

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

Mari Estela de Vasconcellos e Alcídio Abrão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo, Brasil  
e - mail: mstela@net.ipen.br  
aabrao@net.ipen.br

## RESUMO

Do processamento industrial da monazita brasileira obtiveram-se várias frações contendo tório e terras raras. Um concentrado típico de tório 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. Neste trabalho apresenta-se um processo alternativo de separação de tório dos elementos de terras raras por troca aniônica em meio ácido nítrico, a partir de um concentrado de tório bruto. Esta técnica envolve a adsorção preferencial de tório por um trocador aniônico na forma nitrato. A solução de partida contém  $30\text{g L}^{-1}$  em  $\text{ThO}_2$ ,  $16\text{g L}^{-1}$  em  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (lantânídeos) em  $\text{HNO}_3$  8 - 9M. Nestas condições o complexo aniônico hexanitrato de tório  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  é seletivamente fixado na resina, enquanto os elementos de terras raras e demais impurezas saem no efluente. A eluição do tório é feita quantitativamente com água. Posteriormente, recuperam-se os elementos de terras raras no efluente sob a forma de carbonato de terras raras ou dos nitratos, após destilação e aproveitamento do ácido nítrico.

**Palavras chaves:** tório, terras raras, separação, troca aniônica, meio nítrico

## I. INTRODUÇÃO

Do tratamento de soluções residuais geradas no processamento químico da monazita brasileira, obteve-se um concentrado de tório bruto constituído principalmente de hidróxidos de tório, terras raras, ferro, chumbo, cálcio e outras impurezas. Atualmente encontram-se estocadas 20 a 25 toneladas de hidróxido de tório bruto (HTBR), cuja composição química média é 50 – 56% de óxido de tório, 20 – 26% de óxidos de terras raras e 12 - 15% de umidade.

Estudou-se neste trabalho um processo de obtenção de compostos de tório, com mínima contaminação de terras raras a partir do concentrado de tório bruto possibilitando a sua utilização como matéria-prima para a produção de nitrato de tório puro.

O processo consiste, primeiramente, na dissolução nítrica do concentrado de tório bruto obtendo-se uma mistura de nitrato de tório – nitrato de terras raras. O segundo estágio consiste na separação de tório dos elementos de terras raras por cromatografia de troca aniônica.

Determinaram-se os parâmetros de dissolução ácida do concentrado de tório bruto, da capacidade de retenção de tório no sistema resina aniônica –  $\text{HNO}_3$  e estudou-se o comportamento individual dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio em resina aniônica forte.

Discutem-se os parâmetros operacionais de separação do tório dos elementos de terras raras como também a qualidade do produto final e o reaproveitamento dos lantânídeos.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

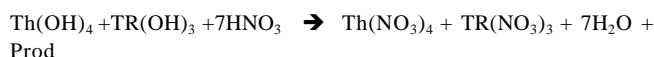
Equipamentos e reagentes.

- . agitador mecânico
- . agitador magnético com aquecimento
- . mufla de 20 –  $1200^\circ\text{C}$
- . estufa 50-  $300^\circ\text{C}$
- . coluna cromatográfica de vidro com 20 mm de diâmetro interno e 400 mm de comprimento

. ácido nítrico P. A, acetona, glicose  
 . resina aniônica forte tipo gel, matriz de copolímero de estireno e divinilbenzeno com grupos funcionais de amônio quaternário, granulometria 16 – 50 mesh marca AMBERLITE IRA 402 – procedência RHOM and HAAS

### III. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

**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 abaixo:



Insolúveis

O concentrado de tório bruto 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 à temperatura de aproximadamente 95°C. Desta maneira os silicatos são decompostos e a sílica é insolubilizada melhorando a filtrabilidade do produto da dissolução<sup>[1-3]</sup>.

Terminada a reação, submete-se a solução ácida à filtração para isolar os produtos insolúveis.

Posteriormente, ajusta-se a concentração do filtrado para 7 a 9M em nitrato.

**Cromatografia de troca Iônica.** O sistema cromatográfico de troca iônica estudado para a separação de tório dos elementos das terras raras compõe-se por um trocador aniônico, que após condicionado adequadamente é capaz de reter o tório sob a forma do complexo aniônico  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  - hexanitrato de tório<sup>[4-9]</sup>.

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

Os elementos de 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 Eu(II)<sup>[10]</sup>.

O Ce(IV) apresenta propriedades químicas muito semelhantes às do tório. Portanto, prepara-se a solução de carga do sistema cromatográfico por dissolução do hidróxido de tório bruto em ácido nítrico em presença de um agente redutor, cuja finalidade é reduzir o cério (IV) a cério (III). Como agentes redutores utilizaram-se a acetona e a glicose.

Após o condicionamento das resinas com HNO<sub>3</sub> 9M, inicia-se a percolação da solução de carga no sistema cromatográfico. O tório fica retido no trocador aniônico e os elementos de terras raras e as demais

impurezas permanecem no efluente. Recolhe-se o efluente em um depósito intermediário.

Posteriormente, remove-se o tório do sistema cromatográfico com ácido nítrico diluído ( apenas adição de água na coluna ) obtendo-se nitrato de tório puro<sup>[11, 12]</sup>.

Recuperam-se os elementos de terras raras contidos no efluente sob a forma de carbonato de terras raras.

Realizou-se o controle analítico dos experimentos por meio de técnicas de gravimetria, titulação complexométrica com EDTA, fluorescência de raios-X , ativação neutrônica e cromatografia líquida de alta eficiência.

### IV. PROCEDIMENTO

**Ensaio de dissolução ácida.** Nestes ensaios estudaram-se os parâmetros seguintes: ordem de adição dos reagentes, acidez inicial e tempo de digestão.

Realizaram-se ensaios com 3 diferentes ordens de adição dos reagentes água, HNO<sub>3</sub> concentrado, HNO<sub>3</sub> diluído visando estabelecer a ordem de adição dos reagentes na qual a dissolução seria completa e segura.

Na tabela 1 apresentam-se as condições experimentais.

Tabela 1 – Dissolução nítrica do hidróxido de tório bruto ( HTBR )

Exp N <sup>o</sup>	HNO <sub>3</sub> M	Tempo Digestão min	Ordem de Adição dos Reagentes		
			1 <sup>o</sup>	2 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>
1	5,5	30	H <sub>2</sub> O	HTBR	HNO <sub>3</sub>
2	6,6	30	H <sub>2</sub> O	HTBR	HNO <sub>3</sub>
3	7,9	30	H <sub>2</sub> O	HTBR	HNO <sub>3</sub>
4	14,0	30	HTBR	HNO <sub>3</sub>	-
5	6,6	30	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	HTBR
6	7,9	30	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	HTBR
7	7,9	60	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	HTBR

Em cada ensaio utilizaram-se 100 gramas de concentrado de tório bruto com 50% de ThO<sub>2</sub>, 26,4% de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( óxidos totais de terras raras ), 12,4% de H<sub>2</sub>O e 1% de SiO<sub>2</sub>. Realizaram-se as dissoluções à temperatura de 92-95°C. Terminada a reação transferiu-se a suspensão ácida para um funil de büchner e filtrou-se sob vácuo. Obteve-se uma torta residual correspondente a 0,32% da massa do concentrado de tório bruto inicial. Na tabela 2 apresentam-se os teores de tório, terras raras e demais impurezas metálicas na torta residual.

**Separação cromatográfica tório-terras raras .** Visando-se determinar a capacidade de retenção de tório sob a forma de seu complexo hexanitrato na resina aniônica realizaram-se experimentos preliminares utilizando soluções padrões de nitrato de tório.

Condicionou-se a resina com  $\text{HNO}_3$  7, 8 e 9M. Em seguida, determinou-se a capacidade de retenção de tório no sistema cromatográfico para cada concentração de  $\text{HNO}_3$ .

Inicialmente, transferiram-se para a coluna 50 mL de resina aniônica na forma cloreto. A seguir, percolou-se  $\text{HNO}_3$  7M até total conversão na forma nitrato. Em seguida, carregou-se a coluna com solução padrão de nitrato de tório  $30\text{g L}^{-1}$  em  $\text{ThO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  7M, com uma vazão de  $2\text{mL}/\text{minuto}$  até a saturação da resina.

Terminado o carregamento da resina com solução de nitrato de tório, iniciou-se sua lavagem com  $\text{HNO}_3$  7M, com a finalidade de remover o tório intersticial.

Realizou-se a eluição do tório com ácido nítrico diluído, pela simples adição de água à coluna.

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

Precipitou-se o tório eluído sob a forma de oxalato, o qual foi posteriormente calcinado a óxido.

Nos experimentos para separação de tório dos elementos de terras raras por cromatografia de troca iônica, no sistema  $\text{HNO}_3$  – resina aniônica forte observou-se que os elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio estavam sendo parcialmente retidos juntamente com o tório.

Para estudar o comportamento individual dos elementos de terras raras no mencionado sistema realizaram-se experimentos preliminares para determinação dos coeficientes de distribuição dos respectivos elementos.

Determinaram-se os coeficientes de distribuição dos lantânídeos pelo método de equilíbrio em resina aniônica forte Amberlite IRA 402 previamente condicionada com  $\text{HNO}_3$  8M

Inicialmente, preparou-se a solução de carga dissolvendo-se 1,0 grama dos óxidos ( lantânio, cério, praseodímio, neodímio ) - padrões certificados Johnson Matthey pureza 99,99% - em 70 mL  $\text{HNO}_3$  8M.

A seguir, evaporou-se a solução até seca e o resíduo foi retomado em  $\text{HNO}_3$  8M obtendo-se 60 mL de solução.

Realizou-se a dissolução do óxido de cério em presença de peróxido de hidrogênio 30% visando a dissolução completa do  $\text{CeO}_2$ . Retomou-se o resíduo de nitrato de cério com 2mL de  $\text{HNO}_3$  8M a quente e gotas de peróxido de hidrogênio 50%. Desta forma reduz-se o cério (IV) a cério(III).

Em seguida, transferiram-se 10 mL de resina na forma nitrato para um becker com 60mL de solução padrão de nitrato de praseodímio. Agitou-se a mistura mecanicamente durante 24 horas à temperatura ambiente.

Posteriormente, separaram-se as resinas da mistura por filtração. Terminada a filtração, submetem-se as resinas à lavagem com 10mL de  $\text{HNO}_3$  8M

para remoção da solução intersticial. Recolheram-se as lavagens juntamente com o filtrado.

Seguiu-se o mesmo esquema descrito acima para as soluções de nitrato de tório, nitrato de lantânio, nitrato de cério(III) e nitrato de neodímio.

Para separação de tório dos elementos de terras raras utilizou-se a solução de nitrato de tório – nitrato de terras raras obtida no experimento nº 7. Como agentes redutores de cério(IV) a cério (III) utilizou-se a acetona e glicose.

Para preparar a solução de carga transferiram-se para um tubo de ensaio 10 mL de nitrato de tório – nitrato de terras raras – Experimento nº 7 e aqueceu-o em banho – maria até  $50^\circ\text{C}$ .

A seguir, adicionaram-se 2 a 4mL de acetona e manteve-se o aquecimento constante durante 30 a 40 minutos, quando observou-se a redução total do Ce(IV) a Ce(III). A solução de coloração amarela descorou para levemente lilás ( neodímio ).

Posteriormente, resfriou-se a solução à temperatura ambiente e diluiu-a com  $\text{HNO}_3$  obtendo-se uma solução com  $30,6\text{g L}^{-1}$  de  $\text{ThO}_2$ ,  $16,2\text{g L}^{-1}$  de  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , acidez 8M e volume total de 60 mL.

Para preparar a solução de carga com glicose seguiu-se o mesmo esquema descrito acima. Para reduzir o Ce(IV) a Ce(III) utilizaram-se 127,0mg de glicose, para 300,0mg de cério.

Realizou-se a separação de tório dos elementos de terras raras seguindo-se o mesmo esquema descrito na determinação da capacidade de retenção de tório na resina aniônica.

## V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se na tabela 2 os teores de tório, terras raras e impurezas metálicas no resíduo proveniente da dissolução nítrica do concentrado de tório bruto.

Tabela 2 – Dissolução nítrica do concentrado de tório bruto . Tório, terras raras e impurezas metálicas no resíduo. Técnica analítica: espectrografia de emissão

Elemento	Teor (%)
Th*	> 88,10
La	< 0,6
Ce	2,0
Pr	< 0,75
Nd	2,0
Si	>> 4,0
Fe	2,5
Pb	< 0,045
Ca	< 0,0075

• elemento não analisado

Na tabela 3 apresenta-se a capacidade de retenção de tório pela resina aniônica forte.

Tabela 3 – Capacidade de retenção de tório em resina aniônica forte em função da concentração do ácido nítrico.  
Volume de resina = 50 mL

HNO <sub>3</sub> M	ThO <sub>2</sub> g	TÓRIO RETIDO	
		mgTh/mLresina	meqTh*/mLresina
7	2,37	41,65	0,36
8	2,69	47,28	0,41
9	2,64	46,40	0,40

\* base de cálculo complexo hexanitrato de tório

Determinaram-se os coeficientes de distribuição, Kd, a partir da equação seguinte:

$$Kd = Mr / Ms \quad \text{onde:}$$

- Mr e Ms são as quantidades de elemento em 1mL de resina úmida e em 1mL de solução padrão, respectivamente

Na tabela 4 apresentam-se os coeficientes de distribuição dos elementos tório, lantânio, cério, praseodímio e neodímio, respectivamente, em resina aniônica forte condicionada com HNO<sub>3</sub> 8M.

Tabela 4 – Coeficientes de distribuição dos elementos tório, lantânio, cério, praseodímio, neodímio em resina aniônica forte AMBERLITE IRA 402 em meio HNO<sub>3</sub> 8M

ELEMENTO	Kd
Th	2,26
La	0,94
Ce	1,03
Pr	0,69
Nd	0,43

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

Determinou-se o fator de separação de tório dos elementos de terras raras pela razão entre o coeficiente de distribuição de tório ( Kd<sub>Th</sub> ) e o coeficiente de distribuição dos elementos de terras raras ( Kd<sub>TR</sub> ), conforme a equação seguinte:

$$FS = Kd_{Th} / Kd_{TR}$$

Na tabela 5 apresentam-se os fatores de separação (FS) de tório dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio.

Tabela 5 – Fatores de separação de tório dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio em resina aniônica forte Amberlite IRA 402 em HNO<sub>3</sub> 8M

ELEMENTO	FS
La	2,40
Ce	2,19
Pr	3,28
Nd	5,22

Na tabela 6 pode-se observar o nível de impurezas do nitrato de tório eluído do sistema cromatográfico.

Tabela 6 – Composição do nitrato de tório eluído Técnica Anal. Fluorescência de raios -X

Constituinte	Teor (%)	
	Agente Redutor	
	Propanona	Glicose
ThO <sub>2</sub>	97,70	95,90
CeO <sub>2</sub>	1,23	2,30
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,46
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,28	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,73
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,01	-

Nas dissoluções realizadas em acidez inicial inferior a 7,9M ( experimentos 1, 2 e 5 ) a sílica permaneceu solúvel.

Durante a realização dos experimentos 3 e 4 observou-se a formação de espuma provocando um aumento do volume de até 3 vezes. Descartaram-se estes procedimentos devido aos riscos de transbordamento do reator.

O tempo de filtração do experimento 7 foi cerca de 50% menor do que o tempo de filtração do experimento 6. A diminuição no tempo de filtração foi possível com o aumento do tempo de digestão de 30 minutos para 60 minutos.

A partir dos resultados pode-se concluir que as melhores condições de dissolução do concentrado de tório bruto são as descritas no experimento 7 ( Tabela 1).

Conforme os resultados apresentados na tabela 3 pode-se concluir que a melhor retenção de tório

se deu no sistema cromatográfico condicionado com HNO<sub>3</sub> 8M.

A partir dos resultados apresentados na tabela 4 pode-se observar que a retenção dos elementos lantânio, praseodímio e neodímio diminui com o aumento do número atômico. O elemento retido em maior quantidade é o cério.

De acordo com os fatores de separação apresentados na tabela 5, conclui-se que é possível separar tório dos elementos lantânio, cério, praseodímio e neodímio no sistema resina aniônica forte – HNO<sub>3</sub> 8M.

## VI. CONCLUSÃO

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

Contudo, 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 o uso em camisas incandescentes para iluminação a gás.

O IPEN há anos é o fornecedor de nitrato de tório para fabricação de camisas para lâmpião 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 – 47g Th L<sup>-1</sup> de resina úmida, a operação é simples e relativamente rápida. O eluído contém em média 24g L<sup>-1</sup> em tório. O processo permite a recuperação do ácido nítrico 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. Neste trabalho o interesse dos autores, como demonstrado, é a separação de macroquantidades tanto de tório como das terras raras.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] 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

[2] Cuthbert, F. L. **Thorium production technology**, Reading, Massachusetts: Addison – Wesley, 1958

[3] Moeller, T. **The chemistry of the lanthanides**, chapter 44 of *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Oxford, Pergamon Press, 1975

[4] Abrão, A. **Operações de troca iônica**. Publ. Inst. de Química da Universidade de São Paulo IQ/USP, 1972

[5] Marhol, M. **Ion exchangers in analytical chemistry, their properties and use in inorganic chemistry**. Amsterdam, El Sevier Scientific, 1982

[6] Danon, J. **Separation of thorium and rare-earth elements in nitric acid media by anion exchange**, J. Inorg. Nucl. Chem., v.5, p. 237-239, 1958

[7] Danon, J. **Adsorption of thorium by anion – exchange resins from nitric acid media**, J. American Chem. Society, v.78, p. 5953-5954, 1956

[8] Fritz, J. S.; Garrada, B. B. **Anion Exchange separations of thorium using nitric acid**, Anal. Chem., v.34, p. 1387-1389, 1962

[9] Korkisch, J. ; Tera, F. **Separation of thorium by anion exchange**, Anal. Chem., v.33, p. 1264-1266, 1961

[10] Abrão, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994

[11] Olszak, M.; Hubicki, Z. **Studies of sorption and separation processes of rare earth element complexes on the anion – exchanger wolfatit SBW in the CH<sub>3</sub>OH-HNO<sub>3</sub> system**, Hydrometallurgy, v. 50, p. 261-268, 1998

[12] Kutun, S.; Akseli, A. **New elution agent, sodium trimetaphosphate, for the separation and determination of rare earths by anion – exchange chromatography**, J. Chromatography A, v. 847, p. 261-269, 1999

## ABSTRAT

A crude thorium hydroxide is obtained from the alkaline decomposition of Brazilian monazites.

The main constituents of this fraction are: 50-56% thorium, 20-26% rare earths and some minor impurities such as silica, iron and lead.

An alternative process of anion exchange in nitric acid has been studied for sequential separation of thorium from rare earths elements.

This technique involves the preferential sorption of thorium from a 8 – 9M HNO<sub>3</sub> solution containing 30,6g L<sup>-1</sup> ThO<sub>2</sub> and 16g L<sup>-1</sup> TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by anion exchanger, Amberlite IRA- 402, in NO<sub>3</sub><sup>-</sup> form. In this condition the anionic complex [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> is selectively fixed in the resin while rare earths elements are collected in the effluent. Thorium is eluted quantitatively from the resin with demineralized water.

The thorium nitrate prepared by the process described in this paper is pure enough for the use in the gas mantle fabrication.