## INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

# USOS DAS CROMATOGRAFIAS DE EXTRAÇÃO E DE TROCA IÔNICA NA SEPARAÇÃO DE TÓRIO E TERRAS RARAS DE UM RESÍDUO GERADO NA UNIDADE DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO. APLICAÇÃO DAS TERRAS RARAS COMO CATALISADORES NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

JOSIANE ZINI

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador: Dr. Alcídio Abrão Co-orientadora: Dra. Fátima M. S. de Carvalho

São Paulo Março/2010

Aos meus pais, Raul e Silvia, pela vida e amor incondicional.

### AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela oportunidade, por sempre estar nos concedendo chances de nos corrigirmos e melhorarmos.

À minha família, por todo apoio, incentivo e dedicação. É com muito amor que agradeço a presença de vocês na minha vida.

Ao Dr. Alcídio Abrão, pela confiança, orientação deste trabalho e tantos outros ensinamentos os quais só um *Mestre* pode oferecer.

À Dra. Fátima M. S. de Carvalho, *muito obrigado por tudo*, tenho certeza que jamais, em toda a eternidade, conseguirei encontrar palavras para expressar todo meu sentimento de gratidão.

Ao IPEN pela oportunidade de realização deste trabalho e de poder adquirir tanto conhecimento.

À Vaneska Karpinski Borgo e todos os seus, obrigado seria pouco por toda a ajuda e incentivo. Que Deus os ilumine sempre.

À Savana, Márcia e todos os amigos da ACCV, pelo apoio e palavras amigas em todas as horas.

Ao Rafael M. Costola e seus pais, Mair e Carlos Alberto, obrigado por todo carinho e compreensão.

Ao Dr. Casimiro Jaime A S. Munita, pelos ensinamentos e ajuda neste trabalho.

Ao Dr. José Oscar William Vega Bustillos, por toda a ajuda e tantas conversas de incentivo.

Ao Dr. Fábio Bellot Noronha, do INT, pelas análises da eficiência dos catalisadores de terras raras.

Ao Dr. Marcos Scarpin, do IPEN, pelas análises de fluorescência de raios-x.

Aos amigos João Coutinho Ferreira e Antônio Alves de Freitas, obrigado pela amizade, apoio, incentivo e por me ensinarem os "primeiros passos" na execução deste trabalho.

Aos técnicos Edson Takeshi, João Batista, Ricardo Cavaleiro, Pedro Vicente, Renato Giordano, agradeço toda a ajuda na execução deste trabalho e amizade.

Obrigado às Dras. Maria Claudia F. C. Fellinto, Mitiko Yamamura, Ruth L. Camillo e a todos (as) os pesquisadores e bolsistas do CQMA pela amizade e contribuições.

Por fim, agradeço a todos os que passaram pela minha vida neste período, de forma positiva e negativa, todos deixaram uma lição de crescimento.

"Precisa haver um jovem que goste de aprender e um orientador com paciência para ensinar"

Alcídio Abrão

# USOS DAS CROMATOGRAFIAS DE EXTRAÇÃO E DE TROCA IÔNICA NA SEPARAÇÃO DE TÓRIO E TERRAS RARAS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS GERADOS NA UNIDADE DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO DO IPEN. APLICAÇÃO DAS TERRAS RARAS COMO CATALISADORES NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Josiane Zini

#### RESUMO

Na década de 70 operou-se no IPEN/CNEN-SP uma instalação piloto para estudos do processamento de diferentes concentrados de tório obtidos do tratamento químico da monazita com intuito da obtenção de compostos de tório de pureza nuclear. Esta instalação passou a operar em escala industrial em 1985, gerando em torno de 25 toneladas de resíduo até meados de 2002, quando encerrou suas atividades. Este resíduo contendo tório e terras raras foi denominado Retoter (Resíduo de Tório e Terras Raras) e armazenado no galpão de Salvaguardas do IPEN. O presente trabalho estuda o tratamento deste resíduo, visando questões ambientais, radiológicas e tecnológicas. Estudaram-se dois processos cromatográficos para a separação do tório das terras raras. Um deles, a cromatografia de extração, onde o agente extrator fosfato de tri-n-butila foi suportado em resinas poliméricas Amberlite XAD16. O outro processo, estudado para fins comparativos, já que o material utilizado na cromatografia de extração é inédito no que diz respeito à separação do tório, foi a cromatografia de troca iônica utilizando resinas catiônicas fortes DOWEX 1-X8. Estudou-se, também, o processo cromatográfico de extração com o agente extrator DEHPA suportado em Amberlite XAD16 para o fracionamento, em grupos, dos elementos das terras raras. O tório foi separado com elevado grau de pureza para fins estratégicos e as terras raras recuperadas, livres de tório, foram testadas como catalisadores na reforma de etanol para a geração de hidrogênio, o qual é utilizado em células a combustível para a geração de energia elétrica.

## USES OF EXTRACTION AND ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY IN THE THORIUM AND RARE EARTHS SEPARATION FROM INDUSTRIAL RESIDUE GENERATED IN THORIUM PURIFICATION UNITY AT IPEN. APPLICATION OF RARE EARTHS AS CATALYSTS FOR GENERATION OF HYDROGEN

Josiane Zini

### ABSTRACT

In the 70's a pilot plant for studies of different concentrates processing obtained from the chemical processing of monazite was operated at IPEN / CNEN-SP, with a view to obtaining thorium of nuclear purity. This unity was operated on an industrial scale since 1985, generating around 25 metric tons of residue and was closed in 2002. This waste containing thorium and rare earths was named Retoter (Rejeito de Tório e Terras Raras, in portuguese) and stored in the IPEN Safeguards shed. This paper studies the treatment of the waste, aimed at environmental, radiological and technology. Were studied two cases for the chromatographic separation of thorium from rare earths. One of them was the chromatographic extraction, where the extracting agent tributyl phosphate was supported on polymeric resins Amberlite XAD16. The other method is studied for comparison purposes, since the material used in chromatographic extraction is unprecedented with regard to the separation of thorium, was the ion-exchange chromatography using DOWEX 1-X8 strong cationic resin. Was studied also the chromatographic process of extraction with the extracting agent DEHPA supported on Amberlite XAD16 for the fractionation in groups of rare earths elements. Thorium was separated with high purity for strategic purposes and rare earths recovered free from thorium, were tested as a catalyst for ethanol reforming to hydrogen obtaining which is used in fuel cells for power generation.

# SUMÁRIO

## Página

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	Generalidades sobre o tório	6
3.1.1	Ocorrência	9
3.1.2	Obtenção de concentrados de tório	12
3.1.3	Usos nucleares do tório	14
3.1.4	Usos não nucleares do tório	15
3.2	Generalidades sobre as terras raras	16
3.3	Generalidades sobre a cromatografia de extração	18
3.3.1	A fase estacionária na cromatografia de extração	19
3.3.1.1	Fosfato de tri-n-butila	21
3.3.1.2	Ácido Di(2-Etilhexil)fosfórico	23
3.3.2	Materiais utilizados como suporte	24

3.3.2.1	Resinas poliméricas Amberlite XAD	24
3.4	Cromatografia de troca iônica	31
3.4.1	Purificação de tório em sistemas de troca iônica	32
3.5	Catalisadores de terras raras na reforma do etanol	35
4	EXPERIMENTAL	38
4.1	Equipamentos	38
4.2	Materiais e reagentes	39
4.3	Métodos analíticos	40
4.3.1	Determinação da concentração de tório por titulação complexante	40
4.3.2	Determinação da acidez livre	40
4.3.3	Identificação de tório com Morina	40
4.3.4	Gravimetria	41
4.4	Metodologia	41
4.4.1	Preparo dos materiais cromatográficos e colunas	41
4.4.1.1	Materiais cromatográficos Amberlite XAD16	41
4.4.1.2	Resinas catiônicas fortes DOWEX 1-X8	43

4.4.1.3	Montagem das colunas cromatográficas	43
4.4.2	Padrões	44
4.4.2.1	Padrão de tório	44
4.4.2.1.1	Cromatografia de extração para obtenção de concentrados de tório	44
4.4.2.1.2	Cromatografia de troca iônica	45
4.4.2.2	Padrão de terras raras em cromatografia de extração	46
4.3	O Retoter	46
4.4.3.1	Amostragem e caracterização	46
4.4.3.2	Dissolução	48
4.4.3.3	Cromatografia de extração	48
4.4.3.4	Cromatografia de troca iônica	49
4.4.4	Obtenção dos óxidos para análise por espectrometria de fluorescência de raios-X	49
4.4.5	Catalisadores de terras raras	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Preparo dos materiais cromatográficos	52
5.1.1	Amberlite XAD16 – Fosfato de tri-n-butila (TBP)	52

5.1.2	Amberlite XAD16 – Ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA)	54
5.2	Estudos com soluções padrão	56
5.2.1	Padrão de tório	56
5.2.1.1	Estudo do comportamento de soluções padrão de tório por cromatografia de extração	56
5.2.1.1.1	Estudo da retenção de tório em função do teor de funcionalização de TBP nas resinas Amberlite XAD16	56
5.2.1.1.2	Estudo da retenção de tório em função da concentração de nitrato livre na solução carga	58
5.2.1.2	Estudo do comportamento de padrão de tório por cromatografia de troca iônica	60
5.2.1.2.1	Estudo da retenção de tório em função da concentração de nitrato livre na solução carga	60
5.2.2	Padrão de terras raras	62
5.2.2.1	Padrão de cério	62
5.2.2.2	Padrão de Hólmio	67
5.3	O Retoter	68
5.3.1	Amostragem e caracterização do Retoter ST	68
5.3.2	Amostragem e caracterização do Retoter TII	71

5.3.3	Tratamento do Retoter TII	74
5.3.3.1	Dissolução do material	74
5.3.3.1.1	Quantidade de tório e terras raras nos filtrados	76
5.3.3.2	Estudos de cromatografia de extração com o Retoter TII	77
5.3.3.2.1	Estudo do comportamento do Retoter TII por cromatografia de extração em função da funcionalização de TBP nas resinas Amberlite XAD16	77
5.3.3.2.2	Estudo do comportamento do Retoter TII por cromatografia de extração em função da concentração de nitrato livre na solução carga	80
5.3.3.2.3	Estudo do comportamento da cromatografia de extração do Retoter TII das soluções carga obtidas diretamente das lixiviações	84
5.3.3.2.4	Determinação do ponto de quebra da coluna XAD16/TBP50% para o Retoter TII	87
5.3.3.3	Estudos de cromatografia de troca iônica com o Retoter TII	88
5.3.3.3.1	Estudo por cromatografia de troca iônica do comportamento do Retoter TII das soluções obtidas diretamente das dissoluções	88
5.3.3.3.2	Determinação do ponto de quebra da coluna de troca iônica para o Retoter TII	92
5.3.4	Tratamento do Retoter ST	93
5.3.4.1	Dissolução do material	93

5.3.4.1.1	Quantidade de tório e terras raras obtidos nas dissoluções	96
5.3.4.2	Estudo da cromatografia de extração com o Retoter ST	97
5.3.4.2.1	Estudo do comportamento do Retoter ST por cromatografia de extração das soluções obtidas diretamente das dissoluções	97
5.3.4.2.2	Determinação do ponto de quebra da coluna XAD16/TBP50% para o Retoter ST	101
5.3.4.3	Cromatografia de troca iônica para o tratamento do Retoter ST	102
5.3.4.3.1	Estudo por cromatografia de troca iônica do comportamento do Retoter ST das soluções obtidas diretamente das dissoluções	102
5.3.4.3.2	Determinação do ponto de quebra da coluna de troca iônica para o Retoter ST	106
5.4	Estudos preliminares da utilização das terras raras como catalisadores na reforma a vapor do etanol	107
5.4.1	Preparo dos catalisadores	107
5.4.2	Desempenho dos catalisadores de terras aras na reforma a vapor do etanol	109
6	CONCLUSÕES	112
7	APÊNDICE A	116
8	APÊNDICE B	118
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	142

# 10REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS143

### LISTA DE TABELAS

Tabela	I	Página
TABELA 1	Propriedades físico-químicas do tório	8
TABELA 2	Composição média típica das monazitas brasileira, indiana e americana	e 10
TABELA 3	Anuário mineral brasileiro de 2000 das areias monazíticas	11
TABELA 4	Cores dos íons TR <sup>+3</sup>	17
TABELA 5	Algumas propriedades do TBP	22
TABELA 6	Algumas propriedades do DEHPA	23
TABELA 7	Pesos de 10mL das resinas XAD16 antes e após o contacto com diferentes quantidades de fosfato de tri-n-butila (TBP)	n 52
TABELA 8	Quantidade de agente extrator DEHPA adsorvido em 10mL de resina Amberlite XAD16	e 55
TABELA 9	Tório recuperado pelo sistema cromatográfico de extração com resinas XAD16 com diferentes teores de funcionalização de TBP com e sem o condicionamento ácido das colunas	n 2, 57
TABELA 10	Cério extraído pelos sistemas cromatográficos Amberlite XAD16 (1)DEHPA; (2)DEHPA preparada em etanol; (3)DEHPA/TOPO utilizando solução padrão	/ , 63

TABELA 11	Teores de tório nos resíduos contidos nas bombonas das quais foram retiradas amostras de Retoter ST, segundo a Salvaguarda do IPEN	68
TABELA 12	Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X do Retoter ST calcinado	70
TABELA 13	Análise do Retoter secado a 110°C via espectrometria de fluorescência de raios-X	71
TABELA 14	Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X do Retoter TII secado a 110°C	73
TABELA 15	Análises por espectrometria de fluorescência de raios-X das massas residuais de Retoter TII dos experimentos conduzidos variando-se a concentração de ácido nítrico na relação fixa 1:5 (resíduo úmido : volume de ácido)	75
TABELA 16	Massa de óxido de tório e terras raras obtidos da dissolução do Retoter TII úmido com ácido nítrico de diferentes concentrações, utilizando a relação 1:5	76
TABELA 17	Análise do óxido de tório e terras raras, por espectrometria de fluorescência de raios-X, obtido diretamente da dissolução do Retoter TII úmido com ácido nítrico 4mol.L <sup>-1</sup>	77

TABELA 18Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos oxalatos<br/>obtidos da eluição das colunas cromatográficas com diferentes<br/>teores de funcionalização de TBP nas resinas XAD16 em duas<br/>situações: com e sem condicionamento ácido, quando percolada<br/>solução de Retoter TII

79

- TABELA 19 Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos oxalatos precipitados a partir das soluções do efluente e do tório eluído, de cada experimento, variando-se a concentração de nitrato livre na 83 solução carga de Retoter TII
- TABELA 20 Características das soluções percoladas, obtidas pela dissolução de Retoter TII com HNO<sub>3</sub> 4 mol.L<sup>-1</sup> e 6 mol.L<sup>-1</sup> 85
- TABELA 21 Resultados da análise por fluorescência de raios-X dos óxidos obtidos das soluções de efluente, lavagem e eluição das colunas cromatográficas Amberlite XAD16/TPB50% utilizando soluções de Retoter TII sem nenhum ajuste antes da percolação 86
- TABELA 22 Resultados da análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos de tório obtidos por cromatografia de troca iônica com a resina DOWEX 1-X8, variando a concentração de nitrato livre na solução carga de Retoter TII
- TABELA 23 Resultados da análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos de terras raras (efluente + lavagem) obtidos por cromatografia de troca iônica com a resina DOWEX 1-X8, variando a concentração de nitrato livre na solução carga de Retoter TII 90
- TABELA 24 Massas residuais da dissolução do Retoter ST, com relação massa volume 1:1, sob agitação de 40 minutos e 80°C 93
- TABELA 25 Massas residuais da dissolução de 10g do Retoter ST com 20mL de ácido nítrico de diferentes concentrações, sob agitação contínua e temperatura de 60°C, por 3h 94

89

TABELA 26	Análises por espectrometria de fluorescência de raios-X das massas residuais de Retoter ST dos experimentos conduzidos variando a concentração de ácido nítrico, na proporção 1:5	95
TABELA 27	Massa de óxido de tório e terras raras obtidos da dissolução do Retoter ST úmido com ácido nítrico de diferentes concentrações, utilizando a relação 1:5	96
TABELA 28	Resultado da análise por espectrometria de fluorescência de raios-X do óxido de tório e terras raras obtido diretamente da solução da dissolução do Retoter ST úmido com ácido nítrico 4mol.L <sup>-1</sup> na proporção 1:5	96
TABELA 29	Características das soluções obtidas pela dissolução de Retoter ST com $HNO_3$ 4 e 6mol.L <sup>-1</sup> na proporção 1:5	98
TABELA 30	Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos obtidos das soluções de efluente, lavagem e eluição das colunas cromatográficas, utilizando o Retoter ST como solução carga nas colunas de extração Amberlite XAD16/TBP-50%	99
TABELA 31	Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos de tório obtidos por cromatografia de troca iônica, variando a concentração em nitrato livre na solução carga de Retoter ST	103
TABELA 32	Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos de terras raras obtidos por cromatografia de troca iônica, variando-	

se a concentração em nitrato livre na solução carga de Retoter ST 104

TABELA 33	Teores das terras raras obtidos pela análise via ICP-OES das	
	soluções efluentes (concentradas em terras raras) das colunas	
	cromatográficas de extração dos resíduos Retoter TII e Retoter ST	108

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Pági	na
FIGURA 1	Série de decaimento do <sup>232</sup> Th	7
FIGURA 2	Diagrama simplificado do processo brasileiro de digestão alcalina da monazita	13
FIGURA 3	Estrutura química do TBP	22
FIGURA 4	Estrutura química do agente extrator DEHPA	23
FIGURA 5	Estrutura química do polímero adsorvente Amberlite XAD16	25
FIGURA 6	Foto do galpão de salvaguardas do IPEN/CNEN-SP, mostrando as bombonas contendo o Retoter	47
FIGURA 7	Espectro obtido da análise por espectroscopia na região do infravermelho dos materiais cromatográficos Amberlite (a) XAD16 (b) XAD16 – 50% TBP	53
FIGURA 8	Espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das resinas: (a) XAD16; (b) XAD16 contatada com DEHPA diretamente; (c) contatada com DEHPA em meio etanol	54
FIGURA 9	Concentração de tório no efluente da coluna XAD16/TBP50%, com concentração em nitrato igual a 2mol.L <sup>-1</sup> na solução carga	58
FIGURA 10	Relação da quantidade de tório extraído pela resina Amberlite XAD16/TBP50% em função da concentração de nitrato livre na solução carga	59

- FIGURA 11Curva de eluição do tório, na coluna XAD16/TBP50%, com<br/>concentração em nitrato igual a 3mol.L<sup>-1</sup> na solução carga60
- FIGURA 12Tório recuperado por grama de resina no sistema de troca iônicaDOWEX 1-X8 em função da concentração de nitrato livre na<br/>solução carga61
- FIGURA 13Espectro obtido por espectroscopia na região do infravermelho das<br/>resinas Amberlite XAD16/DEHPA50% (a) antes de serem<br/>utilizadas; (b) após serem utilizadas65

FIGURA 14 Análises por GC-MS do agente extrator DEHPA (a) cromatograma do agente extrator novo; (b) cromatograma do mesmo agente extrator depois de utilizado em um ciclo na cromatografia de extração; (c) espectro de massas do eluído com pico mais intenso no tempo de retenção 16min

- FIGURA 15 Homogeneização das amostras de Retoter recolhidas aleatoriamente 69
- FIGURA 16 Foto da amostra recolhida de Retoter de Torta II 72
- FIGURA 17 Gráfico da quantidade de tório recuperado do Retoter TII, por grama de resina Amberlite XAD16/TBP50%, em função da concentração de nitrato livre na solução carga
   81
- FIGURA 18 Curva de eluição do tório, na coluna XAD16/TBP50%, com concentração em nitrato igual a 3mol.L<sup>-1</sup> na solução carga de Retoter TII 82
- FIGURA 19 Gráfico com as capacidades das resinas aniônicas DOWEX-1X8 para as soluções de Retoter TII, variando a concentração de nitrato livre na solução carga

91

- FIGURA 20 Capacidade de recuperação de tório a partir do Retoter ST pelo sistema cromatográfico Amberlite XAD16/TBP50%, em função da concentração em nitrato livre na solução carga
  100
- FIGURA 21 Gráfico com a capacidade de recuperação de tório pela resina
  DOWEX 1-X8, a partir de soluções de Retoter ST em função da
  concentração de nitrato livre na solução carga
  105
- FIGURA 22 Conversão do etanol e distribuição dos produtos na reação de reforma a vapor do etanol utilizando os óxidos de terras raras recuperados do (a) Retoter ST e (b) Retoter TII como catalisadores 110

### 1 INTRODUÇÃO

Na década de 40 teve início no Brasil o processamento das areias monazíticas, tendo em vista a exploração do tório, urânio e terras raras contidas neste mineral, com o trabalho de Krumholz e colaboradores. Nesta época, a então Orquima S/A, depois Nuclemon – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda, entrou em plena produção de diuranato de sódio, carbonato básico de terras raras e de cloretos de terras raras para exportação, além do fosfato presente neste mineral, aliada ao interesse da CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear na aquisição de tecnologia própria na produção de urânio<sup>1-4</sup>.

A monazita é um mineral quimicamente composto de fosfatos de terras raras com predominância de cério e lantânio, contendo de 1 a 15% de ThO<sub>2</sub> e 0,10 a 1% de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Como impurezas são observadas quantidades moderadas de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, sílica, titânio e zircônio. O Brasil, juntamente com a Índia, Austrália, China, Madagascar e Estados Unidos possui um dos maiores depósitos de areias monazíticas do mundo<sup>1,5,6</sup>.

Na década de 70 estabeleceu-se no IPEN, no antigo Departamento de Engenharia Química da Diretoria de Materiais, hoje Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), o projeto de uma instalação piloto para a purificação de compostos de tório que se enquadrassem nos padrões de pureza exigidos pela tecnologia nuclear. Inicialmente a instalação foi projetada e montada com finalidade única de pesquisa, contudo, de janeiro de 1985 a abril de 2002, esta instalação produziu nitrato de tório para comercialização nacional, atendendo a indústria de camisas incandescentes para iluminação a gás. Durante a fase de pesquisas, a instalação processou três diferentes concentrados de tório provenientes do processamento da monazita: sulfato de tório, oxicarbonato de tório e um hidróxido impuro, nomeado Torta II.

No período de produção comercial foram processadas na unidade aproximadamente 180 toneladas de sulfato de tório produzindo, a partir destas, aproximadamente 160 toneladas de nitrato de tório com um elevado grau de pureza. O método utilizado por esta instalação durante toda sua operação foi o da purificação por extração com solventes em colunas pulsadas. O tório ficava na fase orgânica, de onde posteriormente era revertido como nitrato de tório com um alto grau de pureza. A fase aquosa (refugado) deste processo químico, contendo impurezas, algum tório não extraído e praticamente todas as terras raras era precipitada na forma de um hidróxido, gerando um resíduo contendo tório e rico em terras raras, que foi denominado RETOTER (<u>Re</u>síduo de <u>Tó</u>rio e <u>Te</u>rras <u>R</u>aras)<sup>2,3</sup>. Este resíduo ao longo do tempo se acumulou, dispondo-se hoje de aproximadamente 25 (vinte e cinco) toneladas armazenadas no galpão de Salvaguarda do IPEN.

O tório possui aplicações nucleares e não nucleares. No campo nuclear é utilizado em reatores de ciclo rápido, conhecidos como "breeders" ou regeneradores, como combustível nuclear. Nas suas aplicações não nucleares o tório é utilizado nas indústrias metalúrgica, cerâmica e eletrônica.

O campo de aplicações das terras raras é extremamente vasto, e vem sendo cada vez mais desenvolvido dia após dia nos países industrializados, principalmente nos Estados Unidos, França, Japão, Alemanha e China, países estes que já possuem uma tecnologia para a separação destes elementos. Dentre essas áreas deve-se enfatizar: química de coordenação, compostos organometálicos, compostos luminescentes, catálise, química do estado sólido, química analítica e ambiental, aplicações industriais, geologia, metalurgia, física (magnetismo e supercondutividade), ciências nucleares, biologia e vários ramos de espectroscopia<sup>1,2,7</sup>.

Elementos das terras raras vêm sendo empregados também, cada vez com mais frequência, como catalisadores ou como suporte para catalisadores. O CeO<sub>2</sub>, por exemplo, é o suporte mais utilizado em catalisadores automotivos atualmente. Compostos de terras raras com Sm, Gd e Ce estão sendo muito pesquisados como suporte de anôdos em células a combustível de óxido sólido (SOFC). La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, assim como muitos outros compostos de terras raras estão sendo estudados na catálise para a produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol. Hidrogênio é o combustível utilizado para alimentar uma célula a combustível, a qual gera energia e água.

Células a Combustível são em principio, baterias (pilhas) químicas, ou seja, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, proporcionando assim, uma operação contínua, pois a alimentação do combustível faz-se de modo constante. Escolhendo-se o hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante, há a formação de água e calor, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar energia elétrica<sup>8</sup>.

Existem vários combustíveis primários que podem ser utilizados como fontes de hidrogênio pelas células a combustível, tais como a gasolina, o gás natural, o óleo diesel, o etanol (álcool), o metanol, o lixo urbano e rural, a água, entre outros. O etanol é um combustível predecessor muito atrativo devido a vários fatores, principalmente por ser líquido e obtido de fonte renovável, ser abundante (principalmente no Brasil), possuir alto teor de hidrogênio, ser não tóxico, seguro e fácil de estocar e manusear, além de possuir infra-estrutura de distribuição já estabelecida<sup>8,9</sup>.

A reforma a vapor é a tecnologia que está sendo mais estudada pelo IPEN. A produção de hidrogênio a partir do etanol via reforma a vapor, se constitui em uma reação endotérmica de uma mistura etanol/água. Esta reação tem sua eficiência aumentada com o uso de catalisadores ativos e temperaturas mais elevadas.

A estequiometria dessa reação (EQUAÇÃO 01) é: 1 mol de etanol consumido, produzindo 6 mols de hidrogênio, em temperaturas entre 400 e 800°C. Utilizando catalisadores eficientes, essa temperatura de operação pode ser diminuída, reduzindo o custo do processo. Dessa forma o uso de catalisadores nesse tipo de reação é imprescindível. Esses catalisadores são compostos de metais ativos (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, e outros) suportados em óxidos cerâmicos ou metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, entre outros). Diversos estudos são encontrados na literatura e também vêm sendo realizados no IPEN a fim de se obter um catalisador ótimo para ser empregado na reforma do etanol<sup>9</sup>.

$$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2 \tag{01}$$

Para a reforma a vapor do etanol uma mistura de etanol e água é introduzida no reformador, superaquecida e evaporada. A reforma dessa mistura gasosa é realizada com a ajuda de catalisadores, fixados no reformador. Muitos trabalhos descrevem a reforma do metanol e do gás natural e a literatura indica o uso de alguns elementos lantanídicos como metais ativos para catalisadores para esse fim, mas poucos dados sobre a conversão do etanol estão disponíveis, comparando com os demais já citados, quando elementos das terras raras são usados.

Pesquisas realizadas no IPEN, até o presente momento, usam metais de transição, como cobre, níquel, cobalto, molibdênio, manganês e cromio. Dessa forma, o desenvolvimento de um método para a obtenção de catalisadores à base de terras raras, principalmente obtidas pelo tratamento de um resíduo prejudicial ao meio ambiente, é amplamente justificável para o estudo deste trabalho.

### **2 OBJETIVOS**

O trabalho tem como objetivo principal definir uma metodologia para o tratamento do Retoter, tendo em vista a diminuição de volume dos resíduos armazenados no galpão de Salvaguardas do IPEN, uma vez que este se encontra atualmente com sua capacidade praticamente esgotada. Assim, visa também, à minimização de impactos ambientais, redução das razões de exposição dos trabalhadores e redução dos custos de armazenamento, propondo um método de obtenção de tório com alto grau de pureza, para fins estratégicos e recuperar em seqüência as terras raras, dando-lhes uma aplicação tecnológica, como catalisadores na reforma a vapor de etanol, para a obtenção de hidrogênio.

Como objetivo específico pretende-se o estudo e comparação de dois processos cromatográficos: um baseado na propriedade de extração do tório por fosfato de tri-n-butila (TBP) suportado em resina polimérica Amberlite XAD16, processo este não descrito na literatura e o outro, a cromatografia de troca iônica, já conhecida, mas até então nunca utilizada para o tratamento de um rejeito contendo grande quantidade de tório.

Ainda como objetivo específico, este trabalho estuda o agente extrator ácido di(2etilhexil)fosfórico (DEHPA) suportado em Amberlite XAD16 a fim de verificar o comportamento dos elementos das terras raras neste material, também um processo não descrito pela literatura.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 3.1 Generalidades sobre o tório

O tório foi descoberto no ano de 1828 pelo químico sueco Jöhn Jacob Berzelius, quando pesquisava um mineral preto (conhecido atualmente como torita), oriundo da ilha de Langesund na Noruega. Seu nome deriva de Thor, deus do trovão na mitologia escandinava<sup>3</sup>.

O tório é o segundo elemento na série dos Actinídeos, ocorrendo na natureza em teores na faixa de 0,01 a 21,5 ppm, apresentando massa atômica *A* igual a 232,038 e número atômico *Z* igual a 90. O isótopo natural mais estável é o  $^{232}$ Th, um emissor alfa ( $\alpha$ ) com uma meia vida de 1,41x10<sup>10</sup> anos<sup>2,10</sup>. É um metal prateado, brilhante, dúctil, estável ao ar, mas quando apresenta contaminação por ThO<sub>2</sub> perde lentamente, em contato com o ar, o seu brilho tornando-se cinza e finalmente preto. Tem densidade em torno de 11.7g/cm<sup>3</sup>, ponto de fusão igual a 1700°C e ponto de ebulição igual a 4500°C. É solúvel em ácidos e insolúvel em água e álcalis<sup>11,12</sup>.

O tório, por ser um elemento radioativo possui uma família, uma série de elementos químicos formados a partir de desintegrações sucessivas do isótopo natural mais estável, o <sup>232</sup>Th: tório, rádio, actínio, polônio, radônio, bismuto, tálio e chumbo. Dentro desta série de decaimento estão presentes elementos emissores alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e gama ( $\gamma$ ), devendo-se manusear com segurança os compostos de tório, devido à sua considerável radiação<sup>2,5,6</sup>. Na FIG.1 é mostrada a série de decaimento do <sup>232</sup>Th<sup>13</sup>.



FIGURA 1 - Série de decaimento do <sup>232</sup>Th<sup>13</sup>

O tório possui estado de oxidação +4, embora Klapötke e Schulz<sup>14</sup> tenham observado o  $Th^{3+}$  em soluções aquosas e Cotton<sup>15</sup> o  $Th^{2+}$  formando  $ThI_2$ . Suas combinações assemelham-se ao cério tetravalente e, até certo ponto, também esses se assemelham a outros elementos de tetravalência como titânio, zircônio e háfnio<sup>15,16,17</sup>. As principais propriedades físico-químicas do tório estão relacionadas na TAB.1<sup>18,19,20</sup>.

Propriedades			
Número atômico	90		
Massa atômica	232,05		
Configuração eletrônica	$[Rn] 5f^2 6d^1 7s^2$		
Densidade	11,72 g/cm <sup>3</sup>		
Ponto de Fusão	1700°C		
Ponto de Ebulição	4500°C		
Resistividade Elétrica (20°C)	15,4μ.ς.cm		
Estrutura Cristalina (20°C)	Cúbica de face centrada		
Energia de Ionização			
1°	587,0 kJ.mol <sup>-1</sup>		
2°	1110,0 kJ.mol <sup>-1</sup>		
3°	1930,0 kJ.mol <sup>-1</sup>		
4°	2780,0 kJ.mol <sup>-1</sup>		
Eletronegatividade (Pauling)	1,3		
Calor Específico (20°C)	$0,12 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$		
Raio Atômico Empírico	1,8 Å		

TABELA 1 - Propriedades físico-químicas do tório<sup>18,19,20</sup>

O tório difere dos elementos das terras raras, principalmente, na sua tetravalência, considerando que todos os elementos das terras raras apresentam como característica a trivalência em solução, com exceção, algumas vezes, do cério, praseodímio e térbio que

podem se apresentar no estado de oxidação  $4^+$  e do európio, samário e itérbio que podem ser reduzido ao estado de oxidação  $2^{+3,4,10}$ .

### 3.1.1 Ocorrência

Estima-se que na crosta terrestre haja de 0,001 a 0,002% de tório. Trata-se de um elemento químico relativamente abundante, já que é tão comum quanto berílio, cobalto, chumbo e estanho<sup>10,16,21</sup>.

Encontram-se traços de tório em mais de 100 minerais em quantidades variadas, normalmente associado com urânio e terras raras. Contudo, somente a torianita, a torita e a monazita possuem quantidades consideráveis, economicamente falando. A torianita e a torita são os únicos minerais nos quais o tório é o componente principal. Outros minerais como a monazita, a xenotima, a gadolinita e a alanita, têm terras raras e zircônio como componentes principais e tório como componente secundário<sup>17,22</sup>.

A torianita é um óxido de tório com quantidades variadas de  $UO_2$  e  $UO_3$ . É o mineral mais rico em tório, podendo chegar a 90% de  $ThO_2$  e 33% de  $U_3O_8$ . Ocorre especialmente em Madagascar e em depósitos de areia no Ceilão, Sibéria e Nova Zelândia<sup>22</sup>.

A torita é o segundo mineral no qual o tório é o componente principal, composto, sobretudo, por ThSiO<sub>4</sub>. Pode conter até 80% de ThO<sub>2</sub> e 25% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, assemelha-se ao zircão em forma e comportamento. Seus principais depósitos estão na Nova Zelândia. Todavia, tanto a torianita como a torita, apresentam-se na natureza em depósitos tão pequenos que não são viáveis à exploração industrial<sup>1,5</sup>.

A única fonte comercialmente significante de tório são as areias monazíticas. Juntamente com Índia, Austrália, China, Madagascar e Estados Unidos, o Brasil possui um dos maiores depósitos de areias monazíticas do mundo<sup>1,5,23</sup>. Na TAB.2 apresentam-se os teores médios das monazitas oriundas do Brasil, Índia e Estados Unidos<sup>19</sup>.

Composto	Brasil	Índia	Estados Unidos
	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)
ThO <sub>2</sub>	6,8	9,9	3,4
$Ce_2O_3$	25,9	27,5	19,5
$P_2O_5$	25,5	29,5	20,5
$SiO_2$	2,51	1,5	8,5
$ZrO_2$	3,5	1-3	0,1-1,0
$TiO_2$	1,1	0,4	2,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,9	4,5
$Al_2O_3$	-	-	12,5
$TR_2O_3^*$	34	31,3	20,6
$U_3O_8$	0,18	0,27	0,15
$MoO_2$	0,01	0,01	-

TABELA 2 - Composição média típica das monazitas brasileira, indiana e americana<sup>19</sup>

\* = Óxido de terras raras, excluindo o cério

As areias monazíticas, um ortofosfato de terras raras que pode conter de 1 a 18% de tório, cristalizam-se no sistema monoclínico. Sua cor varia nas diversas tonalidades entre o amarelo e o castanho avermelhado. Provêm da decomposição de pegmatitos, granitos e gnaisses, geralmente associadas à ilmenita, zircão e magnetita.

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral, atualmente o Brasil possui mais de 700 mil toneladas de minério contendo tório distribuído em várias cidades, conforme mostrado na TAB.3. Dentre as empresas que detêm boa parte da monazita estão a INB – Indústrias Nucleares do Brasil S.A., a SAMITRI-S.A. – Mineração da Trindade e a Mineração Terras Raras<sup>24</sup>.

Local	Teor (%)	Minério Medido(t)
Bahia		
Alcabala	60.0	4.248
Prado	20.6	2.735
Una	59.0	10.083
Espírito Santo		
Anchieta	8.7	74.698
Aracruz	16.1	426.443
Guarapari	9.6	129.155
Serra	8.9	67.086
Minas Gerais		
Conceição de Ipanema	60.0	1.475
Cordislândia	56.3	10.059
Pouso Alegre	55.8	5.273
Santana do Manhuaçu	60.0	3.264
São Gonçalo do Sapucaí	51.8	9.631
São Sebastião da Bela Vista	57.6	2.376
Silvianópolis	53.8	5.989
Rio de Janeiro		
São Francisco de Itabapoana	60.0	15.082
Total		767.597

TABELA 3 - Anuário mineral brasileiro de 2000 das areias monazíticas<sup>24</sup>

Até meados dos anos 50, o Brasil proveu aproximadamente metade da produção mundial de monazita. Desta produção, boa parte veio dos estados da Bahia, Rio de Janeiro e Espírito Santo, concentradas principalmente ao longo de aluviões e ao longo da costa, notadamente desde o Rio de Janeiro até o Rio Grande do Norte.

### 3.1.2 Obtenção de concentrados de tório

Após a extração das areias monazíticas nas jazidas, elas são transportadas às usinas, onde ocorre a separação dos diferentes minerais de interesse comercial.

Em primeiro lugar as areias monazíticas são levadas a separadores hidrogravimétricos, ou espirais de Humphrey, que fazem a segregação da fração pesada, separando-a da fração leve, na qual estão contidas a monazita, a zirconita, o rutilo e a ilmenita. A fração pesada passa então por rolos eletrostáticos, explorando as propriedades magnéticas destes minérios, permitindo a separação dos minérios condutores de eletricidade (ilmenita e rutilo) dos não-condutores de eletricidade (monazita e zirconita)<sup>4,25,26</sup>.

A monazita é considerada quimicamente inerte, portanto o processo de abertura ou dissolução do minério exige meios enérgicos. O processo é então realizado pela digestão, a quente, com solução concentrada de ácido sulfúrico, estequiometricamente em excesso para completar a dissolução do fosfato de tório, resultando em uma mistura de sulfatos metálicos, ácido fosfórico e insolúveis; ou pelo tratamento com solução concentrada de hidróxido de sódio<sup>21,27,28</sup>.

A indústria brasileira adotou a abertura alcalina que, comparada à dissolução ácida, é mais vantajosa, com rendimento praticamente quantitativo. Moído à granulometria de 270 – 300mesh, o minério é levado à autoclave a aproximadamente 185°C onde é realizada a dissolução dos fosfatos de tório e terras raras, mostradas nas EQUAÇÕES 02 e 03 respectivamente. Condições mais extremas podem aumentar a taxa de dissolução, mas acabam por dissolver o urânio que deverá ser separado por filtração. A FIG.2 mostra o diagrama simplificado do processo brasileiro de digestão alcalina da monazita<sup>15,18,25,26,29,30</sup>.

$$Th_3(PO_4)_4 + 6NaOH \rightarrow 3Th(OH)_4 + 2Na_3PO_4 \tag{02}$$

$$2 \operatorname{Ln}(\operatorname{PO}_4)_3 + 6\operatorname{NaOH} \to 2\operatorname{Ln}(\operatorname{OH})_3 + 2\operatorname{Na}_3\operatorname{PO}_4 \tag{03}$$



\* hidróxido de tório bruto

FIGURA 2 - Diagrama simplificado do processo brasileiro de digestão alcalina da monazita<sup>25,28</sup>

Gomiero e colaboradores<sup>29</sup> estudaram a recuperação de tório e urânio a partir da Torta II, um sub-produto do processamento da monazita. A Torta II apresenta uma composição média de 39,46% em ThO<sub>2</sub>, 2,32% em U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 6,12% em TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e impurezas comuns como Fe, Zr, Si, Pb e outros. A dissolução da torta foi realizada em meio sulfúrico e os elementos recuperados por extração líquido-líquido, utilizando amina terciária para separação do urânio e amina primária para a separação do tório. Foram obtidos ao final do processo, um concentrado de urânio com teor aproximado de 85% e um concentrado de tório, com teor aproximado de 79%.

#### 3.1.3 Usos nucleares do tório

O tório ocupa um lugar de vanguarda como combustível nuclear em reatores "breeders" ou regeneradores, devido a sua propriedade de, mesmo não sendo físsil, poder ser transformado em <sup>233</sup>U, um isótopo físsil de urânio, a partir da captura de um nêutron rápido vindo, por exemplo, da fissão do <sup>239</sup>Pu e sofrer duas desintegrações beta sucessivas como indicado na EQUAÇÃO 04<sup>5,30</sup>:

$$^{232}\text{Th}_{90} + {}^{1}\text{n} \rightarrow {}^{233}\text{Th}_{90} - -\beta - \rightarrow {}^{233}\text{Pa}_{91} - -\beta - \rightarrow {}^{233}\text{U}_{92}$$
(04)

Essa característica permite um melhor aproveitamento dos combustíveis nucleares, pois pode proporcionar uma redução no custo da energia produzida e um aumento na vida das reservas nucleares do país<sup>5</sup>.

Diversos parâmetros técnicos obtidos mostraram claramente que o tório poderia ser usado na maioria dos tipos de reatores em operação sem qualquer modificação notável, apresentando muitas vantagens em relação à proteção ambiental, engenharia de reatores e custos, entre outros. O tório, como combustível nuclear, apresenta as seguintes vantagens<sup>31-34</sup>:
- Os actinídeos resultantes da utilização do tório como combustível são gerados em menores quantidades do que nos reatores que utilizam urânio e plutônio. Esta é uma vantagem importante no que diz respeito à proteção ambiental;
- As características físicas do tório e seus compostos são melhores do que outros materiais físseis (<sup>235</sup>U e <sup>239</sup>Pu) utilizados como combustível, o que conduz a recomendar o tório em reatores nucleares que trabalham em altas temperaturas;
- Os reatores nucleares à base de tório como combustível são considerados completamente não proliferadores de armas atômicas já que a produção de <sup>239</sup>Pu é baixíssima;
- Os custos no ciclo combustível são reduzidos em aproximadamente 25%, devido especialmente à eliminação do enriquecimento de isótopos;
- Nestes tipos de reatores à base de tório como combustível, será possível queimar <sup>239</sup>Pu e urânio enriquecido (para a geração de nêutrons), vindos de armas nucleares desmanteladas.

Sendo assim, futuramente, o tório será provavelmente um material nuclear tão ou mais valioso que o urânio.

# 3.1.4 Usos não nucleares do tório

O tório tem aplicações interessantes em metalurgia, cerâmica e eletrônica. Quando incorporado em ligas à base de magnésio (2 a 3 %) confere uma excepcional resistência mecânica, estabilidade e ainda notável resistência em altas temperaturas. Assim essa liga é muito utilizada em foguetes e satélites artificiais<sup>3,19</sup>.

Entre os usos não nucleares do tório enfatiza-se a aplicação em tubos eletrônicos, dada a sua alta emissão termiônica em soldas com eletrodo de tungstênio. Seu óxido é utilizado em vitrificação de cerâmica e como refratário na metalurgia, podendo ainda ser utilizado como catalisador e como trocador inorgânico<sup>3,12,30</sup>.

Os principais compostos de tório e suas propriedades estão descritas no APÊNDICE A.

## 3.2 Generalidades sobre as terras raras

Denominam-se lantanídeos os quinze elementos do grupo da tabela periódica compreendidos entre o lantânio, de número atômico Z igual a 57, e o lutécio de número atômico Z igual a 71. Os elementos deste grupo possuem propriedades físicas e químicas muito semelhantes, isso porque todos os elementos lantanídicos apresentam 2 elétrons na sua camada de valência *6s*. Conforme o número atômico vai crescendo, elétrons são adicionados na sub-camada *4f*. O aumento de elétrons *f* produz uma atração maior em relação ao núcleo, aproximando as camadas eletrônicas, fenômeno denominado "contração lantanídica". Em conseqüência, há diminuição do raio e do volume atômico e aumento da densidade, levando a variações na atividade química, na basicidade dos íons trivalentes, na solubilidade dos compostos e na estabilidade dos complexos.

Outros dois elementos da tabela periódica que possuem propriedades bastante semelhantes a esse grupo são o escândio (número atômico Z igual a 21) e o ítrio (número atômico Z igual a 39). Estes também apresentam 2 elétrons na camada de valência (Sc  $[Ar]3d^{l}4s^{2}$ ; Y  $[Kr]4d^{l}5s^{2}$ ) e ocorrem na natureza associados aos elementos lantanídicos. Para este grupo de dezessete elementos dá-se o nome de Terras Raras<sup>1,4,7,10</sup>.

Transições f-f conferem aos íons lantanídicos o aparecimento de cor (difraticidade), conforme mostrado na TAB.4. É interessante observar que a seqüência das cores se repete em duas séries, do La ao Gd e do Lu ao Gd<sup>2</sup>.

De acordo com uma classificação arbitrária, costuma-se classificar as terras raras em: Leves (La ao Eu) e Pesadas (Gd ao Lu). Existem ainda outras classificações tais como: Grupo Cérico (La ao Eu) e Grupo Ítrico (Gd ao Lu, incluindo-se o ítrio)<sup>2,7</sup>.

Íon	Cor	Íon	Cor
La	Incolor	Lu	Incolor
Ce	Incolor	Yb	Incolor
Pr	Verde	Tm	Verde
Nd	Lilás	Er	Lilás
Pm	Róseo, Amarelo	Но	Róseo, Amarelo
Sm	Amarelo	Dy	Amarelo
Eu	Róseo Claro	Tb	Róseo Claro
Gd	Incolor	Gd	Incolor

TABELA 4 - Cores dos íons TR<sup>+3 2</sup>

Embora os elementos das terras raras apresentem propriedades químicas semelhantes, existem entre eles algumas diferenças, o que lhes confere a individualidade como elemento. Essas diferenças, quando exploradas, podem levar a um método de separação.

A cristalização e precipitação fracionada, a óxido-redução, a formação de complexos e a precipitação posterior constituíram-se em alguns dos processos clássicos mais aplicados para a separação desses elementos. Estes processos tiveram amplas aplicações industriais, contudo, devido às suas limitações, tornaram-se obsoletos na medida em que foram surgindo outros processos mais eficientes, como a troca iônica e a extração por solventes. Entretanto, alguns ainda sobrevivem como, por exemplo, a óxido-redução e precipitação posterior, devido às suas utilidade e facilidade<sup>1,7</sup>.

Elementos das terras raras são atualmente de grande interesse, devido ao rápido desenvolvimento tecnológico, principalmente quando se fala em tecnologia de ponta, onde estes elementos são amplamente usados. Com uma rápida revisão bibliográfica encontram-

se mais de dois mil e quatrocentos trabalhos, nos últimos dez anos, sobre fracionamento das terras raras, com as mais diversas técnicas e meios<sup>35</sup>.

No APÊNDICE B são descritos os principais compostos dos elementos das terras raras e suas respectivas propriedades.

## 3.3 Generalidades sobre a cromatografia de extração

Cromatografia de extração também pode ser denominada como cromatografia de partição líquido-líquido, na qual uma fase estacionária sólida retém uma fase líquida, que é o agente extrator. Neste modelo, o fracionamento se faz entre os elementos contidos na fase aquosa móvel e o agente extrator fixado num suporte poroso<sup>36</sup>.

Como a cromatografia é em modo reverso, a fase estacionária deve ser menos polar que a fase móvel.

A cromatografia de extração funciona basicamente da mesma forma que a extração por solvente. Tais métodos são empregados quando os elementos a serem separados possuem muita semelhança nas suas propriedades químicas e uma simples precipitação, ou uma cristalização, não forneceria o grau suficiente de separação requerido<sup>1,7</sup>.

É possível então associar todo o conhecimento adquirido na técnica de separação por solventes à cromatografia de extração. As vantagens da cromatografia de extração em relação a outros tipos de separação vêm dadas por:

- Aumento considerável de estágios práticos;
- Tratamento de volumes de fase aquosa muito superior ao que poderia ser contatado com a mesma fase orgânica na extração líquido-líquido, devido ao contacto na coluna ser contínuo, o que favorece a extração;

- Perdas insignificantes do agente extrator pela solubilidade da fase móvel;
- Ausência de problemas de separação que são comuns na extração líquidolíquido, tais como a formação de emulsões e terceira fase;
- Possibilidade de usar uma grande variedade de agentes extratores como fase estacionária aumentando consideravelmente o número de separações que podem ser efetivadas.

A separação de elementos químicos dá-se pela transferência de espécies químicas organosolúveis da fase aquosa (FA) para a fase orgânica (FO) (no caso da cromatografia de partição a fase orgânica encontra-se retida em um suporte sólido ou leito poroso), causada pela diferença de solubilidade dentro das duas fases imiscíveis. A técnica é particularmente aplicável à hidrometalurgia e química analítica e pode ser classificada pelos mecanismos de extração envolvidos, como: quelatos, pares iônicos, compostos não-dissociados e solvatados<sup>1,7,37</sup>.

# 3.3.1 A Fase estacionária na cromatografia de extração

A grande vantagem da cromatografia de extração está na possibilidade de escolha da fase estacionária, cada uma das quais dispondo de propriedades características, de modo a permitir a resolução de um grande número de problemas de separação.

Os principais fatores que devem ser considerados na escolha de uma fase estacionária são:

- Poder de retenção;
- Seletividade;
- Resolução;
- Capacidade;

- Estabilidade física;
- Estabilidade química;
- Regeneração;
- Reprodutibilidade;
- Efeito de cauda.

Nos últimos anos a técnica de cromatografia de extração vem sendo amplamente utilizada, devido principalmente ao surgimento de um número muito grande de novas resinas, as quais podem ser impregnadas, proporcionando assim uma separação eficiente de diversos elementos com um elevado grau de pureza, mesmo que estes estejam presentes em quantidades traço nas amostras.

São encontrados na literatura trabalhos com os mais diversos agentes extratores, alguns comerciais e outros em estudos laboratoriais. Pode-se de um modo geral classificar esses agentes extratores em três grupos principais de compostos:

- Extratores ácidos;
- Compostos organofosforados neutros;
- Aminas e sais de amônio quaternário.

Há também outros tipos de agentes extratores, com menor aplicação como os agentes quelantes, trocadores iônicos e as combinações sinergísticas.

O comportamento de extração da maioria dos agentes extratores é bastante conhecido, mas uma descrição completa destes em processos cromatográficos é mais limitada, devido às dificuldades frequentemente encontradas na avaliação do estado real do elemento de interesse em soluções aquosas, além do conhecimento limitado das propriedades termodinâmicas da fase estacionária.

## 3.3.1.1 Fosfato de tri-n-butila

O éter dietílico foi o primeiro agente extrator que ganhou destaque na indústria nuclear, mas foi abandonado pouco tempo depois devido aos problemas causados pela sua inflamabilidade.

Optou-se então pelo fosfato de tri-n-butila (TBP) que desde 1950, com o trabalho de Warf<sup>38</sup>, é o principal agente extrator na indústria nuclear. Constata-se seu uso na produção de urânio e tório, na separação de produtos de fissão, na recuperação do combustível nuclear queimado e em uma série de processos nucleares célebres como o Purex (Plutonium Uranium Refining by Extraction), o Thorex (Thorium Uranium Extraction)<sup>3,30</sup>.

Além das propriedades listadas na TAB.5, o TBP apresenta algumas vantagens frente a outros extratores, quando utilizado na indústria nuclear:

- Altos fatores de descontaminação β e x;
- Maior ponto de fulgor;
- Maior estabilidade química em relação a altas concentrações de HNO<sub>3</sub>;
- Menor solubilidade mútua entre as fases e maior seletividade na extração dos actinídeos, sendo o agente extrator mais eficaz na recuperação do tório;
- É um produto comercial que pode ser obtido em grandes quantidades, com um custo baixo e fácil aquisição;
- Fácil recuperação;
- Satisfatória estabilidade frente à radiação ionizante;
- Possui alta capacidade de extração;
- Pode ser utilizado em equipamentos construídos em aço inoxidável.

Fórmula	(CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>3</sub> PO	
Densidade	0,973g.mL <sup>-1</sup>	
Massa molecular	266,32	
Viscosidade a 25°C	33,2mP	
Solubilidade em água a 25°C	0,39g.L <sup>-1</sup>	
Solubilidade da água no TBP a 25°C	$64 g. L^{-1}$	
Constante dielétrica	7,97	
Ponto de fulgor	146°C	
Índice de refração	1,4245	

TABELA 5 - Algumas propriedades do  $\mathrm{TBP}^{16,20}$ 

O TPB, cuja estrutura química é mostrada na FIG.3, extrai o tório por um processo de solvatação onde 2 a 3 moléculas de TBP solvatam uma molécula de nitrato de tório, conforme a reação mostrada na EQUAÇÃO 05:

 $Th(NO_3)_{4aq} + nTBP_{org} \longrightarrow Th(NO_3)_{4.}nTBP_{org}$  (05)

onde *n* varia entre 2 e 3



FIGURA 3 - Estrutura química do TBP<sup>20</sup>

# 3.3.1.2 Ácido di(2-Etilhexil)fosfórico

O ácido di(2-etilhexil)fosfórico, conhecido como D2HEPA ou DEHPA, cuja estrutura química é mostrada na FIG.4, é um agente extrator ácido dialquilfosfórico e é amplamente utilizado no campo da extração líquido- líquido devido a sua disponibilidade potencial em grandes quantidades a um custo razoável e a rápida e grande capacidade de extração. Na TAB.6 são apresentadas algumas propriedades do DEHPA.



FIGURA 4 - Estrutura química do agente extrator DEHPA<sup>20</sup>

n° CAS	298-07-07
Fórmula química	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> H
Peso molecular	322,48
Densidade	$0,965 { m g.mL}^{-1}$
Índice de refração	1,443
Ponto de ebulição	48°C

TABELA 6 - Algumas propriedades do DEHPA<sup>16,20</sup>

Compostos fósforo-orgânicos ácidos, são *trocadores catiônicos líquidos*, extraem metais por uma reação de troca catiônica entre um ou dois hidrogênios ácidos do agente extrator e o íon metálico extraível.

Esta classe de extratores interage com os íons metálicos por meio de forças eletrostáticas e as espécies extraídas podem ser grosseiramente consideradas como uma espécie de par-iônico.

#### 3.3.2 Materiais utilizados como suporte

Vários materiais pulverizados, produzidos especialmente para outras técnicas cromatográficas, tais como os suportes e adsorventes usados em cromatografia gasosa e cromatografia de adsorção, ou ainda materiais disponíveis que são utilizados nas mais diversas propostas como é o caso da sílica e polímeros pulverizados, são usados como suporte na extração cromatográfica.

Costuma-se classificar os suportes para extração cromatográfica em dois grupos:

- O primeiro grupo consiste de suportes cujas superfícies são cobertas por grupos hidroxila e possuem energia de superfície alta, possuindo afinidades e boa capacidade de retenção por líquidos com alta polaridade, como por exemplo, sílica, terras diatomáceas, aluminas, etc.

- O segundo grupo de suportes para extração cromatográfica inclui diferentes polímeros orgânicos que possuem baixa energia de superfície, sendo então bons retentores de substâncias orgânicas, como por exemplo, polietileno, poliuretano, celulose, etc.

#### 3.3.2.1 Resinas poliméricas Amberlite XAD

Resinas comerciais Amberlite XAD são esferas poliméricas porosas que diferem entre si na composição química, grau de polaridade, porosidade e área de superfície. Estas resinas apresentam propriedades físicas como distribuição uniforme dos poros e grande área superficial, além de estrutura química não-iônica<sup>39</sup>.

As resinas Amberlite XAD têm sido modificadas física ou quimicamente com ligantes, a fim de se obter novas resinas quelantes para a pré-concentração e/ou separação de metais<sup>39</sup>.

Suas principais características atrativas são: fácil regeneração para múltiplos ciclos de sorção-dessorção; boa estabilidade química; características de sorção reprodutíveis; boa seletividade; estabilidade mecânica e bom fator de pré-concentração<sup>39,40</sup>.

Resinas XAD16 são adsorventes poliméricos na forma de esferas brancas insolúveis. São polímeros reticulares, não iônicos e hidrofóbicos, que tem suas propriedades adsorptivas derivadas da estrutura macro reticular patenteada (contendo ambas, a fase polimérica contínua e a fase porosa contínua), possui alta área superficial e natureza aromática na sua superfície. Na FIG.5 é mostrada a unidade estrutural polimérica da resina Amberlite XAD16<sup>40</sup>.



FIGURA 5 - Estrutura química do polímero adsorvente Amberlite XAD16<sup>40</sup>

A XAD16 possui um tamanho médio de 0,56 – 0,71mm, área superficial  $\geq 800\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e porosidade  $\geq 0,55\text{mL/mL}$ . Ela pode ser utilizada na faixa de pH de 0 a 14 e suporta uma temperatura de até  $150^{\circ}\text{C}^{40}$ .

O primeiro uso analítico das resinas Amberlite XAD foi para pré-concentração de pequenas quantidades de compostos orgânicos presentes na água. Outra aplicação destes adsorventes foi a análise de compostos orgânicos do ar e presentes em amostras biológicas.

Resinas Amberlite XAD têm sido física ou quimicamente modificadas com vários ligantes, para preparar novas resinas quelantes, e assim exploradas extensivamente para a pré-concentração e/ou separação de metais. São características atrativas a fácil regeneração para múltiplos ciclos de sorção-dessorção, boa estabilidade química, características de sorção reprodutíveis, boa seletividade, estabilidade mecânica e bom fator de pré-concentração.

Trochimczuk e colaboradores<sup>41</sup> estabilizaram resinas Amberlite XAD4 recobrindoas com sulfonato de vinila, antes da sorção do agente extrator Aliquat 336, resultando em uma matriz mais eficiente. As resinas XAD4 sem a cobertura com sulfonato de vinila adsorvem 0,82mmol de agente extrator por grama de resina e quando estas são recobertas este valor cai para 0,55mmol.g<sup>-1</sup>. Assim uma quantidade menor de agente extrator é utilizada resultando na mesma eficiência.

Yamaura e Matsuda<sup>42</sup> estudaram o comportamento de produtos de fissão em resinas XAD7 utilizando o TBP como agente extrator. O sistema mostrou-se muito eficiente na separação de U e Pu de Am e produtos de fissão, também, mostrou-se muito estável em meio nítrico, tanto em altas como em baixas concentrações. O sistema atingiu uma adsorção de 21,2mg de U por grama de resina funcionalizada.

Matsunga e colaboradores<sup>43</sup> impregnaram quantidades diferentes do reagente 2etilhexil hidrogênio 2-etilhexil fosfonato (PC88A) em diversas resinas Amberlite XAD (XAD2, XAD4, XAD7 E XAD16), e estudaram a extração de alguns elementos de terras raras nesses sistemas. Entre as quantidades de reagentes impregnados nas resinas, a taxa que apresentou melhor resultado foi de 50% de impregnação.

Choi e colaboradores<sup>44</sup> utilizaram resinas XAD16 impregnadas com ácido 2etilhexil fosfônico éster mono-2-etilhexil (PC88A) para eliminar impurezas (Ag, B, Cd, Dy, Eu e Sm) em matriz de Gd. Eu, Gd e Sm são eluídos com HNO<sub>3</sub> 0,3mol.L<sup>-1</sup>, separando-os assim das demais impurezas as quais são eluídas com HNO<sub>3</sub> 0,1mol.L<sup>-1</sup>. A recuperação atingida para Ag, B e Cd foi de 90-104%, enquanto para Eu, Gd e Sm foi de 100-102%.

Hirose<sup>45</sup> utilizou resinas XAD2 impregnadas com Alaranjado de Xilenol (XO) para pré-concentrar isótopos de tório a partir de água do mar, em pH 4. Em seguida usou um sistema de troca iônica na purificação deste elemento. Em seu estudo encontrou que a concentração de <sup>232</sup>Th nas águas do Pacífico Norte está na faixa de 0,8 a  $1.2\mu$ Bq.L<sup>-1</sup>.

El-Dessouky e Borai<sup>46</sup> estudaram a sorção (equilíbrio e cinética de operação) do íon tório em resinas XAD7 impregnadas com Cyanex 301 e três outros agentes extratores diferentes para avaliar a ação sinérgica destes com o Cyanex 301. Encontraram que o melhor sistema foi a resina XAD7 impregnada com Cyanex 301 e o dibenzeno 15 crown 5, o qual absorveu o íon tório com capacidade máxima de 3,85mmol.L<sup>-1</sup>.

Prabhakaran e Subramanian estudaram vários sistemas cromatográficos utilizando resinas Amberlite XAD. Em um estudo utilizaram resinas XAD16 funcionalizadas com um agente extrator por eles sintetizado, o (bis-3,4-dihidroxi benzil)p-fenileno diamino, para pré-concentrar principalmente U(VI) e Th(IV), a partir de amostras sintéticas e reais, como água e água do mar. As principais variáveis foram o pH e o eluente. O fator de pré-concentração atingido foi de 350 e a capacidade de retenção do U(VI) e Th(IV) pelo sistema, foi de 0,666 e 0,664 mmol.g<sup>-1</sup>, respectivamente. As resinas são usadas com a mesma eficiência, por até 35 ciclos sem haver a necessidade de novo tratamento<sup>47</sup>.

Também estudaram os parâmetros físico-químicos da extração dos íons U(VI), Th(IV) e La(III) em meio ácido por resinas XAD16 tratadas com ácido [(2dihidroxiarsinoilfenilamino)metil] fosfórico. O sistema extraiu melhor os íons em meio nítrico e as seguintes capacidades máximas de extração foram obtidas: 0,25; 0,47 e 1,44mmol.L<sup>-1</sup> para os íons U(VI); Th(IV) e La(III) respectivamente<sup>48</sup>. Em outro trabalho desenvolveram um novo agente quelante, (bis-2,3,4-trihidroxi benzil) etileno diamino (BTBED), e o adsorveram em resinas XAD-16, para préconcentrar íons U(VI), Th(IV), Pb(II) e Cd(II), a partir de amostras sintéticas e reais (água destilada e água do mar), variando o pH da solução carga e o eluente. A capacidade de retenção do sistema foi de 1.43, 1.19, 1.01 e 0.78mmol.g<sup>-1</sup> para U(VI), Th(IV), Pb(II) e Cd(II) respectivamente<sup>49</sup>.

Desenvolveram ainda resinas XAD16 funcionalizadas com 1,3-dimetil-3aminopropanolol, as quais apresentaram alta capacidade e rápida cinética de sorção para os íons Mn(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) e Zn(II). Encontraram que as faixas ótimas de pH para a sorção dos íons mencionados são 6.0-7.5, 6.0-7.0, 8.0-8.5, 7.0-7.5, 6.5-7.5, 7.5-8.5 e 6.5-7.0 respectivamente. As capacidades das resinas para Mn(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) e Zn(II) foram 0.62, 0.23, 0.55, 0.27, 0.46, 0.21 e 0.25 mmol por grama de resina, respectivamente. Os valores de pré-concentração encontrados foram de 300 no caso de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) e 500 e 250 para Pb(II) e Zn(II), respectivamente. Foi obtida uma recuperação de mais de 98% para todos os íons metálicos com HCl 4mol.L<sup>-1</sup> como agente eluente, exceto no caso de Cu(II) onde foi necessário HCl 6mol.L<sup>-1 50</sup>.

Sun e colaboradores<sup>51</sup>, funcionalizaram resinas Amberlite XAD7 com Cyanex 923 e em seguida as impregnaram com um líquido iônico afim de melhorar a extração das terras raras. Observaram que pela adição deste líquido iônico (1-octil-3metilimidazolhexafluorofosfato ([C8mim][AF6])) há uma maior eficiência da transferência de massa, isto é, diminui o tempo de equilíbrio de 40 para 20 minutos, aumentando a eficiência da extração de 29 para 80%. Ainda esta resina separou Y(III) de Sc(III), Ho(III), Er(III) e Yb(III), adicionando-se um agente complexante solúvel em água no procedimento de eluição.

Shibata et all<sup>52</sup>, diluíram o agente extrator PC-88A em clorofórmio e misturaram com resinas Amberlite XAD7 em um rotaevaporador a 100°C. As resinas foram depois tratadas com solução de lauril éter sulfonato de sódio 0,1% para que o material apresentasse caráter hidrofílico. Estudaram então a separação de Dy, Y, Tm e Yb de um

resíduo contendo Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm e Yb em meio clorídrico. A sorção das terras raras ocorre em pH entre 0 a 2, onde observaram que as curvas de sorção versus pH são muito fechadas, dificultando a separação, a qual foi feita mudando gradualmente a concentração de ácido clorídrico que foi utilizado como eluente. Em um único ciclo foram obtidas os seguintes valores: Dy - 94,3%; Y - 82,4%; Tm - 99,7% e Yb – 99,9%.

El-Sofany<sup>53</sup> utilizou resinas Amberlite XAD4 impregnadas com Aliquat-336 para remover La(III) e Gd(III) de soluções nítricas 0,1mol.L<sup>-1</sup>. Com todas as condições otimizadas, a capacidade da resina para La(III) e Gd(III) foi de 4,73 e 4,44mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Deve e colaboradores<sup>54</sup> estudaram as propriedades complexantes (capacidade, efeito de pH, curva de quebra) da resina Amberlite XAD4 funcionalizada com bicina (N-N-bis(2-hidroxietil)glicina], para os íons La(III), Nd(III), Tb(III), Th(IV) e U(VI). Quantidades traço desses metais foram quantitativamente retidos na resina e recuperados pela eluição com ácido clorídrico 1mol.L<sup>-1</sup>, conseguindo a separação de U(VI) e Th(IV) de Ni(II), Zn(II), Co(II) e Cu(II) em soluções sintéticas. As capacidades das resinas funcionalizadas foram, para La(III), Nd(III), Tb(III), Th(IV) e U(VI) de 0.35, 0.40, 0.42, 0.25 e 0.38mmol.g<sup>-1</sup> de resina, respectivamente.

Demirel e colaboradores<sup>55</sup> funcionalizaram resinas Amberlite XAD4 com octacarboximetil-C-metilcalix[4]resorcinareno, e as utilizaram na sorção de Th(IV) e U(VI) de soluções aquosas. Para a separação destes íons foram variados os valores de pH da solução de eluição (HNO<sub>3</sub>). Para eluir o Th(IV) a solução deve ter pH 3.0 e para o U(VI) pH 6.0. As capacidades de retenção das resinas para Th(IV) e U(VI) foram 0,29 e  $0,27 \text{ mmol.g}^{-1}$  de resina, respectivamente.

Guo e colaboradores<sup>56</sup> sintetizaram 2-aminoacetilfenol (AATP) e o suportaram em Amberlite XAD2, utilizaram então a resina funcionalizada para pré-concentrar íons Cd, Hg, Ag, Ni, Co, Cu e Zn. Com todos os parâmetros otimizados (pH, volume da amostra e eluente, vazão da coluna, coeficiente de distribuição e capacidade de sorção da resina), a recuperação dos íons foi maior que 96%. Foram utilizadas nestes estudos soluções sintéticas e de água da torneira.

Benamor e colaboradores<sup>57</sup> estudaram a extração de íons cádmio em Amberlite XAD7 suportado com DEHPA. Os estudos mostraram que a impregnação do agente extrator varia significantemente com a hidrofobicidade do solvente utilizado neste procedimento. Os experimentos de extração foram iniciados variando o pH inicial de 2.5 até 4, a concentração de íons cádmio de 10 a 150ppm e a quantidade de DEHPA suportada na resina de 0.84 a 1.55mmol.g<sup>-1</sup>. Os autores encontraram que o melhor valor de pH para a extração foi igual a 4. Até a concentração máxima de 150ppm a extração continua com o mesmo comportamento do que quando se utiliza soluções mais diluídas, independente da quantidade de agente extrator suportada na resina.

Masi e Olsina<sup>58</sup> pré-concentraram cério, lantânio e praseodímio em duas diferentes resinas impregnadas com solvente a saber: Amberlite XAD4 com 8-Quinolinol (oxina) e Amberlite XAD7 com 2-(2-(5cloroperidilazo)-5-dimetilamino)-fenol. Após a retenção das terras raras, as resinas foram diretamente analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-x. Os valores de pH a partir dos quais os elementos são melhores retidos são 8, 9 e 7,5 para cério, lantânio e praseodímio respectivamente. Os autores verificaram que nestas condições, 10mg de resina (ambas) absorvem 50ppm de cada elemento estudado.

Kaur e Agrawal<sup>59</sup> sintetizaram um novo agente quelante, o bis-2[(Ocarbometoxi)fenoxi)etilamina e o advorveram em resinas Amberlite XAD4 com o objetivo de estudarem a sorção e a separação cromatográfica dos pares La(III)-Nd(III) e Nd(III)-Sm(III). Os autores observaram que a sorção é fortemente dependente do pH da solução, sendo o melhor valor de 5,5. A eluição foi feita com solução de HCl 2mol.L<sup>-1</sup>. A capacidade total de sorção dos íons metálicos pela resina funcionalizada, estudada em batelada, foi de 1,84mmol.g<sup>-1</sup>. Obtiveram um bom fator de separação dos pares estudados, utilizando diversos eletrólitos e mantendo a vazão das colunas em 0,25mL.min<sup>-1</sup>. Dogutan et all<sup>60</sup> funcionalizaram resinas XAD2 com palmitoil quinolin-8-ol para pré-concentrar Mn(II) estudando soluções sintéticas e de água do mar. Acharam que o melhor intervalo de pH para extrair o Mn(II) é entre 7 e 10, sendo 8 o melhor. Foi atingido um fator de pré-concentração de aproximadamente 60 vezes.

#### 3.4 Cromatografia de troca iônica

A cromatografia de troca iônica está baseada na propriedade de polímeros adsorverem, reversivelmente, solutos ionizados.

A troca iônica é uma reação química reversível entre um sólido (trocador iônico) e um fluido (usualmente uma solução aquosa), por meio da qual íons podem ser intertrocados de uma substância para outra. A estrutura física superficial do sólido não é afetada. O procedimento usual é passar o fluido através do leito sólido, o qual é granular e poroso e tem uma capacidade limitada para troca. O processo é essencialmente do tipo no qual o trocador iônico, sob depleção próxima, é regenerado por um sal comum, soluções de carbonato, ácidos e etc.

Resinas de troca iônica são polímeros sintéticos contendo grupos ativos (usualmente sulfônicos, carboxílicos, fenólicos ou grupo amino substituídos), que dão à resina a propriedade de combinar os íons trocadores entre a resina e a solução. Assim, a resina com grupos sulfônicos ativos pode ser convertida na forma sódica e então trocar seus íons sódio com íons cálcio presentes em soluções aquosas, por exemplo.

Algumas aplicações específicas utilizam-se da troca iônica: tratamento de água pesada, amolecimento de leite (substituição de íons cálcio por íons sódio), remoção de ferro em vinhos (substituição por íons hidrogênio), recuperação de cromatos de soluções de deposição, recuperação de urânio de soluções ácidas, estreptomicina (antibiótico) de caldos de fermentação, remoção de ácido fórmico de soluções de formaldeído, desmineralização de soluções de sacarose, recuperação de metais nobres de rejeitos,

recuperação de nicotina de gases provenientes de secadores de tabaco, catalisadores de reação entre álcool butílico e ácidos graxos, recuperação e separação de isótopos radioativos de produtos de fissão e tantos outros<sup>12</sup>.

# 3.4.1 Purificação de tório em sistemas de troca iônica

A partir da década de 50 as pesquisas de separação de elementos metálicos em sistemas de troca iônica começaram a ser amplamente estudados. As adsorbabilidades amplamente diferentes dos elementos incentivaram e justificaram ainda mais as pesquisas nessa área.

As resinas aniônicas fortes são altamente ionizadas e podem ser usadas num largo intervalo de pH, continuando estáveis, insolúveis na maioria dos solventes orgânicos e podem ser operadas em temperaturas de até  $60^{\circ}C^{61,62}$ .

Um trocador aniônico tipo forte, depois de condicionado adequadamente é capaz de reter o tório sob a forma do complexo aniônico  $[Th(NO_3)_6]^{2-}$  - hexanitrato de tório.

Estudos mostraram que o tório e os elementos das terras raras não são adsorvidos em resinas aniônicas em meio clorídrico, muito provavelmente devido a baixa estabilidade do clorocomplexo de carga negativa desses elementos, podendo assim serem separados de diversos outros elementos<sup>4</sup>.

Em meio nítrico, em concentrações acima de 6mol.L<sup>-1</sup>, o tório é fortemente adsorvido em algumas resinas aniônicas, podendo ser assim separado dos elementos alcalinos, alcalino-terrosos, Al, Fe, lantanídeos (com exceção do La, Ce, Pr e Nd), Be, Cd, Co, Ni, Cr(III), Ga, Zn, Ti, V(V) e elementos trans-Pu, os quais não são retidos em qualquer concentração de HNO<sub>3</sub> em resinas aniônicas<sup>4</sup>.

Conhece-se, desde alguns anos, a propriedade do Th(IV) formar complexos aniônicos com o íon nitrato em meio ácido nítrico. O primeiro a descrever esta valiosa propriedade foi o brasileiro Danon<sup>61</sup>. Este pesquisador, no entanto, trabalhou com soluções de tório de baixas concentrações.

Em seus trabalhos Danon observou que a separação completa entre tório e cério em meio nítrico não é possível, pois o Ce(IV) é também adsorvido nas mesmas condições do tório. Assim, é necessário reduzir o Ce(IV) a Ce(III) que assim como algumas terras raras leves trivalentes (La, Ce, Pr, Nd) são fracamente adsorvidas.

Fritz e Garrada<sup>63</sup> estudaram a separação de quantidades equimolares de tório dos elementos alumínio, terras raras, ferro, zircônio e outros em resina aniônica em meio ácido nítrico 6mol.L<sup>-1</sup>. Os autores observaram que os íons Ce(IV), Mo(VI), Sb(III) e W(VI) são prováveis interferentes.

 $Edge^{64}$  separou quantidades traços de Eu, Gd, Dy, Sm e Er de tetrafluoreto de tório por cromatografia de troca aniônica em meio HNO<sub>3</sub> 8mol.L<sup>-1</sup>. O tório é adsorvido quantitativamente pelo sistema, enquanto que os elementos das terras raras e o alumínio passam para o efluente. O tório é eluído do sistema com ácido nítrico 0,25mol.L<sup>-1</sup>.

Korkisch e Tera<sup>65</sup> estudaram um método de separação de tório de vários elementos em dois ciclos de troca iônica. No primeiro ciclo, o complexo de tório é retido em resina aniônica forte Dowex 1-X8 a partir de soluções contendo 90% de metanol e 10% de HNO<sub>3</sub> 5mol.L<sup>-1</sup>. Todos os elementos, com exceção do bário, chumbo, bismuto e terras raras, podem ser separados do tório neste primeiro ciclo. No segundo ciclo, para obter tório com elevado grau de pureza, os autores se basearam no fato de que o tório (IV) forma um complexo ascorbinato com carga negativa, o qual é fortemente adsorvido em resina Dowex 1-X8. Os demais elementos passam para o efluente sem serem adsorvidos. Os estudos mostraram também que este sistema funciona melhor com soluções contendo microquantidades dos elementos estudados. Kargaonkar<sup>66</sup> estudou os possíveis complexos de tório retidos na resina aniônica forte Dowex 1-X8 e encontrou ser o  $Th(NO_3)_6^{2-}$  o principal e possivelmente em menores quantidades as seguintes espécies:  $Th(NO_3)_3^+$ ;  $Th(NO_3)_4$  e  $Th(NO_3)_5^-$ . Também foi observado que o tório é melhor adsorvido em meio 0,5mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> + 50% etanol + 1,5mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OH ou 0,25mol.L<sup>-1</sup> Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, quando comparado com urânio e outros elementos. Verificou-se que com o aumento de um sal, como nitrato de Al, Ca, Li, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou um solvente tipo álcool, a mistura de sal e álcool aumenta a fixação e a seletividade.

Kutun e Akseli<sup>67</sup> estudaram a separação cromatográfica do tório dos elementos das terras raras a partir da monazita australiana, utilizando o trimetafosfato de sódio como agente eluente. O uso de agentes complexantes fortes, como o trimetafosfato de sódio, resulta na formação de complexos aniônicos de lantanídeos, podendo assim estes serem separados pelo sistema.

Shavinskii<sup>68</sup> estudou a separação de tório do urânio em combustíveis nucleares irradiados, baseado no fato de que o tório em meio clorídrico não é adsorvido em sistema aniônico forte. O sistema estudado consistia em um trocador aniônico AV-17-8 utilizando uma solução carga em meio clorídrico 7mol.L<sup>-1</sup>, obtendo uma separação satisfatória entre os elementos tório e urânio.

Manchanda e colaboradores <sup>69</sup> estudaram o comportamento de adsorção e separação de tório e urânio em sistemas de troca catiônica utilizando duas resinas: Dowex 50Wx8 e a Dowex 50Wx4, ambas em meio nítrico. Após ambos os íons  $(UO_2^{2+} e Th^{4+})$  estarem adsorvidos eles são separados por eluição seletiva, enquanto o urânio é eluído da coluna com HNO<sub>3</sub> 1mol.L<sup>-1</sup>, o tório somente é eluído com concentrações superiores a 6mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>.

A técnica cromatográfica de troca iônica para a separação de tório dos elementos das terras raras há muito tempo vem sendo empregada, contudo os trabalhos encontrados

na literatura, em quase sua totalidade, descrevem a separação de microquantidades desses elementos.

Não encontram-se na literatura artigos que descrevam a utilização da cromatografia de extração e a de troca iônica na separação de grandes quantidades de tório tratando um resíduo nuclear. Desta forma, neste trabalho faz-se uma comparação entre esses dois métodos para que se possa optar pelo mais apropriado para os resíduos aqui estudados.

#### 3.5 Catalisadores de terras raras na reforma do etanol

A escolha de um método para a produção de hidrogênio depende da disponibilidade dos recursos, da quantidade e pureza do hidrogênio exigida. Atualmente há um grande número de processos sendo estudados para a produção de hidrogênio que sejam economicamente viáveis e ambientalmente aceitáveis.

Tais processos podem ser divididos em duas principais áreas de pesquisa, a tecnologia de produção eletrolítica (eletrólise da água) e a tecnologia de produção termoquímica (rota catalítica) que incluem a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma auto-térmica, as quais podem ser utilizadas para produzir hidrogênio a partir de combustíveis primários como o etanol, o metanol, a gasolina e o metano<sup>9</sup>.

A reforma a vapor pode produzir gás hidrogênio a partir de combustíveis primários, usando um reator de reforma na presença de um catalisador adequado. O uso de catalisadores na reação de reforma do etanol produz uma diminuição da temperatura de operação e menor tempo de reação, diminuindo o consumo de energia usada no processo e aumentando o rendimento de hidrogênio produzido. A reforma a vapor utilizando um combustível primário é uma excelente alternativa para células a combustível, já que o  $H_2$  é produzido e consumido no próprio local, uma vez que a logística para este gás tem um custo consideravelmente alto.

Diversos estudos são encontrados na literatura e também vêm sendo realizados no IPEN a fim de se obter um catalisador ótimo para ser empregado na reforma do etanol<sup>9</sup>. Estes utilizam metais de transição, como ródio, rutênio, platina, cobre, níquel, cobalto, molibdênio, manganês, cromio entre outros.

A literatura indica que catalisadores à base de terras raras são promissores na reforma a vapor do etanol.

Fatsikostas e colaboradores<sup>70</sup> estudaram a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol, utilizando um sistema catalítico de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados mostraram que o catalisador de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta atividade e seletividade para a produção de H<sub>2</sub> e grande estabilidade na reação. O aumento da estabilidade foi atribuído ao mecanismo de limpeza do carbono depositado sobre a superfície de níquel pelas espécies de oxicarbonato de lantânio, que seriam formadas durante a reação. O La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também inibiria a formação de carbono através do recobrimento dos sítios ativos da alumina.

Salge e colaboradores<sup>71</sup> estudaram a oxidação parcial catalítica do etanol sobre catalisadores de metais nobres. Eles verificaram que catalisadores Rh-Ce são mais ativos e mais estáveis do que catalisadores de Rh-Pt, Rh-Pd e Rh-Ru. Utilizando catalisadores de Rh-Ce o etanol foi convertido diretamente a H<sub>2</sub> com mais de 80% de seletividade e mais de 95% de conversão. Quando utilizaram catalisadores de Rh com Pt, Pd e Ru a produção de hidrogênio foi menor do que 50% e a produção de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> também foi maior do que quando utilizaram Rh-Ce.

Gernot e colaboradores<sup>72</sup> utilizaram metais nobres suportados em céria como catalisadores na reforma do etanol, obtendo excelente performance. Para 3,6mols de etanol

consumidos houve a formação de 2,8mols de hidrogênio. Também não houve a formação de coque, melhorando a vida útil do reator.

Nos últimos cinco anos foram publicados mais de dois mil trabalhos citando o uso de terras raras como catalisadores não só para a obtenção de hidrogênio a partir de diversos combustíveis primários, mas para diversos fins<sup>73</sup>.

Neste trabalho aproveitam-se as terras raras separadas de um resíduo nuclear para serem utilizadas como catalisadores na reforma a vapor do etanol, dando-lhes uma aplicação tecnológica.

# 4 EXPERIMENTAL

A sequencia dos estudos realizados neste trabalho foram as seguintes:

- 1. Preparo dos materiais cromatográficos;
- Estudos do comportamento do tório e das terras raras nos sistemas cromatográficos utilizando soluções padrão;
- 3. Amostragem e caracterização do Retoter;
- 4. Dissolução dos resíduos;
- Obtenção de concentrados de tório com elevado grau de pureza e concentrados de terras raras isentos de tório;
- Testes das terras raras obtidas como catalisador na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio.

#### 4.1 Equipamentos

- Agitador mecânico
- Balança analítica digital
- Placa aquecedora com agitação
- pHmetro Quimis modelo 356/2
- Espectrofotômetro de Infravermelho, modelo 1750, FTIR Perkim Elmer, EUA, na Central Analítica do Instituto de Química/USP.
- Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X, RIX-3000, Rigaku, Japão, no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Centro de Química e Meio Ambiente/IPEN.

- Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas tipo quadrupolo GC/MS Shimatzu, modelo QP-5000, no Centro de Química e Meio Ambiente/IPEN.
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES),
   Varian Vista MPX, Varian Inc., EUA, no Centro de Radiofarmácia/IPEN.
- Micro-reator de reforma acoplado a um cromatográfo a gás Micro GC Agilent 3000A.

# 4.2 Materiais e reagentes

- Colunas cromatográficas de vidro, de diversos tamanhos, vários comprimentos e diâmetros
- Resina polimérica Amberlite XAD16
- Resina catiônica forte Dowex 1-X8, J.T. Baker Chemical CO., Phillipsburg, N.I., EUA.
- Fosfato de tri-n-butila (TBP) com grau de pureza 99%, Merck, previamente lavado com solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5% para a remoção dos seus produtos de degradação.
- Ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA), Sigma Chemical Company, EUA.
- Solução padrão de nitrato de tório, obtida pela dissolução do sal Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O, Carlo Erba, Itália, com água destilada.
- Solução padrão de nitrato de cério, obtida pela dissolução do sal Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O da Acros Organics, New Jersey, EUA, com água destilada.
- Solução padrão de nitrato de hólmio, obtido pela dissolução do Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cedido pelo Centro de Química e Meio Ambiente/IPEN.
- Retoter, cedido pela Salvaguarda do IPEN.
- Demais reagentes usados foram de grau analítico das marcas Merck, Sigma, Carlo Erba, J.T. Backer, Synth, Nuclear, Cinética Química, Vetec, CAAL e Reactif.

A seguir são descritos os principais métodos analíticos não instrumentais utilizados neste trabalho.

### 4.3.1 Determinação da concentração de tório por titulação complexante

O tório forma um complexo solúvel muito estável em meio ácido com o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). A titulação é quantitativa no intervalo de pH entre 2,5 e 3,4. Utiliza-se como indicador uma mistura de vermelho de alizarina-S e azul de metileno, o qual possui uma coloração rosa e no ponto de equilíbrio torna-se esverdeada, sendo essa mudança bem nítida em pH  $2,8^{74}$ .

#### 4.3.2 Determinação da acidez livre

Titula-se o ácido livre com uma solução padronizada de hidróxido de sódio. Os íons presentes na solução devem ser antes complexados para se evitar uma possível interferência e/ou precipitação<sup>75</sup>.

#### 4.3.3 Identificação de tório com Morina

O 3,5,7,2',4'-pentahidroxi flavonol, um composto orgânico conhecido como Morina é amplamente utilizado para identificação de traços de metais, pois forma complexos com vários íons, produzindo uma fluorescência visível colorida (esverdeada) sob luz ultra violeta. Para a formação dos complexos com Morina, cada íon em particular reage em um determinado meio (ácido ou básico) e em determinado pH. O tório forma um complexo com Morina em meio ácido clorídrico concentrado, onde os demais elementos não o fazem, produzindo sob a luz ultravioleta uma fluorescência verde-amarela visível. O tório pode ser detectado, por este procedimento, a partir de 1ppm em soluções purificadas e 3ppm em soluções onde o tório é o menor constituinte<sup>76</sup>.

# 4.3.4 Gravimetria

As soluções de tório e as de terras raras são precipitadas com ácido oxálico. Estes compostos são muito pouco solúveis em meio ácido mineral diluído. Assim, para uma completa precipitação, esta deve ser conduzida em pH 1,0, a quente e lentamente. Depois para uma melhor formação dos cristais faz-se necessário um banho de gelo antes da filtração. Os oxalatos assim obtidos são levados a óxidos por calcinação<sup>77</sup>.

#### 4.4 Metodologia

A seguir são descritos os procedimentos e variáveis adotados em cada etapa estudada na realização deste trabalho.

#### 4.4.1 Preparo dos materiais cromatográficos e colunas

# 4.4.1.1 Materiais cromatográficos Amberlite XAD16

As resinas poliméricas Amberlite XAD16 foram funcionalizadas com agentes extratores, contatando-se diretamente o líquido orgânico com as resinas, previamente lavadas com álcool etílico e água, agitando-se manualmente com um bastão de vidro por cerca de 15 minutos. Depois as resinas foram secadas em temperatura ambiente por aproximadamente 15 dias para haver a evaporação de algum solvente e assim a adsorção do TBP nestas se desse de maneira lenta e gradativa. Ao passar dos dias, conforme as resinas foram "secando", algumas agitações manuais com o bastão de vidro, duas a três vezes por dia, eram realizadas.

O agente extrator TBP antes de ser contactado com as resinas, foi "lavado" com carbonato de sódio 5%, para remover eventuais impurezas e produtos de degradação do mesmo, que poderiam estar presentes.

Foram funcionalizadas resinas Amberlite XAD16 com o agente extrator fosfato de tri-n-butila (TBP) com diferentes teores – 20, 40 e 50% (massa/massa) - para a extração seletiva do tório.

As resinas Amberlite XAD16 para os estudos de extração das terras raras foram funcionalizadas com 50% em ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA) e outra porção com uma mistura DEHPA – TOPO (óxido de trioctil-fosfina) na proporção 45 – 5%, na tentativa de melhorar a extração pelo efeito sinérgico, fato esse que ocorre na extração líquido-líquido usando esta mistura.

No estudo dos elementos das terras raras estas resinas foram contactadas de duas formas diferentes. Uma diretamente com o agente extrator na resina (mesmo procedimento efetuado com o TBP) e outra onde o agente extrator foi mantido em meio álcool etílico, para estudo de eficiência de adsorção do agente extrator nas resinas e sua influência na extração. Após o contacto e agitação manual, as resinas foram secadas na temperatura ambiente. Nas que continham etanol, este foi evaporado em sua totalidade, devendo resultar em um recobrimento mais uniforme da resina polimérica. A quantidade de agente extrator impregnado na resina foi calculada pela diferença de peso das resinas, antes e após a funcionalização. A caracterização foi feita por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

## 4.4.1.2 Resinas catiônicas fortes DOWEX 1-X8

As resinas de troca iônica utilizadas neste trabalho, DOWEX 1-X8, foram previamente lavadas com água antes do empacotamento nas colunas cromatográficas. Em seguida foi percolada uma solução de ácido nítrico 4mol.L<sup>-1</sup> para o condicionamento das resinas para o meio NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, uma vez que originalmente elas se encontram em meio Cl<sup>-</sup>. Depois foram passadas pelas colunas quantidades suficientes de água desionizada até pH neutro das lavagens.

## 4.4.1.3 Montagem das colunas cromatográficas

As colunas cromatográficas de extração e de troca iônica, para os estudos dos padrões (soluções de tório e terras raras) foram montadas em colunas de vidro com 20cm de altura e 0,7cm de diâmetro, utilizando 10mL de resina em cada uma.

As colunas para a separação do tório, tanto por extração como por troca iônica, utilizando as soluções de Retoter, foram montadas em colunas de vidro com 64cm de altura e 1cm de diâmetro, contendo 50mL de resina em cada coluna.

#### 4.4.2.1 Padrão de tório

# 4.4.2.1.1 Cromatografia de extração para obtenção de concentrados de tório

Nos experimentos conduzidos para o estudo do comportamento do tório no sistema cromatográfico de extração, foram variados os seguintes parâmetros: quantidade de agente extrator TBP funcionalizado nas resinas poliméricas (20, 40 e 50%); condicionamento ácido das colunas; concentração de nitrato livre na solução carga (de 3 a 6mol.L<sup>-1</sup>).

Nestes estudos, utilizaram-se 10mL (5,929g) de resina XAD16/TBP, as quais foram empacotadas em uma coluna de vidro com altura de leito igual a 20cm e diâmetro igual a 1cm.

Nos experimentos onde houve o condicionamento ácido das colunas, foi feita a lavagem com 10mL de uma solução de ácido nítrico 3mol.L<sup>-1</sup> antes da percolação da amostra.

Nos estudos da influência da concentração de nitrato livre na solução carga, percolou-se uma solução padrão de tório, com concentração de tório igual a 7,643g.L<sup>-1</sup>, ajustando-se a cada experimento a concentração em nitrato livre na solução de 2 a 5mol.L<sup>-1</sup>, utilizando-se o sal NaNO<sub>3</sub>. Após a percolação foi efetuada a lavagem da coluna com 30mL de ácido nítrico de concentração igual a concentração de nitrato livre da solução carga. A eluição foi feita com solução de HNO<sub>3</sub> 0,1mol.L<sup>-1</sup> e após com água bidestilada até teste negativo com ácido oxálico.

Para avaliar a capacidade total de extração do tório pelos sistemas, foram percolados 20mL de solução padrão (0,464g de tório), com concentração em nitrato livre de  $3\text{mol.L}^{-1}$ , nas colunas que continham resinas funcionalizadas com 20 e 40% em TBP, e 30mL (0,696g de tório) na coluna contendo a resina com 50% de funcionalização de TBP. Após a percolação as colunas foram lavadas com ácido nítrico de concentração igual a concentração de nitrato da solução carga e então o tório retido na coluna foi eluído com ácido nítrico 0,1mol.L<sup>-1</sup> e após com água bi-destilada.

Durante as percolações e as eluições, recolheram-se alíquotas a cada 5mL, e cada uma foi analisada pelo procedimento de titulação complexante.

# 4.4.2.1.2 Cromatografia de troca iônica

Para estes estudos, foram empacotadas 10mL (6,045g) de resina DOWEX 1-X8 em uma coluna com 20cm de leito cromatográfico e 1cm de diâmetro.

Para avaliar o comportamento do tório no sistema de troca iônica, foi estudada a variação da concentração de nitrato livre na solução carga, de 3 a 6mol.L<sup>-1</sup>, fazendo-se os ajustes necessários com NaNO<sub>3</sub>.

Foram percolados em cada experimento 10mL de solução padrão de nitrato de tório com concentração igual a 0,1mol.L<sup>-1</sup>, percolando-se assim um total de 0,232g de tório em cada procedimento. Depois as colunas foram lavadas com ácido nítrico de concentração igual a concentração de nitrato livre da solução carga e então o tório retido na coluna foi eluído com água bi-destilada e com ácido nítrico 0,1mol.L<sup>-1</sup>, até teste negativo com ácido oxálico. O tório eluído foi precipitado com ácido oxálico, filtrado e calcinado.

#### 4.4.2.2 Padrão de terras raras em cromatografia de extração

Para avaliar o comportamento das terras raras leves (grupo cérico), foi utilizada uma solução padrão de nitrato de cério e para as terras raras pesadas, uma solução padrão de nitrato de hólmio. Foram utilizadas resinas poliméricas Amberlite XAD16 funcionalizadas com o agente extrator de formas diferentes, a saber: Contactando-se diretamente o DEHPA com as resinas (10mL); contactando-se o DEHPA com as resinas em meio álcool etílico (10mL); contactando as resinas com 95% de DEHPA e 5% de TOPO também em meio álcool etílico (10mL). Os parâmetros avaliados foram o pH da solução carga para melhor retenção e o ácido utilizado na eluição.

As soluções utilizadas foram as mesmas para as três colunas cromatográficas: solução padrão de nitrato de cério e hólmio 0,1mol.L<sup>-1</sup> em pH 3,5 (solução carga); no procedimento de lavagem das colunas após a percolação foi utilizada água bi-destilada; Na eluição foram utilizadas soluções de ácido nítrico com diferentes valores de pH.

O volume de solução carga percolado em todos os experimentos foi 5mL, na lavagem foram utilizados 5mL de água bi-destilada e no procedimento de eluição do cério, foram utilizados os volumes necessários para que a eluição fosse completa, fazendo-se o controle com teste em ácido oxálico.

# 4.4.3 O Retoter

## 4.4.3.1 Amostragem e caracterização

O Retoter é um resíduo da instalação de purificação de compostos de tório do IPEN/CNEN-SP. Esta instalação operou por mais de uma década, gerando assim uma quantidade considerável deste resíduo. Atualmente encontram-se armazenadas

aproximadamente 25 toneladas de Retoter em bombonas de 200L no galpão de Salvaguardas do IPEN, como mostrado na FIG.6.



FIGURA 6 - Foto do galpão de salvaguardas do IPEN/CNEN-SP, mostrando as bombonas contendo o Retoter

Assim, foi necessária uma amostragem, recolhendo pequenas quantidades de algumas bombonas, escolhidas aleatoriamente. As amostras recolhidas foram reunidas e homogeneizadas com um agitador mecânico.

O teor de umidade foi determinado secando-se uma amostra do material já homogeneizado até peso constante. A caracterização química do Retoter foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X.

### 4.4.3.2 Dissolução

Dos três ácidos mais freqüentemente escolhidos industrialmente para o trabalho aqui descrito, optou-se pelo ácido nítrico.

Justifica-se pelo fato de que o ácido clorídrico é corrosivo e não tem preferência industrial. Além disso, se houver ferro como Fe(III) no sistema, este também é extraído pelo TBP como FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> e contaminará o tório. Além disso, o Th(IV) praticamente não é extraído pelo TBP no sistema clorídrico.

O ácido sulfúrico, dos três o mais barato e facilmente adquirido, dependendo da concentração do tório e das terras raras produz a precipitação dos correspondentes sulfatos.

Os experimentos de dissolução foram realizados variando a concentração do ácido nítrico, bem como a relação massa de Retoter / volume de ácido. Também foram estudados os efeitos da temperatura e tempo de agitação.

# 4.4.3.3 Cromatografia de extração

Nestes experimentos também foram variados a quantidade de agente extrator TBP funcionalizado nas resinas XAD16 (20, 40 e 50%), o condicionamento ácido, a lavagem da coluna e a concentração de nitrato livre na solução carga (de 3 a 6mol.L<sup>-1</sup>).

A coluna utilizada nestes experimentos continha aproximadamente 50mL de resina XAD16 funcionalizada. O leito cromatográfico com uma altura de 64cm e o diâmetro da coluna de 1cm.

#### 4.4.3.4 Cromatografia de troca iônica

Para os estudos utilizando as soluções de Retoter, foi montada uma coluna cromatográfica com 48cm de leito e 1,5cm de diâmetro, empacotando 50mL (33,05g) de resina DOWEX 1-X8.

Nos experimentos utilizando como carga as soluções obtidas das dissoluções do Retoter, foi avaliada a concentração de nitrato (3 a 6mol.L<sup>-1</sup>). A lavagem das colunas foi feita com ácido nítrico de concentração igual à de nitrato da solução carga. O tório retido pela coluna foi eluído com água bi-destilada e depois com HNO<sub>3</sub> 0,1mol.L<sup>-1</sup>, até teste negativo com ácido oxálico.

# 4.4.4 Obtenção dos óxidos para análise por espectrometria de fluorescência de raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X pode ser realizada sob diversos tipos de matrizes. Contudo, para caracterização, uma das formas recomendadas é que a amostra esteja na forma de óxido.

As soluções obtidas de todos os experimentos, concentradas em tório e concentradas em terras raras, tiveram seu pH ajustado para 1 e foram precipitadas com ácido oxálico 15% sob aquecimento e agitação lenta. Após o resfriamento o precipitado foi mantido em banho de gelo, para uma melhor formação dos cristais<sup>77</sup>. O precipitado foi separado em papel filtro e então calcinado em mufla em temperatura igual a 800°C, por 3 horas, obtendo-se assim o óxido para a requerida análise.

#### 4.4.5 Catalisadores de terras raras

As terras raras, provenientes do Retoter, obtidas das colunas de extração onde o tório fica retido e as terras raras são liberadas no efluente, foram analisadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

As terras raras nestas soluções foram precipitadas com excesso de ácido oxálico, filtradas e calcinadas. Estes óxidos foram testados como catalisadores na reforma do etanol para a obtenção de hidrogênio.

Antes da reação, o catalisador foi reduzido em atmosfera de hidrogênio puro (fluxo de 30mL.min<sup>-1</sup>) a 500°C por uma hora, e em seguida, purgado com gás nitrogênio na mesma temperatura por trinta minutos.

A reação de reforma foi executada em temperatura de 500°C, e a mistura reacional apresentava uma razão molar água / etanol igual a 3. As misturas reagentes foram obtidas usando dois saturadores contendo água e etanol, os quais foram mantidos na temperatura requerida para obter as frações molares desejadas. A pressão parcial do etanol (38 torr) foi mantida constante durante os experimentos.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, cujo cromatógrafo contém dois canais para TCDs, e duas colunas: uma peneira molecular e uma coluna Poraplot U.

A conversão do etanol e os produtos gerados foram determinados pelas seguintes EQUAÇÕES 5 E 6:


$$S_{x} = \frac{(\eta_{x})_{\text{prod}}}{(\eta_{\text{total}})_{\text{prod}}} \qquad (6)$$

Onde:

 $(\eta_{etanol}) = mols de etanol$ 

 $(\eta_x)_{prod}$  = mols de x produzido (x = hidrogênio, CO, CO<sub>2</sub>, metanol, acetaldeído ou etileno)

 $(\eta_{total})_{prod}$  = soma dos mols de hidrogênio, CO, CO<sub>2</sub>, metanol, acetaldeído e etileno

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 5.1 Preparo dos materiais cromatográficos

Para os estudos do comportamento de retenção de tório e terras raras funcionalizouse a resina Amberlite XAD16 com fosfato de tri-n-butila (TBP) e com Ácido di(2etilhexil)fosfórico (DEHPA), separadamente. Funcionalizou-se, também, a resina com DEHPA/TOPO, contactada em meio álcool etílico, mistura bastante utilizada quando se fazem experimentos em extração líquido/líquido, pois costuma apresentar um bom efeito sinergístico.

#### 5.1.1 Amberlite XAD16 – Fosfato de tri-n-butila (TBP)

Na TAB.7 apresentam-se os pesos de frações de 10 mL das resinas, antes e depois do contacto com o TBP nos diferentes teores de funcionalização. Já pelo aumento de peso pode-se afirmar que houve a adsorção do agente extrator nas resinas.

TABELA 7 - Pesos de 10mL das resinas XAD16 antes e após o contacto com diferentes quantidades de fosfato de tri-n-butila (TBP)

Teor de	Peso inicial	Peso final	TBP adsorvido
funcionalização	(g)	(g)	(g)
20%	3,083	4,258	1,175
40%	3,122	6,236	3,114
50%	3,003	6,796	3,793

Quando o material cromatográfico estava totalmente seco, uma pequena porção foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho, para confirmar a adsorção do agente extrator TBP nas resinas XAD16. A FIG.7 mostra o espectro na região do infravermelho obtido da resina Amberlite XAD16 antes e após a funcionalização com 50% de fosfato de tri-n-butila.



FIGURA 7 - Espectro obtido da análise por espectroscopia na região do infravermelho dos materiais cromatográficos Amberlite (a) XAD16 (b) XAD16 – 50% TBP

Nos espectros de infravermelho após a adsorção do fosfato de tri-n-butila, pode-se observar a banda correspondente ao grupo P=O em aproximadamente 1050cm<sup>-1</sup>, a banda relativa ao grupo P-O-R em 950cm<sup>-1</sup> e a banda referente ao estiramento do grupo C-O em aproximadamente 1350cm<sup>-1</sup> evidenciando a adsorção do TBP pela resina (ver estruturas do TBP na FIG.3 e da resina Amberlite XAD16 na FIG.5)

### 5.1.2 Amberlite XAD16 – Ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA)

Foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho uma porção de resina Amberlite XAD16 recoberta com DEHPA diretamente e outra que foi preparada em meio álcool etílico, a fim de avaliar a adsorção deste agente extrator. Os espectros obtidos destas análises são mostrados na FIG.8.



FIGURA 8 - Espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das resinas: (a) XAD16; (b) XAD16 contatada com DEHPA diretamente; (c) contatada com DEHPA em meio etanol

De acordo com os espectros pode-se afirmar que o agente extrator DEHPA (ver estrutura na FIG.4, página 23) foi adsorvido pelas resinas. Isso é evidenciado pelas bandas em aproximadamente 2900cm<sup>-1</sup>, que é a banda característica do grupo (O=)PO-H, em 1050cm<sup>-1</sup> referente à vibração P=O e a banda de estiramento do C-O em 1350cm<sup>-1</sup>. A

resina que foi preparada em meio etanol mostrou ter adsorvido com mais eficiência o agente extrator, apresentando os picos com maior intensidade.

As resinas foram pesadas antes e após o procedimento de funcionalização, a fim de se averiguar a adsorção do agente extrator pela diferença de peso. Na TAB.8 apresentamse estes valores para um volume de 10mL de resina preparada em cada experimento.

TABELA 8 - Quantidade de agente extrator DEHPA adsorvido em 10mL de resina Amberlite XAD16

Material cromatográfico	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Agente extrator
Amberlite XAD16 tratado			adsorvido (g)
com			
DEHPA (contactado			
diretamente)	3,102	6,362	3,26
DEHPA (contactado em			
meio álcool etílico)	3,124	7,464	4,34
DEHPA/TOPO (contactado			
em meio álcool etílico)	3,116	7,126	4,01

De acordo com os resultados, pode-se observar que as resinas quando contactadas com o agente extrator em meio álcool etílico adsorvem mais agente extrator. Isso pode ser devido ao fato de o agente extrator ficar mais tempo em contato com as resinas, pois o etanol impede e/ou retarda a evaporação do agente extrator, sendo ele preferencialmente evaporado.

5.2 Estudos com soluções padrão

5.2.1 Padrão de tório

5.2.1.1 Estudo do comportamento de soluções padrão de tório por cromatografia de extração

As soluções padrão de tório foram preparadas de acordo com o descrito no 4.4.2.1.1

# 5.2.1.1.1 Estudo da retenção de tório em função do teor de funcionalização de TBP nas resinas Amberlite XAD16

O tório eluído das diferentes colunas foi precipitado com ácido oxálico, filtrado e calcinado. A TAB.9 apresenta os resultados da quantidade de tório retido pelas colunas em função dos diferentes teores de funcionalização de TBP nas resinas XAD16, com e sem condicionamento ácido.

Teor de			
funcionalização em	Quantidade total	Teor de tório (mg)	Eficiência de
TBP nas resinas	de tório retido pela	por grama de	recuperação do Th
XAD16 (%)	coluna (mg)	resina	(%)
20 – sem			
condicionamento	14,61	2,94	3
ácido			
20-com			
condicionamento	9,74	1.96	2
ácido			
40 - <i>sem</i>			
condicionamento	22,62	3,63	4,8
ácido			
40			
40 - com	01.57	2.46	1.0
condicionamento	21,57	3,46	4,8
ácido			
50			
50 - sem	277 59	50.22	55
condicionamento	377,58	59,33	22
âcido			
50-com			
condicionamento	375,49	59,01	55
ácido			

TABELA 9 - Tório recuperado pelo sistema cromatográfico de extração com resinas XAD16 com diferentes teores de funcionalização de TBP, com e sem o condicionamento ácido das colunas

Pode-se observar claramente por estes resultados que, como esperado, a capacidade de extração aumenta conforme a concentração do agente extrator nas resinas também aumenta, embora não de uma forma linear. Também se observa que o sistema extrai melhor o tório sem o condicionamento ácido das colunas, podendo-se eliminar, assim, alguns passos durante o procedimento.

# 5.2.1.1.2 Estudo da retenção de tório em função da concentração de nitrato livre na solução carga

Apresenta-se na FIG.9 a curva de percolação da solução padrão de tório, no experimento realizado com concentração em nitrato livre igual a 2mol.L<sup>-1</sup> na solução carga. Observa-se que o sistema satura com apenas 10mL de solução carga, evidenciando a baixa extração quando a concentração em nitrato livre é baixa.



FIGURA 9 - Concentração de tório no efluente da coluna XAD16/TBP50%, com concentração em nitrato igual a 2mol.L<sup>-1</sup> na solução carga

Nos experimentos onde as concentrações de nitrato na solução carga foram de 3, 4 e 5mol.L<sup>-1</sup>, detectou-se o tório no efluente em quantidades traços apenas nas últimas alíquotas recolhidas, mostrando a retenção praticamente total do tório nestas concentrações ácidas.

59

Na FIG.10 apresenta-se o gráfico da quantidade de tório extraído por grama de resina em função das diferentes concentrações de nitrato livre das soluções carga.



FIGURA 10 - Relação da quantidade de tório extraído pela resina Amberlite XAD16/TBP50% em função da concentração de nitrato livre na solução carga

Pode-se observar que a extração do tório melhora significativamente quando a concentração em nitrato livre na solução carga aumenta de 2 para 3mol.L<sup>-1</sup> e passa a ser praticamente constante, num valor médio de 46 miligramas de tório extraído por grama de resina Amberlite XAD16/TPB50%. Este comportamento é semelhante ao exibido na extração líquido-líquido do tório pelo fosfato de tri-n-butila.

Na FIG.11 apresenta-se a curva de eluição do tório para o experimento onde a retenção de tório foi feita com uma solução carga contendo 3mol.L<sup>-1</sup> em nitrato livre. Observa-se que o tório é eluído quase em sua totalidade nos primeiros 20mL. Quando se trabalha com material radioativo é muito importante que os volumes de solução com que se trabalha sejam os menores possíveis, para que não gerar grandes quantidades de rejeitos radioativos.



FIGURA 11 - Curva de eluição do tório, na coluna XAD16/TBP50%, com concentração em nitrato igual a 3mol.L<sup>-1</sup> na solução carga

# 5.2.1.2 Estudo do comportamento de padrão de tório por cromatografia de troca iônica

As soluções padrão de tório foram preparadas de acordo com o descrito no 4.4.2.1.2

# 5.2.1.2.1 Estudo da retenção de tório em função da concentração de nitrato livre na solução carga

As condições experimentais seguidas são descritas no item 4.2.1.2. O tório recuperado pelo sistema de troca iônica foi determinado por gravimetria, na forma de ThO<sub>2</sub> após eluição com ácido nítrico 0,1mol.L<sup>-1</sup>. A FIG.12 mostra o gráfico da quantidade de tório trocado na resina DOWEX 1-X8 em função da concentração de nitrato livre na solução carga.



FIGURA 12 - Tório recuperado por grama de resina no sistema de troca iônica DOWEX 1-X8 em função da concentração de nitrato livre na solução carga

Observa-se que a quantidade de tório recuperado pela resina aniônica forte DOWEX 1-X8 é praticamente constante, quando a solução está livre de impurezas, mantendo-se em torno de 8 a 9 miligramas de tório por grama de resina, para as concentrações em nitrato livre de 3 a 6mol.  $L^{-1}$ . Este comportamento apresentou-se semelhante ao descrito na literatura quando se utiliza este sistema nítrico com metanol.

Comparando-se o sistema de troca iônica com o sistema de extração XAD16/TBP, observa-se que a quantidade de tório recuperado pelo sistema de extração é muito superior. Para a solução carga com concentração em nitrato livre em 3mol.L<sup>-1</sup>, por exemplo, a recuperação do tório é 6 (seis) vezes maior no sistema de extração.

#### 5.2.2 Padrão de terras raras

Para estes estudos prepararam-se soluções de cério e de hólmio conforme descritas no item 4.2.2.

## 5.2.2.1 Padrão de cério

Para o estudo do comportamento do cério representando, de modo geral, os elementos do grupo leve das terras raras, foram montadas três colunas cromatográficas com resinas XAD16 funcionalizadas com DEHPA e com a mistura DEHPA/TOPO, conforme já descrito (ver item 4.2.2). Cada coluna foi empacotada com 10mL de resina funcionalizada.

Durante a percolação, as colunas com resinas funcionalizadas somente com DEHPA extraíram todo o cério da solução carga, sendo necessário percolar mais solução para saturar as colunas para a determinação da capacidade de retenção de cério nestas colunas. Na coluna com resina funcionalizada com DEHPA/TOPO, já na metade do volume inicial percolado não houve mais retenção de cério, mostrando uma capacidade de extração muito inferior que as anteriores. Esse fato mostrou-se inusitado, pois na extração líquido-líquido, a adição de pequena quantidade de TOPO ao agente extrator DEHPA melhora significativamente a extração devido ao efeito sinérgico. Aqui, por se tratar de agente extrator adsorvido em um polímero sólido, é provável que o TOPO não tenha sido adsorvido homogeneamente junto com o DEHPA não podendo, dessa forma, causar o efeito sinérgico na extração como esperado.

No procedimento de lavagem das colunas, observou-se a presença de uma quantidade muito pequena de cério, demonstrando assim que o elemento não foi eluído pela água, mas apenas remove-se a quantidade que ficou impregnada nos algodões nas extremidades da coluna e na torneira da mesma. Para eluir o cério extraído pelas colunas escolheu-se, inicialmente, uma solução de ácido nítrico de pH 1,5, pois em extração líquido-líquido este é o pH utilizado para a reversão do cério, sendo que o grupo dos elementos lantanídicos pesados é eluído em valores de pH menores. Contudo não se conseguiu a eluição do cério neste pH, contrariando as expectativas.

Utilizaram-se, então, soluções de ácido nítrico em valores menores de pH. Em pH 0,77 algum cério foi eluído, o mesmo acontecendo com soluções de pH 0,3. Mesmo em soluções de ácido nítrico com pH 0,15 o cério continuou, ainda, sendo eluído, fato que não era esperado. Este seria o ponto a ser explorado na tentativa de se separar as terras raras em grupos (leves e pesadas) a partir dos efluentes das colunas de TBP utilizando as soluções de Retoter. Na TAB.10 apresenta-se a quantidade de cério recuperado pelas resinas diferentemente preparadas, mantendo-se iguais todas as demais condições experimentais.

TABELA 10 - Cério extraído pelos sistemas cromatográficos Amberlite XAD16 / (1)DEHPA; (2)DEHPA preparada em etanol; (3)DEHPA/TOPO, utilizando solução padrão

Sistema cromatográfico	mg Ce / g resina funcionalizada
XAD16 funcionalizada diretamente com	8,26
DEHPA	
XAD16 funcionalizada com DEHPA em	8,79
meio etanol	
XAD16 funcionalizada com DEHPA/TOPO	5,19
em meio etanol	

De acordo com os resultados, a coluna com a resina XAD16 funcionalizada com DEHPA/TOPO foi excluída dos estudos, uma vez que este sistema não se mostrou atrativo para a extração dos elementos lantanídicos, pois a capacidade de recuperação do cério nesta foi bastante inferior às demais.

Nos estudos da quantidade de ciclos operados pelas colunas foram então utilizadas somente as colunas com as resinas funcionalizadas com DEHPA, seguindo-se as mesmas condições experimentais. Durante a percolação detectou-se a saída do cério, com testes realizados com ácido oxálico, já nas primeiras gotas do efluente em ambas as colunas, demonstrando que a reutilização da mesma coluna cromatográfica para um novo ciclo não mais se mostra satisfatória.

Para comprovação do estudo, foram funcionalizadas novas alíquotas de resina, XAD16 contactadas diretamente com o DEHPA e com DEHPA em meio etanol. Os novos testes foram realizados em triplicata e novamente, as colunas funcionaram com sucesso no primeiro ciclo, contudo, no segundo ciclo, já não extraíram qualquer quantidade de cério.

Após o término do segundo ciclo, as resinas foram retiradas das colunas, secadas e pesadas, a fim de se verificar se houve perda do agente extrator. Pode-se notar que os pesos continuaram praticamente os mesmos, não havendo perda significativa de massa. Uma provável hipótese foi de que o ácido nítrico, já no primeiro ciclo, tenha causado alguma degradação no agente extrator DEHPA.

Para elucidar essa questão, uma amostra desta resina foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho cujo espectro é mostrado na FIG.13.



FIGURA 13 - Espectro obtido por espectroscopia na região do infravermelho das resinas Amberlite XAD16/DEHPA50% (a) antes de serem utilizadas; (b) após serem utilizadas

Pelos espectros obtidos vê-se que as bandas dos grupos funcionais são as mesmas, evidenciando que não houve modificação no material cromatográfico.

Fez-se também a dessorção do agente extrator, em uma alíquota da resina, com álcool etílico. A solução foi então analisada via cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS). Os cromatogramas e o espectro de massa são apresentados na FIG.14.



FIGURA 14 - Análises por GC-MS do agente extrator DEHPA (a) cromatograma do agente extrator novo; (b) cromatograma do mesmo agente extrator depois de utilizado em um ciclo na cromatografia de extração; (c) espectro de massas do eluído com pico mais intenso no tempo de retenção 16min

Nos cromatogramas nota-se que o composto DEHPA é eluído com tempo de retenção de 16 minutos. Esta identidade molecular é confirmada pela espectrometria de massas, utilizando a técnica de ionização por impacto de elétrons com energia de 70 eV, obtendo a fragmentação da molécula íon que comparada com a biblioteca de espectros de

massa NIST (National Institute for Standards and Technology) identifica como sendo o ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA).

Observa-se que o composto DEHPA está presente integralmente na análise do agente extrator após o seu uso. A diferença entre os dois espectros obtidos é a presença de impurezas no agente extrator quando novo. Porém, quem comanda a extração é o DEHPA e não as impurezas presentes não justificando a perda da propriedade de extração do sistema a partir do segundo ciclo. Desta forma há necessidade de um estudo mais intenso para se encontrar a explicação para este comportamento.

#### 5.2.2.2 Padrão de hólmio

Preparou-se uma solução de hólmio em meio ácido nítrico com pH 3,5. Todos os parâmetros experimentais foram idênticos aos utilizados para o cério. Observou-se baixa extração deste elemento nas resinas XAD16/DEHPA 50% com e sem contacto em meio etanol, escolhidas por terem sido as que melhor retiveram o cério. Durante a lavagem com água bi-destilada não há eluição do hólmio. Nos intervalos de pH estudados para eluição, esta começa a ser eficiente em ácido nítrico abaixo de pH 0,5. A quantidade de hólmio eluída não foi suficiente para se determiná-lo por gravimetria.

Também nestes experimentos só se obteve retenção no primeiro ciclo de percolação nas resinas.

O sistema de extração estudado, Amberlite XAD16/DEHPA, mostrou-se atrativo para a extração das terras raras leves e a possível separação das frações leves das pesadas. Há necessidade de maiores estudos para avaliar o comportamento deste sistema cromatográfico no fracionamento das terras raras e compará-lo com outros métodos já estudados no IPEN<sup>1,7</sup>.

Estudaram-se, dois tipos de Retoter armazenados no galpão de Salvaguarda do IPEN, um proveniente do tratamento do sulfato de tório, ao qual se denominou *Retoter ST* e outro do processamento da Torta II (ver FIG.02, página 13), denominado de *Retoter TII*.

### 5.3.1 Amostragem e caracterização do Retoter ST

Foram retiradas amostras aleatórias de oito diferentes bombonas (52A, 59B, 61B, 62, 81A, 88, 91 e 132). Na TAB.11 são mostrados os teores de tório, segundo dados da Salvaguarda do IPEN, nas bombonas das quais foram retiradas amostras.

**Bombona** Teor de tório (%) 52A 15,1 59B 9,9 61B 12 62 8,7 81A 6.2 8,7 88 91 4,6 132 17,7

TABELA 11 - Teores de tório nos resíduos contidos nas bombonas das quais foramretiradas amostras de Retoter ST, segundo a Salvaguarda do IPEN

Todas as amostras recolhidas foram misturadas em uma bombona de 50L, totalizando 33kg do Retoter que se denominou Retoter ST.

Após se misturar o conteúdo das diferentes bombonas, o material se apresentou com aspecto heterogêneo, contando com concentrados brancos, amarelos claros e alguns amarelos mais escuros. A fase orgânica (TBP –Varsol), provavelmente arrastada da coluna, também era visível. Houve, então, a necessidade de se homogeneizar melhor este material, para que se pudesse utilizá-lo em todos os estudos.

A homogeneização foi feita por um misturador tipo batedeira com uma pá. O procedimento foi realizado por 26,6h. A FIG.15 mostra a foto do procedimento de homogeneização do material recolhido.



FIGURA 15 - Homogeneização das amostras de Retoter ST recolhidas aleatoriamente

Após a homogeneização, foi retirada uma pequena quantidade do material para a determinação do teor de umidade. Outra alíquota do material foi retirada para a preparação do óxido a ser caracterizado por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Para se determinar o teor de umidade, pesaram-se cerca de 20,0g do material, Levou-se à estufa em temperatura de 120°C até peso constante. As análises foram realizadas em triplicata e o valor médio de umidade do material foi de 64%. Para a caracterização por espectrometria de fluorescência de raios-x, foram pesadas 3 alíquotas de, aproximadamente, 10g deste material, secadas em estufa a 120°C por 8h e em seguida levadas à mufla, em temperatura de 800°C, por 3h.

Após a calcinação observou-se um ataque químico na porcelana dos cadinhos e as amostras se apresentaram na forma de aglomerados de cor cinza, bastante difíceis de serem retirados. Pulverizou-se este material em um almofariz e levou-se para análise por espectrometria de fluorescência de raios-X. Apresenta-se este resultado na TAB.12.

TABELA 12 - Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X do Retoter ST calcinado

Constituinte	%	Constituinte	%
Na <sub>2</sub> O	50,9	K <sub>2</sub> O	0,51
ThO <sub>2</sub>	32,1	$CeO_2$	0,47
$P_2O_5$	5,8	$ZrO_2$	0,31
Cl	2,9	$U_3O_8$	0,15
SiO <sub>2</sub>	2,3	$Nd_2O_3$	0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	MgO	0,12
SO <sub>3</sub>	1,0	NiO	0,05
PbO	0,77	$Al_2O_3$	0,05
CaO	0,64	ZnO	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,60	SrO	0,02

De acordo com o resultado, pode-se observar a grande quantidade de sódio, presente na amostra. Isso explica o ataque do material aos cadinhos. Esse sódio é proveniente do hidróxido de sódio usado na precipitação do resíduo. Estes resultados não foram considerados confiáveis, devido à reação química provavelmente ocorrida no processo de calcinação. Assim, uma amostra do Retoter foi somente secada em estufa a 110°C por 8h, e então analisada diretamente por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados são apresentados na TAB.13.

Constituinte	%	Constituinte	%
ThO <sub>2</sub>	67,9	MgO	0,67
Na <sub>2</sub> O	18,4	$ZrO_2$	0,67
$P_2O_5$	3,4	Cl	0,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40
TiO <sub>2</sub>	1,2	$U_3O_8$	0,30
PbO	1,2	$Al_2O_3$	0,13
CaO	1,1	NiO	0,09
$SO_3$	1,0	SrO	0,04
CeO <sub>2</sub>	0,83	ZnO	0,03
SiO <sub>2</sub>	0,67		

TABELA 13 - Análise do Retoter secado a 110°C via espectrometria de fluorescência de raios-X

Os resultados obtidos nesta análise mostraram ser mais confiáveis, já que não houve qualquer reação química, apenas a água presente foi eliminada. Nota-se que a quantidade de tório é bastante elevada neste resíduo, justificando plenamente um tratamento.

#### 5.3.2 Amostragem e caracterização do Retoter TII

O Retoter proveniente do processamento da Torta II pela usina de purificação de compostos de tório do IPEN é muito mais compacto que o anterior, apresenta uma

coloração marrom avermelhada, com alguns concentrados amarelos e não apresenta a fase orgânica de TBP-Varsol. Na FIG.16 mostra-se este resíduo.



FIGURA 16 - Foto da amostra recolhida de Retoter de Torta II

Para o estudo desse material retirou-se uma quantidade de aproximadamente 5Kg de amostra da qual recolheram-se alíquotas de diversos pontos, que foram reunidas e homogeneizadas.

O teor de umidade deste material foi determinado, secando-se quantidades conhecidas, em estufa a 120°C, até peso constante. O valor médio obtido dos 3 experimentos foi de 59%.

Para a caracterização deste material, foram secados 20g de Retoter, em estufa a 110°C por 8h. A amostra assim obtida foi analisada por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados são apresentados na TAB.14.

Constituinte	%	Constituinte	%
Na <sub>2</sub> O	39,57	SO <sub>3</sub>	0,54
ThO <sub>2</sub>	28,62	$Pr_6O_{11}$	0,52
CeO <sub>2</sub>	8,95	$Gd_2O_3$	0,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,46	$Dy_2O_3$	0,30
$P_2O_5$	3,40	$ZrO_2$	0,26
$Nd_2O_3$	2,55	PbO	0,25
TiO <sub>2</sub>	1,88	MgO	0,13
Cl	1,68	$U_3O_8$	0,12
$La_2O_3$	0,94	SiO <sub>2</sub>	0,09
$Sm_2O_3$	0,86	$Al_2O_3$	0,08
$Y_2O_3$	0,77	$Tb_4O_7$	0,06
CaO	0,60		

TABELA 14 - Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X do Retoter TII secado a 110°C

Este material, embora apresente um teor menor de tório, possui praticamente todos os elementos das terras raras e em quantidade considerável, justificando também o estudo para seu tratamento.

Assim, o trabalho foi desenvolvido com ambos os resíduos, o Retoter proveniente do processamento do Sulfato de tório, por estar presente em maior quantidade no galpão de Salvaguardas e o Retoter proveniente do processamento da Torta II, devido à grande quantidade de terras raras.

Justifica-se, ainda, o trabalho com o Retoter TII, pois este possui uma semelhança muito grande com a Torta II, material estocado pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil),

cujas quantidades estão estimadas em cerca de 16.740 toneladas (dados de 2003). Assim, a proposta para o tratamento deste material pode ser estendida, com uns poucos ajustes no procedimento, para o tratamento desta Torta.

### 5.3.3 Tratamento do Retoter TII

### 5.3.3.1 Dissolução do material

Utilizaram-se amostras do material seco e úmido para se comparar o comportamento de cada um na etapa de dissolução, com o intuito de se escolher o melhor método para dissolver este resíduo.

- Resíduo Seco – Dissolveram-se 10g de Retoter TII seco com 50mL de HNO<sub>3</sub>, variando-se a concentração de ácido nítrico de 2 a 10mol.L<sup>-1</sup> Todas as dissoluções foram realizadas com agitação magnética contínua, mantendo-se a temperatura em 80°C, o tempo de dissolução em 3 horas e a relação resíduo: ácido em 1:5.

Com a dissolução com ácido nítrico até a concentração de 8 mol.L<sup>-1</sup>, a massa residual (não dissolvida) foi de aproximadamente 0,2g. Aumentando-se a concentração do ácido, a quantidade de massa residual também aumenta, chegando a dobrar (0,4g) na dissolução com ácido nítrico 10mol.L<sup>-1</sup>. Uma explicação provável está baseada no fato de o fosfato de tório ser insolúvel em ácido nítrico concentrado e como se pode observar na TAB.14, o Retoter TII apresenta uma quantidade considerável de fósforo.

A filtração ocorre melhor com a solução ainda quente. Ao se utilizar papel filtro de filtragem rápida ou média, observa-se no filtrado a presença de alguns colóides, os quais são indesejáveis, pois podem entupir as colunas cromatográficas. Assim, fez-se necessário a filtração com papel filtro de filtragem lenta.

Neste experimento, os resíduos das dissoluções com  $HNO_3$  6 e 10mol.L<sup>-1</sup> foram analisados por fluorescência de raios-x. O teor de tório nestes resíduos foi de 0,02% para o ataque com  $HNO_3$  6mol.L<sup>-1</sup> e 0,14% para a dissolução com  $HNO_3$  10mol.L<sup>-1</sup>. Não se detectaram terras raras na massa residual da dissolução com ácido 10mol.L<sup>-1</sup>, já para a dissolução com ácido 6mol.L<sup>-1</sup> o teor encontrado foi, em média, de 0,05%.

Fizeram-se experimentos nas mesmas condições, porém com adição de mais 10mL de HNO<sub>3</sub> 7mol.L<sup>-1</sup> após as 3h de digestão. O procedimento seguiu por mais 1h e 40min. Os resultados deste experimento foram semelhantes ao anterior, não justificando um maior consumo de ácido e energia elétrica.

- **Resíduo Úmido** – Realizaram-se experimentos com 10g de Retoter TII úmido com 50mL de HNO<sub>3</sub> em concentrações de 2, 4 e 6 mol.L<sup>-1</sup>. Não se tentaram concentrações maiores devido a presença do fosfato de tório, como constatado no tratamento do resíduo seco. Em todos os experimentos manteve-se a agitação magnética constante, temperatura de 80°C, tempo de 3h de lixiviação.

Para todos os experimentos, a massa residual foi em torno de 0,14g. Levando-se em conta o teor de umidade do material, em média 3,4% da massa total de Retoter TII não dissolveram. Na TAB.15 são mostrados os resultados por análise de espectrometria de fluorescência de raios-X das massas residuais de cada experimento.

TABELA 15 - Análises por espectrometria de fluorescência de raios-X das massas residuais de Retoter TII dos experimentos conduzidos variando-se a concentração de ácido nítrico na relação fixa 1:5 (resíduo úmido : volume de ácido)

Elemento			
	Th	TR	Outros
Concentração de	(%)	(%)	elementos
HNO <sub>3</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )			(%)
2	1,9	2,57	95,5
4	2,1	<0,05	97,85
6	1,9	0,95	97,15

Por meio dos resultados observa-se que a concentração de ácido nítrico para a dissolução mais efetiva do Retoter TII úmido deve ser em torno de 4mol.L<sup>-1</sup>, pois o teor de tório não dissolvido é semelhante aos demais e praticamente todas as terras raras estão dissolvidas.

A dissolução do resíduo seco mostrou ser mais atrativa, contudo, faz-se necessário avaliar o custo/benefício, pois para a secagem do resíduo antes da sua dissolução há um gasto considerável de energia.

### 5.3.3.1.1 Quantidade de tório e terras raras nos filtrados

Para o cálculo de tório e terras raras nos experimentos de lixiviação do Retoter TII úmido, como descrito acima, fizeram-se mais duas dissoluções com concentrações de ácido nítrico em 3 e 5 mol.L<sup>-1</sup>. Após a filtração dos resíduos as soluções dos filtrados foram ajustadas para pH 1,0 e o tório e as terras raras foram precipitados com ácido oxálico 15%.

Este oxalato foi filtrado, secado e calcinado a temperatura de 800 °C por 2h. A TAB.16 apresenta os resultados destes experimentos, onde se pode notar que a quantidade de tório e terras raras presentes em cada dissolução é relativamente próxima.

Concentração de HNO <sub>3</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	Óxido de Th e TR (g)
3	1,86
4	1,69
5	1,72
6	1,50

TABELA 16 - Massa de óxido de tório e terras raras obtidos da dissolução do Retoter TII úmido com ácido nítrico de diferentes concentrações, utilizando a relação 1:5

Analisou-se por espectrometria de fluorescência de raios-X o óxido obtido da dissolução do Retoter TII com ácido nítrico 4mol.L<sup>-1</sup>, já que esta concentração de ácido apresentou uma dissolução bastante eficiente. Apresenta-se o resultado na TAB.17.

Óxido	%	Óxido	%
ThO <sub>2</sub>	61,8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76
$CeO_2$	18,8	$Dy_2O_3$	0,74
$Nd_2O_3$	6,5	$Y_2O_3$	0,32
TiO2	3,7	$Er_2O_3$	0,16
$La_2O_3$	2,4	$Tb_4O_7$	0,14
$Sm_2O_3$	2,3	PbO	0,7
$Pr_6O_{11}$	1,3	$P_2O_5$	<0,05
$Gd_2O_3$	0,92	-	-

TABELA 17 - Análise do óxido de tório e terras raras, por espectrometria de fluorescência de raios-X, obtido diretamente da dissolução do Retoter TII úmido com ácido nítrico 4mol.L<sup>-1</sup>

Pela tabela pode-se constatar que as soluções do Retoter TII, além da alta concentração de tório, apresentam uma quantidade de terras raras bastante significativa a serem recuperadas.

### 5.3.3.2 Estudos de cromatografia de extração com o Retoter TII

# 5.3.3.2.1 Estudo do comportamento do Retoter TII por cromatografia de extração em função da funcionalização de TBP nas resinas Amberlite XAD16

Assim como feito para os padrões, prepararam-se três colunas cromatográficas com as resinas Amberlite<sup>®</sup> XAD-16, funcionalizadas diretamente com 20, 40 e 50 % de TBP, com cerca de 15cm de altura de leito cromatográfico. Lavaram-se as resinas previamente com água destilada. Realizaram-se as extrações do tório em duas situações, sem condicionamento e com condicionamento da coluna com ácido nítrico 7mol.L<sup>-1</sup>. As colunas condicionadas foram lavadas exaustivamente, com água destilada, até pH neutro,

antes da percolação da solução carga. Manteve-se a concentração de nitrato livre das soluções carga em 3mol.L<sup>-1</sup>, com concentração de tório de 5,94g.L<sup>-1</sup>.

O tório retido na coluna foi eluído com ácido nítrico 0,1mol.L<sup>-1</sup> e precipitado com ácido oxálico 15%. Filtrou-se o precipitado e lavou-se com ácido oxálico 3% e água destilada quente. O precipitado foi secado com lâmpada infravermelho. Este oxalato foi analisado por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Na TAB.18, apresentam-se as análises por espectrometria de fluorescência de raios-X dos elementos retidos nas colunas cromatográficas. TABELA 18 - Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos oxalatos obtidos da eluição das colunas cromatográficas com diferentes teores de funcionalização de TBP nas resinas XAD16 em duas situações: com e sem condicionamento ácido, quando percolada solução de Retoter TII

Coluna Cromatográfica	Tório	<b>Terras Raras</b>	Outras
Amberlite <sup>®</sup> XAD – 16	(%)	(%)	Impurezas
			(%)
20% de TBP			
sem condicionamento	97,1	2,32	0,58
20% de TBP			
com condicionamento	87,3	4,44	8,26
40% de TBP			
sem condicionamento	97,7	1,57	0,73
40% de TBP			
com condicionamento	95,9	3,54	0,56
50% de TBP			
sem condicionamento	97,6	1,96	0,44
50% de TBP			
com condicionamento	97,2	2,35	0,45

Nota-se que as colunas que foram condicionadas mostraram-se menos seletivas em relação ao tório, extraindo uma quantidade maior de terras raras, principalmente com retenção dos elementos cério, neodímio, samário e ítrio e algumas impurezas. As colunas não condicionadas apresentaram uma pequena retenção dos elementos cério e neodímio. Pode-se observar, também, que as colunas com funcionalização com 40 e 50% de TBP mostraram-se mais seletivas para o tório do que as com 20%.

As impurezas retidas em todas as colunas foram basicamente as mesmas, constituindo-se de pequenos teores de cálcio, fósforo e níquel.

# 5.3.3.2.2 Estudo do comportamento do Retoter TII por cromatografia de extração em função da concentração de nitrato livre na solução carga

Montaram-se colunas cromatográficas com 53mL (34,28g) de resina XAD16/TBP50%, obtendo-se um leito cromatográfico de 64cm. Antes da percolação passaram-se 100mL de água bi-destilada pela coluna.

Nestes estudos, utilizaram-se 75mL de solução de Retoter TII com concentração em tório igual a  $4,4g.L^{-1}$  e concentrações em nitrato livre de 2 a  $6mol.L^{-1}$  ajustadas com NaNO<sub>3</sub>, percolando-se assim, aproximadamente 0,325g de tório.

Fez-se a eluição do tório com  $\text{HNO}_3 0,1 \text{mol.L}^{-1}$ . O volume utilizado para a eluição foi variável para cada experimento, dependendo da necessidade. Durante a percolação e a eluição, recolheram-se alíquotas a cada 5mL, para posterior análise complexométrica.

Nas alíquotas recolhidas durante a percolação não foi possível detectar o tório por meio da titulação complexante, evidenciando que este íon estava realmente sendo extraído pelo sistema cromatográfico. Na FIG.17 mostra-se o gráfico da quantidade de tório extraído pelo sistema cromatográfico Amberlite XAD16/TBP50% em função da concentração em nitrato livre na solução carga.



FIGURA 17 - Gráfico da quantidade de tório recuperado do Retoter TII, por grama de resina Amberlite XAD16/TBP50%, em função da concentração de nitrato livre na solução carga

Observa-se que a quantidade de tório extraído pelo sistema Amberlite XAD16/TBP50% utilizando solução padrão é aproximadamente 4 (quatro) vezes maior (ver FIG. 10, pág. 57), nas mesmas condições, quando comparado à solução de Retoter TII onde, além do tório, há dezenas de outros elementos interferentes.

Na FIG.18 apresenta-se a curva de eluição do tório, onde a concentração em nitrato na solução carga foi igual a 3mol.L<sup>-1</sup>, já que nesta concentração a extração é muito boa.



FIGURA 18 - Curva de eluição do tório, na coluna XAD16/TBP50%, com concentração em nitrato igual a 3mol.L<sup>-1</sup> na solução carga de Retoter TII

Observa-se que quando a concentração em nitrato livre na solução carga é igual a  $3\text{mol.L}^{-1}$ , praticamente todo o tório é eluído da coluna com um volume de 75mL de ácido nítrico 0,1mol.L<sup>-1</sup>.

Os óxidos obtidos dos efluentes, concentrados em terras raras e os óxidos obtidos do tório eluído das colunas foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X, os resultados de cada experimento são apresentados na TAB.19.

Concentração de					
nitrato na solução carga (mol.L <sup>-1</sup> )	ThO <sub>2</sub> (%)	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Outros (óxido) (%)		
	Eflu	entes			
2	43.65	55,87	0,48		
3	9,06	90,41	0,41		
4	0,914	97,65	1,422		
5	1,34	97,97	0,653		
6	1,46	97,97	0,49		
Tório retido pela coluna e eluído					
2	98,55	1,378	0,07		
3	98,91	1,08	0,023		
4	97,41	2,49	0,078		
5	97,23	2,61	0,13		
6	96,84	2,98	0,15		

TABELA 19 - Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos oxalatos precipitados a partir das soluções do efluente e do tório eluído, de cada experimento, variando-se a concentração de nitrato livre na solução carga de Retoter TII

Os resultados mostram que para a obtenção de um concentrado de tório com um menor teor de terras raras, a concentração de nitrato na solução carga deve estar em torno de 3mol.L<sup>-1</sup>. Contudo, nessas condições o efluente apresenta uma significativa quantidade

de tório. Assim, para se obter um concentrado de terras raras, com um baixo teor de tório, a concentração de nitrato deve ser em torno de 4mol.L<sup>-1</sup>.

# 5.3.3.2.3 Estudo do comportamento da cromatografia de extração do Retoter TII das soluções carga obtidas diretamente das lixiviações

Pensando-se em realizar o menor número de etapas para o tratamento de um material radioativo, na intenção de diminuição de rejeitos radioativos, realizaram-se experimentos com as soluções diretamente obtidas das dissoluções, sem qualquer tratamento.

Estes experimentos foram realizados percolando-se em coluna contendo 50mL (~33g) de resina XAD16/TBP-50% as soluções obtidas diretamente da dissolução do Retoter TII com ácido nítrico nas concentrações 4 e 6 mol.L<sup>-1</sup>. Estas soluções foram percoladas na coluna diretamente após serem filtradas, sem nenhum ajuste de concentração de nitrato.

As dissoluções foram feitas na proporção Retoter TII : HNO<sub>3</sub> em 1:5, agitação magnética constante, temperatura de 80°C por 3h. Após a filtração, a quente, em papel de filtração lenta, o resíduo no papel filtro foi lavado com 10mL de HNO<sub>3</sub> de mesma concentração utilizado na respectiva dissolução e em seguida com 10mL água destilada quente.

Na TAB.20 apresentam-se as características das soluções que foram diretamente percoladas nas colunas cromatográficas.

[HNO3] (mol.L <sup>-1</sup> )	Volume (mL)	Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	Th (g.L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )
4	65	1,18	~8	5,2
6	66,5	1,2	~6	6,4

TABELA 20 - Características das soluções percoladas, obtidas pela dissolução de Retoter TII com  $HNO_3 4 mol.L^{-1} e 6 mol.L^{-1}$ 

O efluente, solução de lavagem e tório eluído, foram precipitadas como oxalatos, calcinadas e analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X. A TAB.21 apresenta os resultados destes óxidos.

TABELA 21 - Resultados da análise por fluorescência de raios-X dos óxidos obtidos das soluções de efluente, lavagem e eluição das colunas cromatográficas Amberlite XAD16/TPB50% utilizando soluções de Retoter TII sem nenhum ajuste antes da percolação

[HNO <sub>3</sub> ]	ThO <sub>2</sub>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
(mol.L <sup>-1</sup> ) utilizado na	(%)	(%)	
dissolução			
	Efluentes		
$4^{*1}$	1,9	2,59	
$6^{*2}$	39,1	55,42	
	Lavagem		
$4^{*1}$	18,1	80	
$6^{*2}$	36	62,36	
Tó	rio retido pela coluna e elu	ído	
4*1	98,5	_	
$6^{*2}$	97,8	1	

\*1: [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] livre na solução carga igual a 3,2mol.L<sup>-1</sup>

\*2:  $[NO_3^-]$  livre na solução carga igual a 5,4mol.L<sup>-1</sup>
Nos experimentos da solução proveniente da dissolução do Retoter TII conseguiram-se concentrados de tório livre de terras raras, com alto teor de pureza e concentrados de terras raras (efluentes) com uma quantidade menor de tório. Nestas soluções não foram adicionados NaNO<sub>3</sub> para ajustes, possivelmente indicando que esse composto pode atuar como interferente neste sistema de extração.

A partir destes experimentos pode-se definir como o melhor método, o da percolação das soluções de dissolução com 4mol.L<sup>-1</sup> (cuja concentração em nitrato é ~3,2mol.L<sup>-1</sup>) percolada diretamente no sistema XAD16/TPB50%.

# 5.3.3.2.4 Determinação do ponto de quebra da Coluna XAD16/TBP50% para o Retoter TII

Para a determinação do ponto de quebra (saturação da coluna com tório) percolaram-se volumes menores de solução carga, a fim de se obter também, concentrados de terras raras com elevada pureza em uma única etapa de extração.

As seguintes condições experimentais foram seguidas:

- Resina XAD16/TBP-50% (50mL, 33g) empacotadas em 64cm de leito cromatográfico de 1,5cm de diâmetro.
- Solução carga de Retoter TII obtido da dissolução de 10g de resíduo com 50 mL de HNO<sub>3</sub> 4mol.L<sup>-1</sup>. Com concentração de tório igual a 8g.L<sup>-1</sup> e concentração de nitrato livre igual a 3mol.L<sup>-1</sup>.
- Após a percolação, as colunas foram lavadas com volume igual ao da solução carga, de ácido nítrico 3mol.L<sup>-1</sup>.
- A eluição foi feita com 100mL de HNO<sub>3</sub> 0,1mol.L<sup>-1</sup> e depois com água bidestilada até teste negativo de tório com ácido oxálico.
- As soluções do efluente e lavagem foram juntadas em uma só, e então são passadas do meio nítrico para o meio clorídrico (evaporação da solução com

adição de HCl (concentrado), podendo dessa forma serem analisadas qualitativamente com Morin, onde o íon tório apresenta fluorescência verde em luz ultravioleta quando complexado com este composto orgânico.

Foram percolados 20, 25, 30, 35, 40 e 45mL de solução carga de Retoter TII. A fluorescência foi visível em ultravioleta com a amostra de lavagem + efluente dos experimentos onde foram percolados 40 e 45mL de solução carga.

Assim, para se obter concentrados de terras raras isentos de tório, em uma coluna com 50mL de resina Amberlite XAD16/TBP50% deve-se percolar até 35mL de Retoter TII com concentração em tório igual a 8g.L<sup>-1</sup> e em nitrato livre igual a 3mol.L<sup>-1</sup>

#### 5.3.3.3 Estudos de cromatografia de troca iônica com o Retoter TII

Fizeram-se estudos do comportamento das soluções de dissolução do Retoter TII por troca iônica com o intuito de se comparar os sistemas cromatográficos e encontrar o melhor método para o tratamento do Retoter.

# 5.3.3.3.1 Estudo por cromatografia de troca iônica do comportamento do Retoter TII das soluções obtidas diretamente das dissoluções

Para estes estudos, em cada experimento foi feita a dissolução do resíduo com  $HNO_3$  de diferentes concentrações. A razão da dissolução foi de 1:5, a qual se mostrou mais atrativa quando realizado o estudo de dissolução. As concentrações de ácido nítrico utilizadas foram 3, 4, 5 e 6mol.L<sup>-1</sup> resultando em soluções com concentração em nitrato livre de aproximadamente 2, 3, 4 e 5 mol.L<sup>-1</sup>.

Em cada experimento foram percolados 70mL de solução carga. Após a percolação foi realizada uma lavagem com 50mL de ácido nítrico, da mesma concentração em nitrato da solução utilizada na dissolução. A eluição foi realizada com 150mL de água bi-destilada e em seguida com HNO<sub>3</sub> 0,1mol.L<sup>-1</sup> até teste negativo com ácido oxálico.

A solução de lavagem foi reunida ao efluente e então foi realizado o procedimento de precipitação com ácido oxálico 15% e em seguida calcinação do precipitado a 800°C. O tório eluído da coluna cromatográfica também foi precipitado com ácido oxálico 15% e calcinado em mufla a 800°C.

Os óxidos foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados dos óxidos de tório são apresentados na TAB.22, e dos óxidos concentrados em terras raras são apresentados na TAB.23.

TABELA 22 - Resultados da análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos de tório obtidos por cromatografia de troca iônica com a resina DOWEX 1-X8, variando a concentração de nitrato livre na solução carga de Retoter TII

	Óxido	ThO <sub>2</sub>	$TR_2O_3$	Outros
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] livre		(%)	(%)	(%)
na solução car	ga			
(mol.L <sup>-1</sup> )				
2	、	73,6	26,12	0,28
3		60,4	37,82	1,78
4		75,9	23,86	0,24
5		82,5	17,3	0,2

TABELA 23 - Resultados da análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos de terras raras (efluente + lavagem) obtidos por cromatografia de troca iônica com a resina DOWEX 1-X8, variando a concentração de nitrato livre na solução carga de Retoter TII

	Óxido	ThO <sub>2</sub>	$TR_2O_3$	Outros
		(%)	(%)	(%)
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] livre	\ \			
na solução carg	ga			
(mol.L <sup>-1</sup> )				
2		53,9	37,67	8,43
3		63,7	34,51	1,79
4		56,5	36,74	6,76
5		54,3	38,58	7,12

De acordo com os pesos dos óxidos obtidos e de suas porcentagens em elementos é mostrado na FIG.19 o gráfico com a capacidade do sistema cromatográfico de troca iônica utilizando a resina aniônica forte DOWEX-1X8 para o Retoter TII, em função da concentração de nitrato livre na solução carga.



FIGURA 19 - Gráfico com as capacidades das resinas aniônicas DOWEX-1X8 para as soluções de Retoter TII, variando a concentração de nitrato livre na solução carga

Analisando os resultados, pode-se afirmar que o processo de troca iônica estudado, no que diz respeito à obtenção de concentrados de tório com elevado grau de pureza, para o Retoter TII, não se mostrou atrativo, evidenciando que para um resíduo onde se tenha uma quantidade considerável dos elementos das terras raras, estes são também trocados pelo sistema, diminuindo a troca do íon tório. Isto faz com que o concentrado obtido da eluição tenha um rendimento baixo em tório além da alta contaminação dos elementos das terras raras.

Comparando-se a quantidade de tório recuperado por grama de resina, nas mesmas condições, como por exemplo, com concentração em nitrato livre na solução carga de Retoter TII igual a 3mol.L<sup>-1</sup>, o sistema de troca iônica recuperou aproximadamente 5,5mg de tório por grama de resina a menos, comparado com o sistema de extração Amberlite XAD16/TBP50%. Assim, para a obtenção de concentrados de tório e terras raras mais puros, o sistema de troca iônica mostrou-se menos atrativo para o tratamento deste resíduo.

## 5.3.3.2 Determinação do ponto de quebra da coluna de troca iônica para o Retoter TII

Nos experimentos com troca iônica, a fim de se obter concentrados de tório com pureza nuclear, além de concentrados de terras raras isentos de tório em um único ciclo de troca, foram percolados volumes menores de solução carga. Dessa forma determinou-se o ponto de quebra da coluna.

As seguintes condições experimentais foram seguidas:

- Coluna com 50mL (33,05g) de resina DOWEX-1X8 condicionada com NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, empacotada em coluna de vidro com 48cm de altura e 1,5cm de diâmetro.
- Solução carga de Retoter TII obtido da dissolução de 10g de resíduo com 50 mL de HNO<sub>3</sub> 4mol.L<sup>-1</sup>. Com concentração de tório igual a 8g.L<sup>-1</sup> e concentração de nitrato livre igual a 3,2mol.L<sup>-1</sup>.
- Após a percolação, a coluna foi lavada com volume igual ao da solução carga, de ácido nítrico 3mol.L<sup>-1</sup>.
- A eluição foi feita com 100mL de água bi-destilada e após com HNO<sub>3</sub>
  0,1mol.L<sup>-1</sup> até o teste de tório com ácido oxálico ser negativo.
- As soluções do efluente e lavagem são reunidas em uma só, e então são passadas do meio nítrico para o meio clorídrico (evaporação da solução com adição de HCl (concentrado), podendo dessa forma serem analisadas qualitativamente com Morina, onde o íon tório apresenta fluorescência verde em luz ultravioleta quando complexado com este composto orgânico.

Para o Retoter TII, foram percolados 5, 10 e 15mL de solução carga. A fluorescência com Morina foi visível somente na amostra onde foram percolados 15mL de solução.

Assim, para se obter concentrados de terras raras isentos de tório e concentrados de tório com elevado grau de pureza em uma coluna com 50mL (33,05g) de resina aniônica forte DOWEX 1-X8 deve-se percolar 10mL de Retoter TII com concentração em tório igual a 8g.L<sup>-1</sup> e em nitrato livre igual a 3mol.L<sup>-1</sup>, valor bem inferior ao obtido no sistema XAD/TBP50%.

#### 5.3.4 Tratamento do Retoter ST

#### 5.3.4.1 Dissolução do material

Nas relações massa de Retoter : volume de ácido nítrico, foram estudadas as seguintes proporções:

- 1:1 – 15g de Retoter com 15mL de ácido nítrico, variando a concentração de 4 a 6mol.L<sup>-1</sup>. O tempo de dissolução foi de 40 minutos, sob agitação magnética, para todos os experimentos, que foram conduzidos 80°C. Nestes experimentos observou-se que a massa residual foi bastante grande e as condições de filtrabilidade foram muito ruins, chegando a demorar em média 30 horas. Também foi observado que com a concentração mais elevada de ácido, a solução resultante do filtrado ia ficando cada vez mais clara. Na TAB.24 são mostrados as massas residuais de cada experimento.

TABELA 24 - Massas residuais da dissolução do Retoter ST, com relação massa - v	olume
1:1, sob agitação de 40 minutos e 80°C	

[HNO <sub>3</sub> ] utilizado na dissolução	Massa residual	
$(mol.L^{-1})$	(g)	
4	1,739	
5	1,099	
6	0,943	

- 1:2 – 10g de Retoter com 20mL de ácido nítrico, variando a concentração de 4 a 9mol.L<sup>-1</sup>. O tempo de dissolução foi de 3 horas sob agitação magnética constante e aquecimento de 80°C. Nestes experimentos, a massa residual foi consideravelmente menor, como mostrado na TAB.25. Contudo, as condições de filtrabilidade continuaram ruins, demorando em média 24 horas para a filtração completa dos 20mL.

[HNO <sub>3</sub> ] utilizado na dissolução	Massa residual	
(mol.L <sup>-1</sup> )	<b>(g)</b>	
4	0,271	
5	0,416	
6	0,315	
7	0,275	
8	0,289	
9	0,264	

TABELA 25 - Massas residuais da dissolução de 10g do Retoter ST com 20mL de ácido nítrico de diferentes concentrações, sob agitação contínua e temperatura de 60°C, por 3h

- 1:3 e 1:4 – Como o tempo de filtração ainda continuava muito grande, foram conduzidos experimentos com um volume maior de ácido nítrico, 30 e 40mL 7mol.L-1, mantendo a massa de Retoter ST fixa em 10g, sob agitação magnética constante por um período de 3 horas e aquecimento de 80°C. Em ambos os experimentos, a massa residual foi em média 0,5g. O tempo de filtração diminuiu consideravelmente, para os dois experimentos, sendo as soluções filtradas em cerca de 3 horas. A massa residual do experimento conduzido com 40mL de ácido foi analisada por espectrometria de fluorescência de raios-x. Encontrou-se um teor de tório não dissolvido de 12%, e de urânio em 0,12%. O restante foram os elementos mais comuns encontrados como impurezas, como P, Zr, Nb, Ti, Si, Fe, Ca, S, Pb, Ni, Mg e Al. Elementos das terras raras não foram detectados nessa massa residual.

- 1:5 – Com o tempo de filtração já melhor, ainda restava uma quantidade considerável de tório não dissolvido. Assim foram conduzidos experimentos com uma quantidade maior de ácido nítrico (50mL) variando-se a concentração em 2, 4 e 6mol.L<sup>-1</sup> e mantendo-se fixa a massa de Retoter ST em 10g. Todas as dissoluções foram realizadas

com agitação magnética contínua, mantendo-se a temperatura em 80°C e o tempo de dissolução em 3 horas.

Após filtração de aproximadamente uma hora e meia, a massa residual foi em torno de 0,2g para todos os experimentos. Tomando-se como base o peso do Retoter ST úmido, pode-se considerar que 5% da massa total, em média, não dissolvem. Na TAB.26 são mostrados os resultados obtidos por análise de espectrometria de fluorescência de raios-X das massas residuais.

TABELA 26 - Análises por espectrometria de fluorescência de raios-X das massas residuais de Retoter ST dos experimentos conduzidos variando a concentração de ácido nítrico, na proporção 1:5

Elemento				
	Th	TR	U	Outros
Concentração de	(%)	(%)	(%)	(%)
HNO <sub>3</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )				
2	64,9	1,7	0,3	33
4	33,1	-	0,2	66,6
6	12,4	-	-	87,6

A filtração após a dissolução deve ser feita com a solução ainda quente, pois há a formação de colóides devido à grande quantidade de sílica presente. Foi estudada a filtração a vácuo, assim como a adição de floculantes sem que a filtração fosse melhorada.

- **Resíduo Seco** – Foram estudadas dissoluções do resíduo seco como para o anterior. Mesmo com temperaturas de 110°C, na mesma proporção 1:5, observou-se que o tempo de dissolução ultrapassava 8 horas, sendo a massa residual média em torno de 1,3g. Assim, não é conveniente eliminar a umidade presente no Retoter ST antes da sua dissolução.

#### 5.3.4.1.1 Quantidade de tório e terras raras obtidos nas dissoluções

Foram realizadas dissoluções com ácido nítrico de diferentes concentrações mantendo fixa a relação 1:5. Após a filtração as soluções foram ajustadas para pH 1,0 e o tório e as terras raras presentes na solução foram precipitadas com ácido oxálico 15%.

Este oxalato foi filtrado e calcinado a 800 °C por 2h. A TAB.27 apresenta os resultados obtidos destes experimentos, onde se observa que os pesos dos óxidos obtidos de cada dissolução são muito próximos.

TABELA 27 - Massa de óxido de tório e terras raras obtidos da dissolução do Retoter ST úmido com ácido nítrico de diferentes concentrações, utilizando a relação 1:5

Concentração de HNO <sub>3</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	Óxido de Th e TR (g)
3	1,571
4	1,525
5	1,523
6	1,538

O óxido obtido pela calcinação do oxalato precipitado da solução onde o Retoter ST foi dissolvido com ácido nítrico 4mol.L<sup>-1</sup> foi analisado por espectrometria de fluorescência de raios-X e o resultado é mostrado na TAB.28.

TABELA 28 - Resultado da análise por espectrometria de fluorescência de raios-X do óxido de tório e terras raras obtido diretamente da solução da dissolução do Retoter ST úmido com ácido nítrico 4mol.L<sup>-1</sup> na proporção 1:5

Óxido	%	Óxido	%
ThO <sub>2</sub>	95,1	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66
PbO	1,7	Na <sub>2</sub> O	0,08
CeO <sub>2</sub>	1,3	$ZrO_2$	<0,05
$TiO_2$	1,1	SrO	<0,05

Observa-se que a quantidade de tório é bastante alta em relação aos elementos das terras raras.

#### 5.3.4.2 Estudo da cromatografia de extração com o Retoter ST

# 5.3.4.2.1 Estudo do comportamento do Retoter ST por cromatografia de extração das soluções obtidas diretamente das dissoluções

Percolaram-se diretamente na coluna cromatográfica as soluções obtidas da dissolução do Retoter ST com diferentes concentrações de ácido nítrico. Todos os experimentos foram realizados em coluna cromatográfica com 50mL (~33g) de resina XAD16/TBP50%.

As dissoluções foram feitas com concentrações em ácido nítrico iguais a 4 e 6mol.L<sup>-1</sup>, na proporção Retoter ST : HNO<sub>3</sub> em 1:5, agitação magnética constante, temperatura de 80°C por 3h. Após a filtração, a quente, o resíduo no papel filtro foi lavado com 10mL de HNO<sub>3</sub> de mesma concentração utilizado na respectiva dissolução e em seguida com água destilada quente.

As soluções das dissoluções com  $HNO_3$  4 e 6mol.L<sup>-1</sup>, foram percoladas na coluna diretamente após serem filtradas, sem nenhum ajuste de concentração de nitrato. Na TAB.29 são apresentados os dados das soluções obtidas das dissoluções com  $HNO_3$  4 e 6mol.L<sup>-1</sup>, as quais foram diretamente percoladas na coluna cromatográfica.

[HNO <sub>3</sub> ] na dissolução (mol.L <sup>-1</sup> )	V (mL)	Densidade (g.L <sup>-1</sup> )	[Th ] (g.L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )
4	81	1,11	~12	3,6
6	82	1,17	~13,5	5,6

TABELA 29 - Características das soluções obtidas pela dissolução de Retoter ST com  $HNO_3 4 e 6mol.L^{-1}$  na proporção 1:5

Em ambos os experimentos, as soluções foram percoladas, e em seguida lavaram-se as colunas com ácido nítrico com a mesma concentração utilizada na dissolução do material. Depois eluíu-se com  $HNO_3$  0,1mol.L<sup>-1</sup> e em seguida com água bi-destilada, até teste negativo com ácido oxálico.

Os efluentes, soluções de lavagem e as soluções de tório eluídas das colunas, foram precipitadas com excesso de ácido oxálico e filtradas. Os precipitados foram calcinados a 900°C e então analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados são mostrados na TAB.30.

[HNO <sub>3</sub> ]		
(mol.L <sup>-1</sup> ) utilizado na	ThO <sub>2</sub>	$TR_2O_3$
dissolução	(%)	(%)
	Efluentes	
$4^{*1}$	91,7	4,91
$6^{*2}$	79,6	17,56
	Ţ	
	Lavagem	
$4^{*1}$	94,8	2,31
$6^{*2}$	94,6	2,82
Tóri	o retido pela coluna e eluído	0
$4^{*1}$	98,4	*N.D.
$6^{*2}$	08.2	*N D

TABELA 30 - Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos obtidos das soluções de efluente, lavagem e eluição das colunas cromatográficas, utilizando o Retoter ST como solução carga nas colunas de extração Amberlite XAD16/TBP-50%

\*N.D. = Não Detectado

\*1:  $[NO_3^-]$  livre igual a 3,6mol.L<sup>-1</sup>

\*2:  $[NO_3^-]$  livre igual a 3,6mol.L<sup>-1</sup>

Os pesos dos óxidos obtidos da solução eluída, mostram a quantidade de tório recuperado por grama de resina no sistema de extração Amberlite XAD16/TBP50%, em função da concentração de nitrato livre na solução carga. Estes resultados são mostrados no gráfico da FIG.20.



FIGURA 20 - Capacidade de recuperação de tório a partir do Retoter ST pelo sistema cromatográfico Amberlite XAD16/TBP50%, em função da concentração em nitrato livre na solução carga

A relação miligramas de tório por grama de resina Amberlite XAD16/TBP50%, com ambas as soluções de Retoter (Retoter TII e Retoter ST) nas mesmas condições, foi muito semelhante. Nota-se apenas um pequeno aumento na recuperação do tório para o Retoter ST, devido a menor quantidade de terras raras.

Conseguiu-se, por este método obter concentrados de tório com elevada pureza e livre dos elementos das terras raras, em uma única etapa de extração. Devido ao alto teor de tório na solução carga, faz-se necessário percolar um volume menor de solução carga (quantidade menor de tório) para a obtenção de concentrados de terras raras isentos de tório.

# 5.3.4.2.2 Determinação do ponto de quebra da coluna XAD16/TBP50% para o Retoter ST

De acordo com os resultados obtidos no item anterior (5.3.4.2.1), foi possível obter concentrados de tório com elevado grau de pureza, contudo, concentrados de terras raras isentos de tório não foram obtidos.

Nestes experimentos foram então percolados volumes menores de solução carga e determinados os pontos de quebra das colunas (saturação da coluna com tório), a fim de se obter concentrados de terras raras com elevada pureza em uma única etapa de extração.

As seguintes condições experimentais foram seguidas:

- Resina XAD16/TBP-50% (50mL, 33g) empacotadas em 64cm de leito cromatográfico de 1,5cm de diâmetro.
- Solução carga de Retoter ST obtida pela dissolução de 10g de resíduo com HNO<sub>3</sub> 4mol.L<sup>-1</sup>, com concentração de tório igual a 12g.L<sup>-1</sup> e de nitrato livre igual a 3mol.L<sup>-1</sup>.
- Após a percolação, as colunas foram lavadas com volume igual ao da solução carga, de ácido nítrico 3mol.L<sup>-1</sup>.
- A eluição foi feita com 100mL de HNO<sub>3</sub> 0,1mol.L<sup>-1</sup> e depois com água bidestilada até teste negativo de tório com ácido oxálico.
- As soluções do efluente e lavagem são reunidas, e então são passadas do meio nítrico para o meio clorídrico (evaporação da solução com adição de HCl (concentrado), podendo dessa forma serem analisadas qualitativamente com Morina.

Para o Retoter ST, foram percolados 25, 30 e 35mL de solução carga. A fluorescência com Morina foi visível nas amostras onde foram percolados 30 e 35mL de solução.

Assim, para se garantir concentrados de terras raras isentos de tório e também concentrados de tório com elevado grau de pureza em uma coluna com 50mL de resina XAD16/TBP50% deve-se percolar, no máximo, 25mL de Retoter ST com concentração de tório igual a 12g.L<sup>-1</sup> e em nitrato livre igual a 3mol.L<sup>-1</sup>.

#### 5.3.4.3 Cromatografia de troca iônica para o tratamento do Retoter ST

## 5.3.4.3.1 Estudo por cromatografia de troca iônica do comportamento do Retoter ST das soluções obtidas diretamente das dissoluções

Para este estudo, em cada experimento foi feita a dissolução do Retoter ST com  $HNO_3$  de diferentes concentrações. A razão da dissolução foi de 1:5, a qual se mostrou mais atrativa quando realizado o estudo de dissolução. As concentrações de ácido nítrico utilizadas foram 3, 4, 5 e 6mol.L<sup>-1</sup> resultado em soluções com concentração em nitrato livre de aproximadamente 2, 3, 4 e 5mol.L<sup>-1</sup>.

Em cada experimento foram percolados 70mL de solução carga. Após a percolação foi realizada uma lavagem, com 50mL de ácido nítrico da mesma concentração em nitrato da solução utilizada na dissolução. A eluição foi realizada com 150mL de água bi-destilada e em seguida com HNO<sub>3</sub> 0,1mol.L<sup>-1</sup> até negativo com teste de ácido oxálico.

A solução de lavagem foi reunida ao efluente, e então foi realizado o procedimento de precipitação com ácido oxálico 15% e em seguida calcinação do precipitado a 800°C. O tório eluído da coluna cromatográfica também foi precipitado com ácido oxálico 15% e depois calcinado em mufla a 800°C.

Os óxidos foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados para os óxidos de tório são apresentados na TAB.31, e para os óxidos concentrados em terras raras são apresentados na TAB.32.

TABELA 31 - Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos de tório obtidos por cromatografia de troca iônica, variando a concentração em nitrato livre na solução carga de Retoter ST

Ó	Óxido	ThO <sub>2</sub>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] livre		(%)	(%)	(%)
na solução carga				
(mol.L <sup>-1</sup> )				
2	``````````````````````````````````````	98,8	N.D.*	1,2
3		97,6	1,2	1,2
4		97,9	0,98	1,1
5		99,5	N.D.*	0,5

\* N.D.: não detectado

TABELA 32 - Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dos óxidos de terras raras obtidos por cromatografia de troca iônica, variando-se a concentração em nitrato livre na solução carga de Retoter ST

	Óxido	ThO <sub>2</sub>	$TR_2O_3$	Outros
		(%)	(%)	(%)
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] livre	X			
na solução carg	ga			
(mol.L <sup>-1</sup> )				
2		95,8	2,32	1,88
3		95,7	2,72	1,58
4		91,3	5,96	2,74
5		94,9	3,38	1,72

Para este resíduo, que possui uma quantidade muito elevada de tório e baixo teor de terras raras, a obtenção de concentrados de tório livre de terras raras mostrou-se também bastante eficiente pelo sistema de troca iônica utilizando a resina aniônica forte DOWEX 1-X8. Quando se compara com os resultados do mesmo sistema para soluções de Retoter TII, o qual possui uma maior quantidade de elementos lantanídicos, nota-se que a pureza do concentrado de tório diminui, evidenciando a troca dos elementos lantanídicos por este sistema.

De acordo com os pesos dos óxidos obtidos dos eluídos e de suas porcentagens em elementos são apresentadas no gráfico da FIG.21, as capacidades de troca do tório no sistema cromatográfico de troca iônica utilizando a resina aniônica forte DOWEX-1X8, para o Retoter ST, em função da concentração em nitrato livre nas soluções cargas.



FIGURA 21 - Gráfico com a capacidade de recuperação de tório pela resina DOWEX 1-X8, a partir de soluções de Retoter ST em função da concentração de nitrato livre na solução carga

Analisando os resultados, pode-se afirmar que o processo de troca iônica estudado, no que diz respeito à obtenção de concentrados de tório com elevado grau de pureza é bastante eficiente para o Retoter ST, o qual possui um menor teor de elementos das terras raras. A recuperação de tório neste resíduo é praticamente o dobro quando comparado com o mesmo sistema para a recuperação do tório a partir de soluções de Retoter TII.

### 5.3.4.3.2 Determinação do ponto de quebra da coluna de troca iônica para o Retoter ST

Nestes experimentos a fim de se obter além de concentrados de tório com alta pureza e também concentrados de terras raras livres de tório em um único ciclo de troca, percolaram-se volumes menores de solução carga para a determinação o ponto de quebra da coluna.

As seguintes condições experimentais foram seguidas:

- Coluna com 50mL (33,05g) de resina DOWEX-1X8 condicionada ao meio NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, empacotada em coluna de vidro com 48cm de altura e 1,5cm de diâmetro
- Solução carga de Retoter ST obtida da dissolução de 10g de resíduo com HNO<sub>3</sub> 4mol.L<sup>-1</sup>, com concentração de tório igual a 12g.L<sup>-1</sup> e de nitrato livre igual a 3mol.L<sup>-1</sup>.
- Após a percolação, a coluna foi lavada com volume igual ao da solução carga, de ácido nítrico 3mol.L<sup>-1</sup>.
- A eluição foi feita com 100mL de água bi-destilada e após com HNO<sub>3</sub>
  0,1mol.L<sup>-1</sup> até o teste de tório com ácido oxálico ser negativo.
- As soluções do efluente e lavagem são juntadas em uma só, e então são passadas do meio nítrico para o meio clorídrico (evaporação da solução com adição de HCl (concentrado), podendo dessa forma serem analisadas qualitativamente com Morina.

Para o Retoter ST, foram percolados 5, 10 e 15mL de solução carga. A fluorescência com Morina foi visível nas amostras onde foram percolados 10 e 15mL.

Assim, para se obter concentrados de terras raras isentos de tório e também concentrados de tório com elevado grau de pureza em uma coluna com 50mL de resina

aniônica forte DOWEX 1-X8 deve-se percolar 5mL de Retoter ST com concentração em tório igual a  $12g.L^{-1}$  e em nitrato livre igual a  $3mol.L^{-1}$ .

De acordo com os estudos, recomenda-se que para o Retoter TII o tratamento seja realizado por cromatografia de extração com o sistema Amberlite XAD16/TBP50%. Já para o Retoter ST, ambos os sistemas mostraram-se eficientes, devendo-se apenas avaliar o custo/benefício entre ambos os sistemas, para se recomendar o tratamento.

# 5.4 Estudos preliminares da utilização das terras raras como catalisadores na reforma a vapor do etanol

#### **5.4.1 Preparo dos catalisadores**

Foram obtidas soluções concentradas em terras raras e isentas em tório, pelo sistema cromatográfico Amberlite XAD16/TBP50%, de ambos os resíduos – Retoter TII e Retoter ST, através dos procedimentos descritos nos itens anteriores.

Foram realizadas análises, por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), devido à sua sensibilidade, destas soluções para confirmar a isenção do tório e estimar as terras raras. Em ambas as soluções o íon tório não foi detectado e as terras raras encontradas são apresentadas na TAB.33.

Retoter TII		Retoter ST	
Elemento	%	Elemento	%
Ce	57	Sm	41,89
Nd	23,04	Gd	18,60
Sm	8,73	Ce	15,71
Gd	4,83	Pr	15,27
Y	3,58	La	5,93
La	0,93	Er	1,38
Pr	0,61	Yb	1,22
Yb	0,56		
Но	0,28		
Eu	0,25		
Er	0,15		
Tm	0,04		

TABELA 33 - Teores das terras raras obtidos pela análise via ICP-OES das soluções efluentes (concentradas em terras raras) das colunas cromatográficas de extração dos resíduos Retoter TII e Retoter ST

Estas soluções tiveram seu pH ajustado para 1,0 e em seguida os elementos das terras raras foram precipitados com excesso de ácido oxálico 15%. As soluções foram aquecidas e depois de resfriadas, permaneceram em banho de gelo para melhor formação dos cristais. Os oxalatos foram separados em papel filtro quantitativos de filtragem lenta e calcinados a 650°C, com subida de temperatura lenta, em patamares de 50°C.

Foram obtidos 1,35g de óxidos de terras raras do Retoter ST e 4,79g do Retoter TII.

#### 5.4.2 Desempenho dos catalisadores de terras raras na reforma a vapor do etanol

Antes da reação de reforma, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de hidrogênio puro ( $30mL.min^{-1}$ ) a 750°C por uma hora e depois purgado com N<sub>2</sub> na mesma temperatura por 30 minutos. A reação de reforma do etanol foi realizada a 500°C, com uma razão água/etanol igual a 3 e a concentração de etanol igual a 5%.

Na FIG.22 são apresentados os gráficos com as conversões do etanol e distribuições dos produtos na reação de reforma a vapor do etanol utilizando os óxidos de terras raras recuperados do Retoter ST e do Retoter TII, como catalisadores.

A conversão de etanol no concentrado de terras raras do Retoter ST começou em 40% e sofreu uma desativação durante o período de 6 horas. A seletividade inicial para o hidrogênio ficou em 50% e após seis horas caiu para 40%. Eteno foi o principal produto formado (40%), sendo observada também a presença de acetona (5%) e acetaldeído (11%). Não foi detectada a presença de CO.

Um catalisador ótimo apresenta uma taxa de conversão de etanol e hidrogênio produzido muito maior e a formação dos subprodutos abaixo de 10%.



FIGURA 22: Conversão do etanol e distribuição dos produtos na reação de reforma a vapor do etanol utilizando os óxidos de terras raras recuperados do (a) Retoter ST e (b) Retoter TII como catalisadores

O desempenho do óxido de terras raras recuperadas do Retoter TII também apresentou uma boa conversão inicial de etanol (37%), e depois sofreu uma significativa desativação, terminando com a conversão em torno de 12%. Além do hidrogênio, o catalisador também apresentou a formação de uma série de subprodutos indesejáveis como acetaldeído (31%), acetona (4%) e eteno (10%). A queda da conversão do etanol foi acompanhada por um aumento da seletividade para acetaldeído (de 14 para 32%) e uma ligeira diminuição da seletividade para acetona (de 10 para 5%). A seletividade para H<sub>2</sub> também caiu ao longo da reação de 54 para 42%.

Sabe-se que o desempenho de catalisadores está muito associado ao modo em que se preparam os mesmos. Neste trabalho, os concentrados de terras raras recuperados, foram apenas precipitados e calcinados, com o aquecimento direto, sem rampa. Mesmo estes resultados sendo preliminares, os materiais mostram um rendimento significativo de hidrogênio, justificando a continuidade dos estudos na forma de preparo destes materiais como catalisadores. Para tanto poderá também se explorar a separação entre os grupos lantanídicos leves e pesados, assim como estudá-los utilizando-os na forma de microesferas. Também, estes materiais podem ser estudados como suportes de anôdos em células a combustível de óxido sólido (SOFC).

### **6 CONCLUSÕES**

Os materiais cromatográficos Amberlite XAD16 foram funcionalizados com exito pelos agentes extratores TBP e DEHPA. Ambos os métodos de preparo - direto e em meio álcool etílico mostraram-se satisfatórios, contudo, contactando-se em meio álcool etílico a adsorção é quantitativamente mais eficiente.

O Retoter é um resíduo de difícil dissolução. Para ambos os resíduos estudados, Retoter TII e Retoter ST, as dissoluções devem ser efetuadas com ácido nítrico 4mol.L<sup>-1</sup>, na proporção 1:5 (10g de Retoter com 50mL de ácido), com aquecimento de 80°C e agitação constante por 3 horas. Nestas condições há uma boa dissolução dos resíduos e a filtração é também facilitada. Estas filtrações devem ser feitas com as soluções ainda quentes e em papel filtro de filtragem lenta, já que há a formação de colóides durante a dissolução dos materiais.

As melhores condições encontradas para a cromatografia de extração na recuperação de tório foram: teor de TBP adsorvido na resina Amberlite XAD16 igual a 50%; o procedimento de condicionamento ácido deve ser eliminado; a concentração em nitrato livre da solução carga deve ficar em torno de 3mol.L<sup>-1</sup>. Essas condições foram as mais favoráveis, tanto para as soluções padrão de tório como para as soluções de Retoter (ambos).

A cromatografia de extração, utilizando as resinas poliméricas Amberlite XAD16 recobertas com TBP mostrou-se um método extremamente eficiente para a recuperação de tório, chegando a um valor de 59 miligramas de tório recuperado por grama de resina funcionalizada, utilizando solução padrão de tório com concentração em nitrato livre igual a 3mol.L<sup>-1</sup>.

Nas mesmas condições, a resina aniônica forte DOWEX 1-X8 recuperou em torno de 9 miligramas de tório por grama de resina.

A resina DOWEX 1-X8 deve ser condicionada para o meio  $NO_3^-$  com ácido nítrico antes de se percolarem as soluções de tório, uma vez que originalmente ela se encontra no meio Cl<sup>-</sup>. Observou-se que com o aumento da concentração em nitrato livre na solução carga, a recuperação do tório tende a aumentar.

As resinas Amberlite XAD16 funcionalizadas com DEHPA para o fracionamento em grupo dos elementos das terras raras, mostrou-se menos eficiente quando comparados a outros métodos já estudados no IPEN para o mesmo propósito. Observou-se que o comportamento das terras raras, em extração líquido-líquido com o DEHPA é bastante diferente do que quando este mesmo agente extrator encontra-se adsorvido em suporte polimérico.

Para o tratamento do Retoter TII, observou-se que a cromatografia de extração utilizando as resinas XAD16/TBP 50% mostrou-se mais eficiente, recuperando em torno de 12 miligramas de tório por grama de resina. O tório nesse sistema foi recuperado com pureza superior a 98% em um único ciclo de extração. Concentrados de terras raras isentos de tório também são obtidos em um único ciclo. O volume de solução tratada em um único ciclo é muito superior quando comparado com o processo de troca iônica.

A cromatografia de troca iônica para este resíduo, utilizando solução carga com concentração em nitrato livre também igual a 3mol.L<sup>-1</sup>, recuperou em média 9 miligramas de tório por grama de resina. Em um único ciclo a pureza do concentrado de tório obtido não ultrapassou 85%. Observou-se que as impurezas presentes nestes concentrados de tório eram praticamente só elementos lantanídicos e não os demais elementos, denominados como impurezas, que estão presentes no resíduo. Assim, tem-se que as terras raras são também trocadas pela resina.

Portanto, para o RetoterTII o tratamento sugerido é que a dissolução seja realizada com ácido nítrico de concentração igual a 4mol.L<sup>-1</sup>, nas condições acima descritas, gerando um filtrado com concentração em nitrato livre em torno de 3,2mol.L<sup>-1</sup>, o qual é ideal para se percolar no sistema cromatográfico mais indicado, o de extração com as resinas Amberlite XAD16/TBP50%.

Para o Retoter ST, que contém uma menor quantidade dos elementos das terras raras em sua composição, a cromatografia de troca iônica recuperou cerca de 15 miligramas de tório por grama de resina, utilizando a solução carga com concentração em nitrato livre igual a 3mol.L<sup>-1</sup>, obtida diretamente da dissolução com ácido nítrico 4mol.L<sup>-1</sup>. Pureza superior a 95% foi obtida nos concentrados de tório em um único ciclo.

A cromatografia de extração com resinas Amberlite XAD16/TBP50% para o Retoter ST recuperou cerca de 13 miligramas de tório por grama de resina, nas mesmas condições experimentais, e os concentrados de tório foram obtidos com pureza superior a 98%. Concentrados de terras raras também são recuperados isentos de tório em um único ciclo de extração. Novamente neste sistema o volume de solução tratada por ciclo é relativamente maior comparando-se com o sistema de troca iônica.

Portanto, ambos os sistemas foram igualmente eficientes para este resíduo, podendo ser adotado aquele que, em um estudo econômico, se apresentar mais viável.

Os óxidos concentrados de terras raras recuperados, os quais foram testados como catalisadores, apresentaram uma taxa de conversão do etanol em torno de 50%. A produção de hidrogênio também ficou entre 40 e 50%. A formação de subprodutos indesejáveis foi relativamente alta.

Faz-se necessário um estudo mais aprofundado da forma de preparo destes catalisadores, pois sabe-se que a metodologia de preparo é de suma importância no que diz respeito ao seu desempenho. Contudo os testes preliminares demonstraram que estes concentrados são materiais promissores para a catálise da reação de reforma a vapor do etanol.

APÊNDICE A - Principais Compostos de Tório e Suas Propriedades<sup>12</sup>

#### Acetilacetonato de Tório – Th[OC(CH<sub>3</sub>):CHCOCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>

Pó cristalino; fracamente solúvel em água; resistente à hidrólise; um composto quelante não ionizável.

#### Carbeto de Tório – ThC<sub>2</sub>

Sólido amarelo; decompõe-se em água; densidade 9,96g/cm<sup>3</sup> (18°C); ponto de fusão 2630-2680°C; ponto de ebulição 5000°C. É utilizado como combustível nuclear.

### Cloreto de Tório – ThCl<sub>4</sub>

Cristais em forma de agulha, lustrosos, brancos ou incolores (quando amarelados possuem contaminação por ferro); higroscópicos; parcialmente voláteis; solúveis em etanol e água; densidade 4,59g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 820°C; ponto de ebulição 928°C (sofre decomposição). É utilizado em lâmpadas incandescentes.

### Óxido de Tório – ThO<sub>2</sub>

Pó branco pesado; densidade 9,7g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 3300°C (maior de todos os óxidos); ponto de ebulição 4400°C; dureza 6.5 Mohs; muito refratário; solúvel em ácido sulfúrico e insolúvel em água. Principais usos: cerâmicas de alta temperatura, mantas de gás, combustível nuclear, pulverização de chamas, medicina, vidros ópticos sem sílica, catalisador, filamentos de tungstênio torados.

#### Dissulfeto de Tório – ThS<sub>2</sub>

Cristais marron escuro; densidade 7,30g/cm<sup>3</sup> (25°C); ponto de fusão 1875-1975°C (sob vácuo); insolúvel em água; utilizado como lubrificante sólido.

#### Fluoreto de Tório – ThF<sub>4</sub>

Pó branco; desidrata entre 200-300°C; densidade 6,32g/cm<sup>3</sup> (anidro a 25°C); ponto de fusão 1111°C. Acima de 500°C reage com a atmosfera formando oxifluoreto de tório (ThOF<sub>2</sub>). Forma uma série de compostos com outros fluoretos metálicos tais como NaF e KF. É um material altamente tóxico, tendo como limite 2,5mg por m<sup>3</sup> de ar. Utilizado na produção de tório metálico, ligas magnésio-tório e cerâmicas de alta temperatura. O ThOF<sub>2</sub> é usado como um recobrimento protetor em superfícies refletivas.

#### Nitrato de Tório – Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O

Massa cristalina branca; solúvel em água e etanol; ponto de fusão 500°C (sofre decomposição). Deve-se manusear com cuidado, pois há risco de fogo e explosão quando em contato com materiais orgânicos. É um forte agente oxidante. Utilizado na determinação de fluoretos e em filamentos de tungstênio.

#### Oxalato de Tório – Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O

Pó branco; insolúvel em água e na maioria dos ácidos; densidade 4,637g/cm<sup>3</sup> (anidro a 16°C); solúvel em soluções de álcalis e de oxalatos de amônio. Acima de 400°C se decompõe em óxido de tório. É utilizado em cerâmicas.

#### Sulfato de Tório – Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O

Pó branco cristalino; densidade 2,8g/cm<sup>3</sup>, perde 4H<sub>2</sub>O a 42°C permanecendo assim até 400°C. Fracamente solúvel em água, mas solúvel em água gelada.

### APÊNDICE B - Características Individuais das Terras Raras e Seus Compostos<sup>12</sup>

### <u>Ítrio (Y)</u>

Número atômico 39; massa atômica 88,9059 u.m.a.; valência 3. Metal cinza escuro; densidade 4,47g/cm<sup>3</sup> a 20°C e 1atm; ponto de fusão 1500°C; ponto de ebulição 2927°C; solúvel em ácidos diluídos e solução de hidróxido de potássio; decompõe-se em água; baixa secção de choque para captura de nêutrons.

- Obtenção: redução do fluoreto com cálcio
- Grau: alta pureza regular (lingotes, pedaços e varetas); metalúrgico, esponja cristalina e pó.
- Usos: tecnologia nuclear; ferro e outras ligas; desoxizador de vanádio e outros metais não ferrosos; ferritas de microondas; recobrimento em ligas de alta temperatura; semicondutores especiais.

Acetato de ítrio -  $Y(C_2H_3O_2)_3.9H_2O$ 

Cristais incolores; solúvel em água; obtido pela ação do ácido acético no óxido. Utilizado em química analítica.

Antimoneto de ítrio - YSb

É um semicondutor binário de alta pureza.

Semicondutor binário de alta pureza. Extremamente tóxico.

Brometo de ítrio - YBr<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O

Cristais sem cor, higroscópicos; ponto de fusão 904°C (anidro); solúvel em água e fracamente solúvel em etanol, insolúvel em éter.

Cloreto de ítrio – YCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Prismas deliquescentes (se dissolvem na própria água que absorvem do ambiente) transparentes ou avermelhados; solúvel em água e etanol, insolúvel em éter; densidade 2,18g/cm<sup>3</sup>; decompõe-se a 100°C; obtido pela dissolução do óxido com ácido clorídrico concentrado. Utilizado em química analítica.

Óxido de ítrio –  $Y_2O_3$ 

Pó branco-amarelado; solúvel em ácidos diluídos e insolúvel em água; densidade 4,84g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 2410°C; obtido pela calcinação do nitrato. Usos: fósforos para tubos de TV em cores (liga com európio), ligas vermelhas Y-Fe para filtros de microondas, estabilizador de materiais utilizados em alta temperatura (nitretos refratários de silício e zircônio).

Fosfeto de ítrio - YP

Utilizado como semicondutor binário de alta pureza.

Sulfato de ítrio –  $Y_2(SO_4)_3.8H_2O$ 

Cristais monosimétricos, pequenos, branco-avermelhados; solúvel em ácido sulfúrico concentrado e pouco solúvel em água; insolúvel em álcalis; densidade 2,558g/cm<sup>3</sup>; perde 8H<sub>2</sub>O a 120°C; decompõe-se a 700°C. Usado como reagente analítico.

Vanadato de ítrio - YVO<sub>4</sub>

Sólido banco cristalino. Utilizado igualmente ao vanadato de európio como fósforo vermelho em tubos de TV em cores.

#### Lantânio (La)

Número atômico 57; massa atômica 138,9055 u.m.a.; valência 3; possui dois isótopos estáveis. Metal branco, maleável e dúctil; oxida rapidamente ao ar; densidade 6,18g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 920°C; ponto de ebulição 3454°C; sofre rápida corrosão quando exposto à umidade; solúvel em ácidos; decompõe-se em água para formar hidróxido de lantânio liberando hidrogênio da água; semicondutor a aproximadamente 6K.

- Obtenção: pelo craqueamento da monazita ou basteneíta com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e subsequente separação.
- Grau: lingotes; varetas; lâminas e pó de até 99,9% de pureza.
- Usos: sais de lantânio; dispositivos eletrônicos; ligas pirofóricas; propulsores em foguetes; agente redutor e catalisador para conversão de óxidos de nitrogênio a nitrogênio, em gases exauridos (usualmente em conjunto com cobalto, chumbo ou outros metais); fósforos em telas de raios-x.

Acetato de lantânio - La(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Pó branco; solúvel em água e em ácidos; pureza de até 99,9%.

Nitrato amoniacal de lantânio - La(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Cristais incolores; solúvel em água. Precauções: oxidante; risco de explosão e fogo.

Antimoneto de lantânio - LaSb

É um semicondutor binário.

Arseneto de lantânio - LaAs

Feito em alta pureza para uso como semicondutor binário. Altamente tóxico.

Carbonato de lantânio - La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Pó branco; insolúvel em água e solúvel em ácidos; densidade 2,6g/cm<sup>3</sup>.

Cloroanilato de lantânio - La<sub>2</sub>(O:C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:O)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Reagente analítico para a determinação de fluoretos.

Cloreto de lantânio - LaCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O

Cristais brancos, transparentes e higroscópicos; ponto de ebulição hidratado 91°C, quando então se decompõe; densidade a 25°C 3,842g/cm<sup>3</sup> (anidro); ponto de fusão 872°C; solúvel em etanol, água e ácidos. Obtido pelo tratamento do carbonato ou óxido com ácido clorídrico; pureza de 99,9% ou mais para cristais.

Fluoreto de lantânio - LaF<sub>3</sub>

Pó branco; insolúvel em água e ácidos. Precauções: limite máximo permitido (como F) de 25mg/m<sup>3</sup> de ar. Usos: recobrimento de lâmpadas fosfóricas (lâmpadas de arsenato de gálio em estado sólido), eletrodos em arco-carbono e lasers.

Nitrato de lantânio - La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Cristais brancos; higroscópicos; ponto de fusão 40°C; ponto de ebulição 126°C; solúvel em álcool, água e ácidos. Usos: anticéptico e mantas a gás. Precaução: risco de explosão e fogo.

Oxalato de lantânio - La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O

Pó branco; insolúvel em água e solúvel em ácidos.

Óxido de lantânio –  $La_2O_3$ 

Pó branco ou amarelado amorfo; densidade 6,51g/cm<sup>3</sup> (15°C); ponto de fusão 2315°C; ponto de ebulição 4200°C; solúvel em ácidos e insolúvel em água. Obtido pela calcinação do hidróxido ou oxi-ácidos (oxalato, sulfato, nitrato, etc), ou pela combustão direta do metal puro (queima com intensa luz brilhante). Usos: limpeza de cálcio, vidros ópticos, cerâmicas técnicas, base para eletrodos de arco-carbono, fósforos fluorescentes e refratários.

Fosfeto de lantânio - LaP

Obtido em alta pureza para uso como semicondutor binário.
Sulfato de lantânio - La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O

Cristais brancos; densidade 2,821g/cm<sup>3</sup>; índice de refração 1,564 (20°C); insolúvel em etanol e pouco solúvel em água e ácidos; obtido pela dissolução do hidróxido, carbonato ou óxido com ácido sulfúrico diluído. Utilizado em determinação de pesos atômicos dos elementos.

### <u>Cério (Ce)</u>

Número atômico 58; massa atômica 140,12 u.m.a.; valências 3 e 4; possui quatro isótopos estáveis; metal cinza, dúctil, altamente reativo; densidade 6,78g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 798°C; ponto de ebulição 3257°C; atacado por bases e ácidos minerais diluídos e concentrados; oxida rapidamente quando exposto ao ar em temperatura ambiente; é o segundo metal mais reativo das terras raras; forma ligas com outros lantanídeos; quando combinado com hidrogênio tem o comportamento de um não-metal, assim como em carbetos e compostos intermetálicos; decompõe-se em água; muito ígneo em aquecimento a 148,9°C; é um forte agente redutor.

- Obtenção: pelo processamento químico das areias Cerita (Suécia), Basteneíta (Califórnia e Novo México) e a Monazita (Flórida, Brasil, Índia e África do Sul) e separação subsequente.
- Formas: grânulos, lingotes e varas.
- Usos: sais de cério; ligas pirofóricas Ce-Fe; dispositivos de ignição; sinalização militar; iluminador em fotografias; agente redutor (quando puro); catalisador; ligas para motores a jato; dispositivos de estado sólido; propulsores de foguete; direcionador em tubos de vácuo; diluente em combustíveis nucleares de plutônio. Em medicina, compostos de cério como o (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato) de cério, tem sido estudados como agentes anti-espasmos.

### Carbonato de cério – Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O

Pó branco; solúvel em ácidos minerais diluídos e insolúvel em água. É obtido adicionando-se carbonato alcalino à solução de um sal de cério.

#### Cloreto de cério - CeCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Cristais brancos, deliquescentes; densidade 3,88g/cm<sup>3</sup> (anidro); ponto de fusão 848°C (anidro); ponto de ebulição 1727°C. Solúvel em água, etanol e ácidos; obtido pela adição de ácido clorídrico em carbonato ou hidróxido de cério. Usos: camisas incandescentes de lampiões a gás; espectrografia; preparação de cério metálico; catalisador em polimerização.

Fluoreto de cério - CeF<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Pó branco opaco, insolúvel em água e ácidos; densidade 6,16g/cm<sup>3</sup> (anidro); ponto de fusão 1460°C; ponto de ebulição 2300°C; obtido pelo tratamento do oxalato de cério com ácido hidrofluorídrico. Precaução: é um veneno irritante, tendo sua tolerância máxima, como F, de 2,5mg/m<sup>3</sup> de ar. Utilizado em arco-carbono para aumentar seu brilho e em preparação de cério metálico.

Hidróxido de cério – Ce(OH)<sub>3</sub>

Precipitado branco gelatinoso; amarelo, marrom ou rosa quando impuro; solúvel em ácidos e insolúvel em água e álcalis. Usos: na forma pura – para produzir sais de cério, dar cor amarela em vidros, agente opacificante nos processos de esmaltamento e formação do vidro; na forma impura – em lâmpadas de arco brilhante.

Oxalato de cério –  $Ce_2(C_2O_4)_3.9H_2O$ 

Pó cristalino, insípido, inodoro, branco-amarelado; decompõe-se sob aquecimento. Solúvel em ácidos sulfúrico e clorídrico diluídos; insolúvel em água, solução de ácido oxálico, álcalis, álcool e éter. É obtido pela adição de ácido oxálico em soluções de oxiácidos de cério, pode ser obtido de forma pura ou na forma de uma mistura complexa com lantânio e neodímio (vendido comercialmente); é tóxico se ingerido. Usos: em medicina e no isolamento de metais céricos.

# Óxido de cério – CeO<sub>2</sub>

Pó pesado, amarelo pálido (branco quando puro); produto comercial é marrom; densidade 7,65g/cm<sup>3</sup>; ponto de ebulição 2600°C. Solúvel em ácido sulfúrico, insolúvel em água e ácidos diluídos; requer um agente redutor na sua dissolução com ácido; é um não combustível. Obtenção pela decomposição do oxalato sob aquecimento, a dureza depende da temperatura de formação. Usos: cerâmicas, abrasivo para polimento de vidros, opacidade em vidros foto crômicos, retardador de descoloração em vidros – especialmente em proteção radiológica e tubos de TV em cores, catalisador, esmaltar e recobrir cerâmicas, fósforos, catodos, capacitores, semicondutores e óxidos refratários, utilizado também como diluente em combustíveis nucleares e como estabilizador de calor.

## Sulfato de cério – Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Pó ou cristais brancos; solúvel em água ou em ácidos; ponto de fusão 630°C (anidro); densidade 2,886g/cm<sup>3</sup>; obtido pela redução de uma solução de sulfato cérico em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Utilizado como agente de desenvolvimento para anilina preta.

Sulfato cérico –  $Ce(SO_4)_2.4H_2O$ 

Cristais brancos ou amarelados; densidade  $3,91g/cm^3$ ; solúvel em água e em ácido sulfúrico diluído; é um forte agente oxidante; obtido pela adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em carbonato de cério. Usos: tinta têxtil, reagente analítico, impermeabilizante e antimofo.

Nitrato amoniacal de cério - Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Cristais amarelos, pequenos e prismáticos; solúvel em água e etanol; insolúvel em ácido nítrico concentrado, mas solúvel em outros ácidos concentrados; obtido pela oxidação eletrolítica do nitrato de cério em solução ácido nítrica e subsequentemente misturar as soluções de nitrato de cério e nitrato de amônio seguindo-se a cristalização. Precauções: é um forte oxidante, risco de incêndio quando em contato com materiais orgânicos. Usos: química analítica, oxidante para compostos orgânicos, catalisador de polimerização para olefinas, purificação de azetos.

#### Praseodímio (Pr)

Número atômico 59; massa atômica 140,9077 u.m.a.; valências 3 e 4; metal amarelo brilhante, fácil de perder o brilho; densidade 6,78-6,81g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 930°C; ponto de ebulição 3200°C; ignição a óxido (200-400°C); libera hidrogênio da água; solúvel em ácidos diluídos; paramagnético.

- Forma e graus: lingote, vara e lâmina. De 98,8 a 99,9% de pureza.
- Fontes: Monazita, Cerita e Alonita. Também em produtos de fissão.
- Obtenção: redução do trifluoreto com um metal alcalino ou por eletrólise com sais fundidos.
- Usos: sais de praseodímio; ingrediente do misch-metal; material principal do arco-carbono; colorante em vidros; catalisador; fosforizador; lasers.

### Oxalato de Praseodímio - Pr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O

Pó cinza; insolúvel em água e ligeiramente solúvel em ácidos. Utilizado em cerâmicas.

Óxido de praseodímio – Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pó amarelo-esverdeado; densidade 7,07g/cm<sup>3</sup>; insolúvel em água, solúvel em ácidos; higroscópico; absorve CO<sub>2</sub> do ar; combustível. Utilizado como pigmento em vidros e cerâmicas e como reagente em laboratórios.

# <u>Neodímio (Nd)</u>

Número atômico 60; massa atômica 144,24 u.m.a.; valência 3; possui sete isótopos estáveis; metal amarelado, maleável e macio; perde o brilho facilmente; densidade 7,0g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 1024°C; ponto de ebulição ~3030°C; sofre ignição a óxido entre 200 a 400°C; libera hidrogênio da água; solúvel em ácidos diluídos; possui alta resistividade elétrica; paramagnético; estocado em óleo mineral ou gás inerte para prevenir a oxidação e corrosão.

- Fontes: Monazita, Basteneíta e Alanita. As areias são tratadas com ácido sulfúrico sob aquecimento, após faz-se a separação química.
- Formas: lingotes; varas; lâminas e pó.
- Precauções: irritante aos olhos; descama a pele.
- Usos: sais de neodímio; eletrônica; ligas; vidros coloridos, especialmente em lentes astronômicas e lasers; aumento da resistência ao calor do magnésio; pesquisa metalúrgica; material lubrificante do laser ítrio-granada; purificação do gás na manufatura de ferro e aço.

Acetato de neodímio - Nd(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Pó cor-de-rosa, solúvel em água.

Nitrato amoniacal de neodímio - Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O

Cristais cor-de-rosa; solúvel em água; sal técnico comercial tem aproximadamente 75% de pureza, onde as principais impurezas são compostos de praseodímio e samário.

Carbonato de neodímio - Nd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Pó cor-de-rosa; insolúvel em água, solúvel em ácidos.

Cloreto de neodímio – NdCl<sub>3</sub> / NdCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (b)

Cristais de cor violeta; densidade 4,134g/cm<sup>3</sup> (25°C); ponto de fusão 784°C; ponto de ebulição 1600°C; muito solúvel em água, solúvel em etanol e insolúvel em éter e clorofórmio. (b) Cristais vermelhos; ponto de fusão 124°C; perde  $6H_2O$  a 160°C; muito solúvel em água e etanol.

Fluoreto de neodímio – NdF<sub>3</sub>

Pó cor-de-rosa; ponto de fusão 1410°C; ponto de ebulição 2300°C; insolúvel em água; fortemente irritante.

Nitrato de neodímio – Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Cristais cor-de-rosa; muito solúvel em água, solúvel em etanol e em acetona. Devese manusear com cuidado, pois há risco de explosão.

Oxalato de neodímio - Nd<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O

Pó cor-de-rosa; insolúvel em água, fracamente solúvel em ácidos.

Óxido de neodímio  $- Nd_2O_3$ 

O produto puro é um pó cinza-azul, já o de grau técnico é um pó marrom; densidade 7,24g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 2270°C; insolúvel em água, solúvel em ácidos; higroscópico; absorve CO<sub>2</sub> do ar. Usos: \*produto técnico de 65% - anular a cor do ferro em vidros; \*produto puro – Capacitores cerâmicos; vidros coloridos; refratários; eletrodos de arco-carbono leves; tubos de TV em cores; catalisador em desidrogenação.

#### Sulfato de neodímio – Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Cristais cor-de-rosa; densidade 2,85g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 800°C (onde se decompõe); solúvel em água fria e pouco solúvel em água quente.

### Samário (Sm)

Número atômico 62; massa atômica 150,4 u.m.a.; valências 2 e 3; possui sete isótopos estáveis; metal duro e quebradiço, desenvolve rapidamente um filme óxido quando exposto ao ar; é um agente redutor ativo; tem ignição a 150°C, liberando hidrogênio da água; densidade 7,53g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 1072°C; ponto de ebulição 1900°C; tem dureza similar à do ferro; alta capacidade de absorção de nêutrons; combustível.

- Ocorrência: Austrália, Brasil, Sudoeste dos EUA, África do Sul e também na basteneíta da Califórnia.
- Obtenção: redução do óxido com bário ou lantânio
- Usos: absorvedor de nêutrons; dopante para cristais de laser; pesquisa metalúrgica; magnetos permanentes.

### Cloreto de samário – SmCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Cristais higroscópicos amarelos opacos; densidade 2,383g/cm<sup>3</sup>; perde 5H<sub>2</sub>O a 110°C; solúvel em água; obtido pelo tratamento do carbonato ou óxido com ácido clorídrico.

Óxido de samário –  $Sm_2O_3$ 

Pó de coloração creme; densidade  $8,347g/cm^3$ ; ponto de fusão  $2300^{\circ}C$ ; insolúvel em água mas solúvel em ácidos; absorve umidade e CO<sub>2</sub> do ar. Usos: catalisador na desidrogenação do etanol, vidros de absorção infra-vermelho, absorvedor de nêutrons, preparação de sais de samário.

## <u>Európio (Eu)</u>

Número atômico 63; massa atômica 151,96 u.m.a.; valências 2 e 3; possui dois isótopos estáveis; metal cinza-aço, difícil de preparar, muito macio e maleável; ponto de fusão 826°C; ponto de ebulição ~1489°C; oxida rapidamente quando exposto ao ar; pode ter ignição espontânea; é o mais reativo dos metais das terras raras; libera hidrogênio da água; reduz óxidos metálicos.

- Obtenção: redução do óxido com lantânio ou misch-metal.
- Fonte: minerais de terras raras.
- Grau: alta pureza (lingotes, aglomerados ou pedaços).
- Precauções: altamente reativo, podendo entrar em ignição espontaneamente quando na forma de pó.
- Usos: absorvedor de nêutrons em controle nuclear; fósforos de TV em cores para ativar o ítrio; fósforos.

Cloreto de európio – EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Amarelo opaco; solúvel em água; densidade 4,89g/cm<sup>3</sup> (20°); ponto de fusão 850°; obtido pelo tratamento do óxido com ácido clorídrico.

Fluoreto de Európio – EuF<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O

Cristais; ponto de fusão 1390°; ponto de ebulição 2280°; insolúvel em água e ácidos diluídos.

Nitrato de európio – Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Cristais rosa claro opacos; ponto de fusão 85° (em tubos selados); solúvel em água; obtido pelo tratamento do óxido com ácido nítrico.

Oxalato de európio - Eu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O

Pó branco; insolúvel em água, fracamente solúvel em ácidos; quando impuro o sal é colorido.

Óxido de európio – Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pó rosa pálido; densidade 7,42g/cm<sup>3</sup>; insolúvel em água, porém solúvel em ácidos para formar os sais correspondentes; obtido pela calcinação do oxalato. Usos: em barras de controle em reatores nucleares; em fósforos sensíveis a infravermelho e vermelho.

Sulfato de európio - Eu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / Eu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Cristais rosa claro opacos; densidade do sal anidro 4,99g/cm<sup>3</sup> (20°); perde  $8H_2O$  a 375°; fracamente solúvel em água.

#### Gadolínio (Gd)

Número atômico 64; massa atômica 157,25 u.m.a.; valência 3; possui sete isótopos naturais; metal lustroso; densidade 7,87g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 1312°C; ponto de ebulição 3000°C; reage lentamente com a água; exibe um alto grau de magnetismo, especialmente em baixas temperaturas; sais são coloridos; possui a maior secção de choque para absorção de nêutrons de todos os elementos conhecidos; possui propriedades super-condutivas; queima no ar para formar óxido; combustível.

- Obtenção: (a) redução do fluoreto com cálcio; (b) eletrólise do cloreto com NaCl sob superfície de ferro, o qual serve como anôdo e cátodo de grafite.
- Forma e grau: lingotes, pedaços e pó com até 99,9% de pureza.
- Usos: blindagem de nêutrons; vermelho em filtros de microondas; ativador fosfórico; catalisador; absorvedor de oxigênio na produção de titânio.

Cloreto de gadolínio - GdCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Cristais incolores; solúvel em água. Usos: esponja metálica de gadolínio pelo contato com um vapor metálico redutor; fonte de gadolínio.

Fluoreto de gadolínio - GdF<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O

Massa semi-sólida; pureza avaliada ser maior que 99,9%; material tóxico (valor limite como F:  $2,5mg/m^3$  de ar).

Nitrato de gadolínio – Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Cristais incolores; solúvel em água; sofre decomposição a 110°C; risco de fogo em contato com material orgânico.

Oxalato de gadolínio – Gd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O

Pó branco; insolúvel em água e fracamente solúvel em ácidos; perde  $6H_2O$  a  $110^{\circ}C$ .

Óxido de gadolínio –  $Gd_2O_3$ 

Pó de cor branca a creme; densidade 7,41g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 2330°C; insolúvel em água, mas solúvel em ácidos para formar os sais correspondentes; higroscópico; absorve CO<sub>2</sub> do ar; pureza conseguida acima de 99,8%; obtido pela calcinação dos sais de gadolínio. Usos: absorvedor de nêutrons; catalisador; cerâmicas dielétricas; recobrimento de filamentos; vidros especiais; ativador fosfórico em TV em cores; lasers; em telecomunicações; reagente de laboratório.

Sulfato de gadolínio – Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Cristais incolores; fracamente solúvel em água quente, mas solúvel em água fria; densidade 3,01g/cm<sup>3</sup> (15°C); purezas acima de 99,9% podem ser obtidas. Utilizado em pesquisas criogênicas e também em campos geradores termoelétricos.

### <u> Térbio (Tb)</u>

Número atômico 65; massa atômica 158,9254 u.m.a.; valências 3 e 4; Metal lustroso; Reage vagarosamente com a água; solúvel em ácidos diluídos; densidade 8,332g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 1356°C; ponto de ebulição 2800°C; sais sem cor; altamente reativo; manuseio em atmosfera inerte ou em vácuo.

- Obtenção: redução do fluoreto com cálcio.
- Graus: regular, pureza de até 99,9% (lingotes e varas).
- Usos: ativador fosfórico; dopante em campos de estado sólido.

Cloreto de térbio - TbCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Cristais prismáticos transparentes; ligeiramente solúvel em água ou etanol; densidade 4,35g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 588°C (anidro); muito higroscópico; obtido pelo tratamento do carbonato ou óxido com ácido clorídrico.

Fluoreto de térbio - TbF<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O

Sólido; ponto de fusão 1172°C; ponto de ebulição 2280°C; insolúvel em água; fortemente irritante; utilizado como fonte de térbio.

Nitrato de térbio – Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Pó branco ou incolor, monoclínico; solúvel em água; ponto de fusão 89,3°C; obtido pelo tratamento do óxido ou carbonato com ácido nítrico; é fortemente oxidante, havendo risco de fogo quando em contato com material orgânico.

Óxido de térbio –  $Tb_2O_3$ 

Pó marrom escuro; solúvel em ácidos diluídos; fracamente higroscópico; absorve  $CO_2$  do ar; obtido pela calcinação de hidróxidos ou sais de oxi-ácidos de térbio; pode atingir grau de pureza de até 99%.

Sulfato de térbio  $- \text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3.8\text{H}_2\text{O}$ 

Cristais incolores; perde 8H<sub>2</sub>O a 360°C; solúvel em água.

### Disprósio (Dy)

Número atômico 66; massa atômica 162,50 u.m.a.; valência 3; possui seis isótopos estáveis; metal não corrosivo; não reage com o ar para formar hidróxido; densidade 8,54g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 1407°C; ponto de ebulição 2330°C; reage lentamente com a água e com gases halogênicos; solúvel em ácidos diluídos; possui alta secção de choque para nêutrons térmicos.

- Obtenção: redução do fluoreto com cálcio.
- Formas: pedaços de alta pureza, lingotes, esponja e pó.
- Usos: medidas de fluxo de nêutrons; combustíveis de reatores; ativador de fluorescência em fósforos.

Nitrato de disprósio – Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O

Cristais amarelos; ponto de fusão 88,6°C (em sua própria água de cristalização); solúvel em água; obtido pelo tratamento de óxidos, carbonatos ou hidróxidos com ácido nítrico; podem-se atingir purezas de até 99,9%; é um agente oxidante, podendo ter ignição quando em contado com materiais orgânicos.

Óxido de disprósio – Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pó branco; muito mais magnético do que o óxido de ferro; fracamente higroscópico; absorve  $CO_2$  do ar; densidade de 7,81g/cm<sup>3</sup> (2714°C); ponto de fusão 2340°C; solúvel em ácidos e álcool; obtido calcinando hidróxidos ou oxi-ácidos de disprósio; usos: com níquel, em ligas nas barras de controle em reatores nucleares que não requerem refrigeração a água.

### Sulfato de disprósio – Dy<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Cristais amarelos brilhantes; estável a 110°C e quando completamente desidratado a 360°C; solúvel em água; obtido pela dissolução do hidróxido, carbonato ou óxido com ácido sulfúrico diluído. Usado em determinações de pesos atômicos.

# Sais de disprósio

Sais vendidos comercialmente: cloreto (DyCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O), fluoreto (DyF<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O), arsenato, antimoniato e fosfato. Usos: os últimos três são utilizados como semi-condutores binários de alta pureza.

### <u> Hólmio (Ho)</u>

Número atômico 67; massa atômica 164,9303 u.m.a.; valência 3; sólido cristalino com brilho metálico; densidade 8,803g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 1470°C; ponto de ebulição 2720°C; reage lentamente com a água; tem o maior momento nuclear de todas as terras raras; possui importantes propriedades elétricas e magnéticas.

- Obtenção: redução do fluoreto com cálcio.
- Graus: pedaços, lingotes, massa esponjosa e pó; pode alcançar purezas de até 99,9%
- Usos: direcionador em tubos de vácuo; pesquisas em eletroquímica; espectroscopia.

### Cloreto de hólmio – HoCl<sub>3</sub>

Sólido amarelo brilhante; ponto de fusão 718°C; ponto de ebulição 1500°C; solúvel em água.

Fluoreto de hólmio – HoF<sub>3</sub>

Sólido amarelo brilhante; ponto de fusão 1143°C; ponto de ebulição acima de 2200°C; insolúvel em água.

Óxido de hólmio – Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sólido amarelo claro; fracamente higroscópico; solúvel em ácidos orgânicos; obtido com pureza de até 99%. Utilizado principalmente em refratários e catalisadores especiais.

# <u>Érbio (Er)</u>

Número atômico 68; massa atômica 167,26 u.m.a.; valência 3; sólido maleável com lustre metálico, macio; insolúvel em água; os sais tem coloração rosa a vermelho; densidade 9,16g/cm<sup>3</sup> (15°C); ponto de fusão 1522°C; ponto de ebulição ~2500°C; possui alta resistividade elétrica.

- Obtenção: redução do fluoreto com cálcio; eletrólise do cloreto fundido.
- Formas: pedaços, lingotes de alta pureza, esponjosa e pó.
- Usos: controladores nucleares; ligas especiais; laser de temperatura ambiente.

Nitrato de érbio – Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O

Cristais grandes, avermelhados; solúvel em água, etanol, éter e acetona; perde  $4H_2O$  a  $130^{\circ}C$ ; obtido pelo tratamento de óxidos, carbonatos ou hidróxidos com ácido nítrico; pode-se obter o sal com pureza de até 99%; risco de explosão ao sofrer choque ou aquecimento.

### Oxalato de érbio – $Er(C_2O_4)_3.10H_2O$

Pó micro-cristalino avermelhado; se decompõe a 575°C; densidade 2,64g/cm<sup>3</sup>; solúvel em água e em ácidos diluídos; corrosivo.

# Óxido de érbio – Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pó cor-de-rosa o qual absorve rapidamente mistura de  $CO_2$  da atmosfera; densidade 8,64g/cm<sup>3</sup>; não funde; insolúvel em água; fracamente solúvel em ácidos minerais; obtido pela calcinação do oxalato ou outros sais oxi-ácidos; pode atingir purezas entre 98 a 99%. Usos: ativador de fósforo e vidros de absorção em infravermelho.

# Sulfato de érbio – Er<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Cristais monoclínicos cor-de-rosa; solúvel em água; densidade 3,68g/cm<sup>3</sup>; sofre desidratação a 400°C; obtido pela dissolução de hidróxidos, carbonatos ou óxidos em ácido sulfúrico diluído. Utilizado em determinação de pesos atômicos de elementos lantanídicos.

#### <u>Túlio (Tm)</u>

Número atômico 69; massa atômica 168,9342 u.m.a.; valência 3; sólido metálico lustroso; reage pouco com a água; solúvel em ácidos diluídos; sais tem cor verde; densidade 9,318g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 1550°C; ponto de ebulição 1727°C;

- Obtenção: redução do fluoreto com cálcio.
- Formas: pedaços e lingotes de alta pureza.
- Usos: ferritas e fontes de raios-x.

Cloreto de túlio – TmCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O

Cristais deliquescentes verdes; ponto de fusão 824°C; ponto de ebulição 1440°C; muito solúvel em água e álcool.

Oxalato de túlio –  $Tm_2(C_2O_4)_3.6H_2O$ 

Precipitado branco-esverdeado; perde  $H_2O$  a 50°C; solúvel em oxalatos alcalinos aquosos; obtido pela precipitação com ácido oxálico.

## Óxido de túlio – $Tm_2O_3$

Pó branco denso com manchas esverdeadas; fracamente higroscópico; absorve CO<sub>2</sub> do ar; densidade 8,6g/cm<sup>3</sup>; exibe incandescência avermelhada sob aquecimento, mudando para amarelo e então para branco sob aquecimento prolongado; pouco solúvel em ácidos fortes; obtido pela calcinação de oxalato ou outros sais oxi-ácidos ou hidróxidos; pode atingir pureza de até 99,9%. Utilizado como fonte de túlio metálico.

#### <u>Itérbio (Yb)</u>

Número atômico 70; massa atômica 173,04 u.m.a.; valências 2 e 3; possui sete isótopos naturais; existe na forma  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo que na forma  $\beta$  é um semi-condutor em pressões acima de 16atm; é um metal lustroso e maleável; densidade 7,01g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 824°C; ponto de ebulição 1427°C; reage lentamente com a água; solúvel em ácidos diluídos e em amônia líquida.

- Obtenção: redução do óxido com lantânio ou misch-metal.
- Formas: pedaços e lingotes de alta pureza.

• Usos: lasers; dopante vermelho; fonte portátil de raio-x; pesquisa química.

Cloreto de itérbio - YbCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Cristais verdes; densidade 2,575g/cm<sup>3</sup>; perde 6H<sub>2</sub>O a 180°C; ponto de fusão 865°C; higroscópico; muito solúvel em água.

### Fluoreto de itérbio – YbF<sub>3</sub>

Sólido; ponto de fusão 1157°C; ponto de ebulição 2200°C; insolúvel em água; higroscópico; fortemente irritante, tendo como limite máximo (como F) 2,5mg/cm<sup>3</sup> de ar.

Sulfato de itérbio - Yb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Sólido cristalino; densidade 3,286g/cm<sup>3</sup>; solúvel em água.

Óxido de itérbio –  $Yb_2O_3$ 

Massa pouco colorida quando livre de óxido de túlio, quando misturado com  $Tm_2O_3$  têm coloração marrom ou amarela; é a terceira base mais fraca do grupo ítrico, atrás do óxido de escândio e de lutécio; ligeiramente higroscópico; absorve  $CO_2$  do ar; densidade 9,2g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 2346°C; solúvel em ácidos diluídos sob aquecimento. Usos: ligas especiais, cerâmicas dielétricas, varetas de carbono para iluminação industrial, catalisador e vidros especiais.

### <u>Lutécio (Lu)</u>

Número atômico 71; massa atômica 174,97 u.m.a.; valência 3; metal lustroso, macio e dúctil; densidade 0,849g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 1652°C; ponto de ebulição 3327°C; reage lentamente com a água; solúvel em ácidos diluídos; difícil de ser isolado.

- Ocorrência: Monazita (~0,003%) na Índia, Brasil, África, Austrália e US
- Obtenção: redução do fluoreto ou cloreto com cálcio.
- Formas: pedaços e lingotes de alta pureza.
- Uso: em tecnologia nuclear.

Cloreto de lutécio - LuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O

Densidade 3,98g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão 905°C; solúvel em água; pureza obtida de até 99,9%.

Fluoreto de lutécio – LuF<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O

Ponto de fusão 1182°C; ponto de ebulição 2200°C; insolúvel em água; fortemente irritante, tendo limite máximo permitido (como F) de 25mg/m<sup>3</sup> de ar.

Nitrato de lutécio – Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

Pureza conseguida de até 99,9%; deve-se manusear com cuidado, pois há risco de explosão e incêndio.

Sulfato de lutécio - Lu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O

Solúvel em água; pureza de até 99,9%.

Óxido de lutécio – Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sólido branco; fracamente higroscópico; ponto de fusão ~2500°C; densidade  $9,42g/cm^3$ ; absorve CO<sub>2</sub> do ar.

# SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Dimensionamento em escala piloto dos sistemas cromatográficos para o tratamento de grandes volumes de resíduos.
- Estudo mais aprofundado dos materiais cromatográficos Amberlite XAD16/DEHPA e o comportamento dos elementos das terras raras nestes.
- Separação do cério e também a separação em grupos (leves e pesadas) das terras raras a partir do concentrado obtido do tratamento dos resíduos.
- Estudo da forma de preparo dos catalisadores para a reforma a vapor do etanol a partir dos concentrados de terras raras obtidos do tratamento dos resíduos.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1. ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras raras*. 1.ed. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994.
- FREITAS, A.A. Recuperação de tório e terras raras via peróxido do resíduo originado na unidade de purificação de tório. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- GOMES L.F. Uso de um misturador-decantador na purificação de tório proveniente do hidróxido de tório bruto. 2004. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- VASCONCELOS M.E. Resolução da mistura tório e terras raras por precipitação fracionada e tecnologia de troca iônica. 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 5. AMORIM, A.L.H. *Tório, terras raras e plutônio*. 1.ed. São Paulo, Ministério de minas e Energia CNEN, 1978.
- 6. JAMARK, W.D. Rare earth extraction.1.ed. New York, Macmillan, 1963.
- QUEIROZ, C.A.S. *Terras raras: fracionamento, purificação e controle analítico.* 1988. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GOMES NETO, E.H. Hidrogênio evoluir sem poluir. 1.ed. Curitiba, Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005.
- BERGAMASCHI V.S. Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para a obtenção de hidrogênio. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- LEE, J.D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5.ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.
- 11. RODDEN, C.J. *Analytical chemistry of manhattan project*. Vol.VIII-I. 5.ed. New York, McGraw-Hill, 1950.
- 12. SAX, N.I.; LEWIS, R.J. *Hawley's condensed chemical dictionary*. 11.ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1987.
- LUNG, M.; GREMM, O. Perspectives of the thorium fuel cycle. *Nucl. Eng. Des.*, v. 180, p. 133-146, 1998.
- 14. KLAPÖTKE, T.M.; SCHULZ, A. The first observation of a Th3+ ion in aqueous solution. *Polyhedron*, v. 16, n. 6, p. 989-991, 1997
- 15. COTTON, S. *Lanthanides and actinides*. 1.ed. New York, Oxford University, 1991.
- 16. AHRLAND, S.; BAGNALL, K.W.; BRAWN, D.; DELL, R.M.; EBERLE, S.H.; KELLER, C.; LEE, J.A.; LILJENZIN, J.O.; MARDON, P.G.; MARPLES, J.A.C.; MILNER, G.W.C.; PHILLIPS, G.; POTTER, P.E.; RYDBERG, J. *The chemistry* of the actinides. 1.ed. Oxford, Pergamon, 1975.
- 17. ALBERT, R.E. *Thorium its industrial hygiene aspects*. 1.ed. New York, NY Academic, 1966.
- 18. GRAINGER, L. Uranium and thorium. 1.ed. London, George Newnes, 1958.
- 19. KATZ, J.J.; SEABORG, G.T.; MORSS, L.R. *The chemistry of the actinide elements.* v. 1. 2.ed. London, Chapman and Hall, 1986.
- 20. WINDHOLZ, M. The Merk index an encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 5.ed. Rahway, Merck & CO, 1983.
- 21. BELLAMY R.G.; HILL, N.A. *Extraction and metallurgy of uranium, thorium and beryllium*. 1.ed. New York, Pergamon, 1963.
- 22. NININGER, R.D. *Minerals for atomic energy*. 2.ed. Princeton, D.Van Nostrand, 1956.

- 23. JAMRACK, W.D. *Rare earth extraction by chemical engineering techniques*. 1.ed. New York, Pergamon, 1963.
- 24. <<u>http://www.dnpm.gov.br</u>> Acesso em 18 de maio de 2007.
- 25. AUOUB, J.M.S. Estudo de diferentes rotas de preparação de óxidos binários de tório e urânio. 1999. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- CUTHBERT, F.L. *Thorium production technology*. 1.ed. Reading, Addison-Wesley, 1958.
- 27. BAGNAL, K.W. The actinide elements. New York, Elsevier, 1972.
- 28. BRIL, K.J.; KRUMHOLZ, P. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro*. São Paulo, IEA-PUB-115, 1965.
- 29. GOMIERO, I.A.; RIBEIRO, J.S.; SCASSIOTTI FILHO, W. Recuperação de urânio e tório de um sub-produto do processamento industrial da monazita. CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, Rio de Janeiro, 1994, v. 1, n. 5, p. 363.
- 30. CAMILO R.L. Dados de equilíbrio no sistema  $Th(NO_3)_4 UO_2(NO_3)_2 TBP/VARSOL HNO_3 H_2O$ . Otimização de variáveis para a separação de <sup>232</sup>Th <sup>233</sup>U. 1982. Dissertação (Mestrado), IQUSP Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 31. KIMURA, I. Review of cooperative research on thorium fuel cycle as a promissing energy source in the next century. *Prog. Nucl. Energy*, v. 29, p. 445-452, 1995.
- 32. LO, T.C.; BAIRD, M.H.; HANSON, C. *Handbook of solvent extrction*. New York, John Wiley & Sons, 1983.
- 33. UNAK, T. What is the potential use of thorium in the future energy production technology?. *Prog. Nucl. Energy*, v. 37, n. 1-4, p. 137-144, 2000.
- 34. <http://www.thoriumpower.com> Acesso em 20 de maio de 2008.
- 35. <http://www.sciencedirect.com> Acesso em 15 de janeiro de 2010.

- 36. CERRAI, E. *Reversed-phase partition chromatography in inorganic chemistry: A .urvey on results obtained at CISE. CISE – Document Service*, 1966.
- 37. IKUTA A. Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub>- NaNO<sub>3</sub> – TBP – VARSOL. 1977. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Energia Atômica, São Paulo.
- 38. WARF, J.C. Extraction of cerium (IV) nitrate by butyl phosphate. J. Am. Chem. Soc., v. 71, n. 7, p. 3257-3258, 1949.
- 39. FERREIRA, F. A. Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S(IV). 2007. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 40. <http://wwwadvancedbiosciences.com> Acessado em 18 de Abril de 2004.
- TROCHIMCZUK, A.W.; KABAY, N.; ARDA, M.; STREAT, M. Stabilization of solvent impregnated resins (SIRs) by coating with water soluble polymers and chemical crosslinking. *Reac. & Func. Polymers*, v. 59, p. 1-7, 2004.
- YAMAMURA, M.; MATSUDA, H.T. Actinides and fission products extraction behavior in TBP/XAD-7 chromatographic column. *J. Rad. And Nucl. Chem.*, v. 224, n. 1-2, p. 83-87, 1997.
- 43. MATSUNGA, H.; ISMAIL, A.A.; WAKUI, Y.; YOLOYAMA, T. Extraction of rare earths elements with 2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexyl phosphonate impregnated resins having different morphology and reagent content. *Reac. & Func. Polymers*, v. 49, p. 189-195, 2001.
- 44. CHOI, K.; LEE, C.; KIM, J.; KIM, W.; KANG, J. Separating Ag, B, Cd, Dy, Eu and Sm in a Gd matrix using 2-ethylhexyl phosphonic acid nono-2-ethylhexyl ester extraction chromatography for ICP-AES analysis. *Talanta*, v. 71, p. 662-667, 2007.
- 45. HIROSE, K. Deternination of thorium isotopes in seawater by using preconcentration of thorium – XO complexes on XAD-2 resin. *J. Radio. And Nucl. Chem.*, v. 127, n. 3, p. 199-207, 1988.

- 46. EL-DESSOUKY, S.I.; BORAI, E.H. Extraction chromatography of thorium ion by solid phase impregnated resins containing bi-functional organic extractants. *J. Radio. And Nucl. Chem.*, v. 268, n. 2, p. 247-254, 2006.
- 47. PRABHAKARAN, D.; SUBRAMANIAN, M.S. Selective extraction of U(VI), Th(IV) and La(III) from acidic matrix solutions and environmental samples using chemically modified Amberlite XAD-16 resin. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 379, p. 519-525, 2004.
- 48. PRABHAKARAN, D.; SUBRAMANIAN, M.S. A column system for the selective extraction of U(VI) and th(IV) using a new chelating sorbent. *Talanta*, v. 61, p. 423-430, 2003.
- PRABHAKARAN, D.; SUBRAMANIAN, M.S. Selective extraction and sequential separation of actinide and transition ions using AXAD-16-BTBED polymeric sorbent. *Reac. & Func. Polymers*, v. 57, p. 147-155, 2003.
- 50. PRABHAKARAN, D.; SUBRAMANIAN, M.S. A new chelating sorbent for metal ion extraction under high saline conditions. *Talanta*, v. 59, p. 1227-1236, 2003.
- 51. SUN, X.; PENG, B.; JI, Y.; CHEN, J.; LI, D. The solid-liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled with complexing method. *Sep. and Purif. Tech.*, v. 63, p. 61-68, 2008.
- 52. SHIBATA, J.; MATSUMOTO, S.; YAMAMOTO, H. Application of solvent impregnated resin to the treatment of heavier rare earth residue. *Hydro and Biohydrometallurgy*, IN: PROCEDDINGS OF THE XXI INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, v. 1, C6-15, 2000.
- 53. EL-SOFANY, E.A. Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4. *J. of Haz. Mat.*, v. 153, p. 948-954, 2008.
- 54. DEV, K.; PATHAK, R.; RAO, G.N. Sorption behavior of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands. *Talanta*, v. 48, p. 579-584, 1999.
- 55. DEMIREL, N.; MERDIVAN, M.; PIRINCCIOGLU, N.; HAMAMCI, C. Thorium(IV) and uranium(VI) sorption on octacarboxymethyl-Cmethylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support. *Anal. Chim. Acta*, v. 485, p. 213-219, 2003.

- 56. GUO, Y.; DIN, B.; LIU, Y.; CHANG, X.; MENG, S.; LIU, J. Preconcentration and determination of trace elements with 2-aninoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta*, v. 62, p. 209-215, 2004.
- 57. BENAMOR, M.; BOUARICHE, Z.; BELAID, T.; DRAA, M.T. Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant. *Sep. and Purif. Tech.*, v. 59, p. 74-84, 2008.
- MASI, A.N.; OLSINA, R.A. Preconcentration and determination of Ce, La and Pr by x-ray fluorescence analysis, using Amberlite XAD resins with 9-quinolinol and 2-(2-(5chloropyridylazo)-5-dimethylamino)-phenol. *Talanta*, v. 40, p. 931-934, 1993.
- KAUR, H.; AGRAWAL, Y.K. Funcitionalization of XAD-4 resin for the separation of lanthanides using chelation ion exchange liquid chromatography. *Reac. & Func. Polymers*, v. 65, p. 277-283, 2005.
- 60. DOGUTAN, M.; FILIK, H.; APAK, R. Preconcentration of manganese(II) from natural and sea water on a palmitoyl quinolin-8-ol functionalized XAD copolymer resin and spectrophotometric determination with the formaldoxime reagent. *Anal. Chim. Acta*, v. 485, p. 205-212, 2003.
- 61. DANON, J. Separation of thorium and rare-earth elements in nitric acid media by anion exchenge. *J. of Inorg. And Nucl. Chem.*, v. 5, p. 237-239, 1958.
- 62. TERA, F.; KORKISCH, J.; HECHT, F. Ion exchange in mixed solvents IV: The distribution of thorium between alcohol nitric solutions and the strongly-basic anion exchanger Dowex-1. Separation of thorium from uranium. *J. of Inorg. And Nucl. Chem.*, v. 16, p.345-349, 1961.
- 63. FRITZ, J.S.; GARRADA, B.B. Anion exchange separations of thorium using nitric acid. *Anal. Chem.*, v. 34, n. 11, p. 1387-1389, 1962.
- 64. EDGE, R.A. A combined anion exchange solvent extraction procedure for separating trace amounts of Eu, Gd, Dy, Sm, and Er from thorium tetrafluoride. *Anal. Chim. Acta*, v. 28, n. 3, p. 278-281, 1963.
- 65. KORKISCH, J.; TERA, F. Separation of thorium by anion exchange. *Anal. Chem.*, v. 33, n. 9, p. 1264-1266, 1961.

- 66. KARGAONKAR, V. Fixation et separation des elements thorium et uranium par les resins echangeuses d'ánions en milieu nitrate. CEA-R 3222 oct. 1967.
- 67. 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, n. 1-2, p. 261-269, 1999.
- 68. SHAVINSKII, B.M. Anion-exchange recovery of thorium from uranium: analytical and preparation aspects. *Radiochemistry*, v. 45, n. 2, p. 146-148, 2003.
- BHATTACHARYYA, A.; MOHAPATRA, P.K.; PATHAK, P.N.; MACHANDA, V.K. Cation-exchange separation of uranium from thorium in nitric acid medium. *J. Radio. And Nucl. Chem.*, v. 268, n. 2, p. 323-328, 2006.
- 70. FATSIKOSTAS, A.N.; VERYKIOS, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *J. of Catalysis*, v. 225, n. 2, p. 439-452, 2004.
- 71. SALGE, J.R.; DELUGA, G.A.; SCHMIDT, L.D. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. *J. of Catalysis*, v. 235, p. 69-78, 2005.
- 72. GERNOT, E.; AUPRÊTRE, F.; DESCHAMPS, A.; EPRON, F.; MARECOT, P.; DUPREZ, D.; ETIEVANT, C. Production of hydrogens from bioethanol in catalytic membrane reactor. IN: 16<sup>th</sup> WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, Lyon, France, 2006.
- 73. <http://www.sciencedirect.com> Acesso em 15 de janeiro de 2010.
- 74. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Manual de métodos analíticos IPEN. *Determinação da concentração de tório por titulação complexante*. São Paulo, (IPEN – Procedimento – QI – 052), 1989.
- 75. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Manual de métodos analíticos IPEN. *Determinação da concentração da acidez livre em soluções de nitrato de uranilo*. São Paulo, (IPEN Procedimento QI 048), 1989.

- 76. ABRÃO, A.; FRANÇA JÚNIOR, J.M.; IKUTA, A.; PÜSCHEL, C.R.; FEDERGRÜN, L.; LORDELLO, A.R.; TOMIDA, E.K.; MORAES, S.; BRITO, J.; GOMES R.P.; ARAUJO, J.A.; FLOH, B.; MATSUDA, H.T. Review of experience gained in fabricating nuclear grade uranium and thorium compounds and their analytical quality control at the Instituto de Energia Atômica, São Paulo, Brazil. *Publicação IEA-487*, São Paulo, 1977.
- 77. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Manual de métodos analíticos IPEN. *Determinação da concentração total de terras raras por* gravimetria. São Paulo, (IPEN – Procedimento – QI – 053), 1989.