apresentados na Tabela VIII, o equilíbrio estabeleceu-se a partir da operação número 6. O valor médio das porcentagens de extração referentes às operações de números 6 até 11 foi de 11%.

A diferença entre as porcentagens de extração encontradas para o tório e para os lantanídeos permite separá-los utilizando as condições experimentais estabelecidas.

TABELA VIII - Porcentagens de Extração do Tório e dos Lantanídeos na Operação Feita em Três Estágios.

Operação de Extração	ZE	
	Tório	Lantanídeos
1	97,6	93,5
2	90,2	-
3	82,9	54,0
4	86,0	-
5	86,4	28,9
6	87,3	13,3
7	86,7	11,0
8	89,0	-
9	89,0	13,8
10	88,9	13,5
11	88,8	9,3

(-) Não determinado

Sugestão para o Tratamento do Retoter Visando ao Reaproveitamento do Tório.

Tomando como base os resultados experimentais, obtidos em laboratório, nas operações de extração do tório e dos lantanídeos e que, conforme já mostrado, permitem obter a separação entre eles, sugere-se a sequência de operações apresentadas no Diagrama 1, para obter a recuperação do tório.

No mesmo Diagrama 1 apresenta-se, também, o balanço de massas referente ao respectivo processo, que foi calculado tomando como base 100 kg de retoter.

Serão executadas, em sistema de batelada e usando o mesmo recipiente, as seguintes operações: dissolução do retoter, filtração, extração e, finalmente, a reversão do tório da fase orgânica para a aquosa.

Uma vez realizada a dissolução com ácido nítrico concentrado, a solução é filtrada, o resíduo desprezado e a fração líquida é bombeada para o mesmo recipiente onde fora executada a dissolução. É, então, àquela adicionada a solução de TBP/varsol 45% e executada a operação de extração por meio de uma agitação mecânica durante 15 minutos.

Após a separação das fases, a aquosa, contendo a maior parte dos lantanídeos, é retirada do sistema e armazenada para uma possível recuperação posterior daqueles elementos. Da fase orgânica, ainda presente no mesmo recipiente, é retirado o tório por meio de uma operação inicial de lavagem com água e, finalmente, da reversão do tório com solução de carbonato de sódio.

O tório é, agora, separado desta solução precipitando-o sob a forma de hidróxicarbonato (OCTO), pela adição de solução de hidróxido de sódio.

Por meio de uma operação de filtração, o precipitado é isolado, sendo, posteriormente dissolvido com ácido nítrico.

Esta solução poderá, finalmente, ser juntada à solução com que, no processo já estabelecido e que é rotineiramente usado no IPEN, é alimentada a coluna de purificação final do tório. Obtendo-se, desta forma, o desejado reaproveitamento do tório presente no retoter.

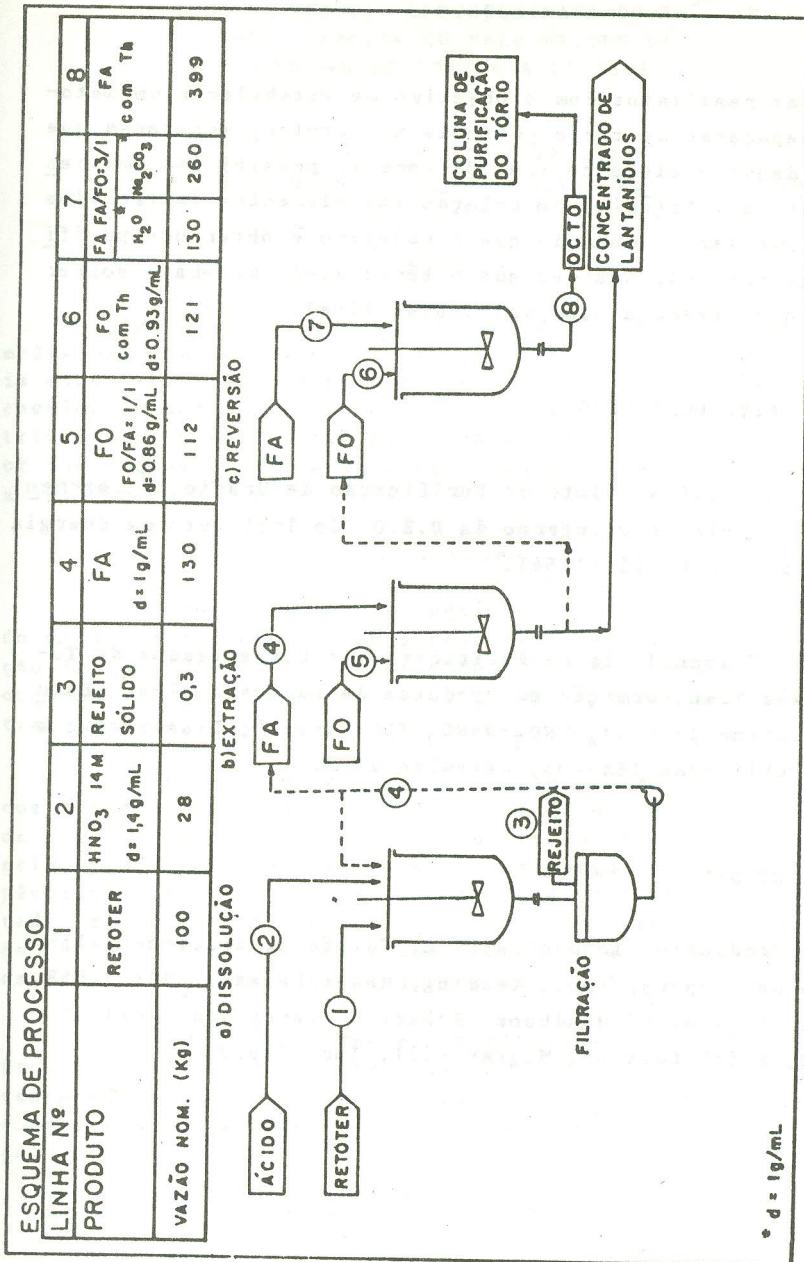


Diagrama 1 - Sequência de operações a serem realizadas em sistema de batelada para recuperar o tório contido no retoter.

CONCLUSÃO

Os estudos realizados com o objetivo de estabelecer um método para a separação do tório presente no retoter, mostraram que a extração daquele elemento com TBP/varsol, possibilita uma descontaminação satisfatória com relação aos elementos lantanídeos e demais impurezas, lembrando que o objetivo é obter uma purificação apenas parcial, uma vez que o tório ainda deverá sofrer a operação que levará à sua purificação final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRIL, K.J. " Usina Piloto de Purificação de Urânio Nuclearmente Puro ". Relatório interno da D.E.Q. do Instituto de Energia Atômica de São Paulo (1964).
2. IKUTA, A. " Tecnologia de Purificação de Concentrados de Tório e sua Transformação em Produtos de Pureza Nuclear. Estudo do sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-TBP-Varsol}$ "; Dissertação e Tese - Publicação IEA-035, Dezembro 1977.

OBRAS CONSULTADAS

Thorium Production Technology, F.L. Cuthbert, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; Reading, Massachusetts, USA, 1958.
Chemical Engineers' Handbook, Robert H. Perry and Cecil H. Chilton, Fifth Edition, McGraw-Hill, Inc., 1973.