

EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO DE TÓRIO E URÂNIO A PARTIR DE LICOR SULFÚRICO DA MONAZITA

Janúbia C.B.S. Amaral, Carlos A. Morais
Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN
Campus da UFMG - Pampulha - 30123-970 - Belo Horizonte - MG - Brasil
E-mail: cmorais@cdtn.br , jcb@cdtn.br

RESUMO

O presente trabalho descreve o estudo de recuperação de tório e urânio, a partir do licor sulfúrico gerado no tratamento químico da monazita. A metodologia empregada foi a técnica de extração por solventes. Investigou-se a influência das seguintes variáveis de processo: tipo e concentração dos agentes extratantes, tempo de contato entre as fases e a relação volumétrica aquoso/orgânico. Os agentes extratantes utilizados neste estudo foram: Primene[®]JM-T e Primene[®]81-R (aminas primárias), Alamine[®]336 (amina terciária) e Aliquat[®]336 (sal quaternário de amônio). Os resultados indicaram a possibilidade da extração simultânea dos metais tório e urânio através do solvente contendo a mistura dos extratantes Primene JM-T e Alamine 336, sem extrair os elementos terras raras, que serão recuperados posteriormente. O diagrama de McCabe-Thiele, construído para a mistura de Primene JM-T e Alamine 336, ambos na concentração de 0,15 mol/L, indicou que 2 a 3 estágios de misturadores-decantadores são suficientes para a extração completa do tório e do urânio. Os estudos preliminares de reextração destes metais a partir do solvente carregado, realizados com soluções de ácidos e de sais, indicaram uma reextração simultânea dos metais tório e urânio.

PALAVRAS-CHAVE: Extração de tório, Extração de urânio, Processamento de monazita.

1. INTRODUÇÃO

A monazita, um dos minerais de terras raras (TR) mais abundantes do mundo, apresenta também como metais associados o tório e o urânio. Seu grupo estrutural consiste de arsenatos, fosfatos e silicatos de fórmula geral ABO_4 , onde A corresponde aos metais TR, Th, U, Ca, Bi, etc e B corresponde ao As^{5+} , P^{5+} ou Si^{4+} (Fleischer *et al*, 1990; Toledo e Pereira, 2003). Os principais produtos da monazita são os elementos terras raras (ETR), ou seja, os elementos da série dos lantanídeos, mais o ítrio e o escândio, porém mais três subprodutos podem ser extraídos da monazita: tório (Th), urânio (U) e fosfato. A produção de concentrado de terras raras, pela Industrias Nucleares do Brasil S.A. – INB, que havia sido interrompida em 1992, teve seu reinício em junho de 2004. O processamento da monazita, antes realizado na unidade de Santo Amaro, SP, foi transferido para Caldas, MG, com algumas alterações no processo. No processo anterior, a abertura da monazita era feita pela rota alcalina, com hidróxido de sódio. Neste processo era obtido uma torta alcalina, denominada torta 1, contendo TR, Th e U, que após solubilização das terras raras, gerava a chamada torta 2, contendo Th e U, que era estocada. O processo atual de produção de concentrado de terras raras adotado pela INB/Caldas, consta das seguintes etapas:

- Abertura da monazita com ácido sulfúrico;
- Extração do tório com amina primária;
- Precipitação do sulfato duplo de terras raras e sódio, mediante adição de sulfato de sódio;
- Conversão do sulfato duplo em hidróxido de terras raras, via metátese com hidróxido de sódio.
- Separação do cério e produção do cloreto de terras raras mistas;
- Reextração do tório com ácido clorídrico;
- Precipitação do tório, como fluoreto de tório, mediante adição de fluoreto de amônio.

Na etapa de extração do tório, parte do urânio contido no licor (~15%) é também extraído. O urânio transferido para a fase orgânica, que é reextraído juntamente com o tório, permanece em solução, quando o tório é precipitado na forma de fluoreto de tório, mediante adição de fluoreto de amônio ao reextrato. Com isto, são gerados dois efluentes ácidos contendo urânio: o efluente da precipitação do tório, com elevado teor de cloreto (~70 g/L Cl⁻), contendo aproximadamente 0,05 g/L U_3O_8 e o efluente da precipitação dos elementos terras raras (ETR) contendo elevados teores de sulfato (90 g/L) e fosfato (8 g/L), com aproximadamente 0,14 g/L U_3O_8 . Estes efluentes são neutralizados para liberação, gerando um resíduo industrial contendo urânio.

Como descrito, o processo atual da INB/Caldas não contempla a recuperação do urânio presente na monazita. Neste trabalho, é apresentado um estudo de extração do urânio e tório do licor sulfúrico do processamento da monazita, visando a recuperação destes metais e a eliminação da geração de um resíduo industrial contendo urânio. Neste sentido, foram investigadas as seguintes variáveis de processo: tipo e concentração de agentes extratantes, tempo de contato entre as fases e a relação volumétrica aquoso/orgânico e tipo de agentes reextratantes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os agentes extratantes utilizados neste estudo foram: Primene[®] JM-T (amina primária), Primene[®] 81-R (amina primária), Alamine[®] 336 (amina terciária), Aliquat[®] 336 (sal quaternário de amônio) e uma mistura de Primene JM-T e Alamine 336. O Primene JM-T e o Primene 81-R foram fornecidas pela Hohm and Haas Company. A Alamine 336, o Aliquat 336 e o tridecanol, usado como modificador, foram fornecidos pela Cognis do Brasil Ltda. O Exxsol[®] (querosene purificado), usado como diluente, foi fornecido pela Exxon Química. As soluções dos extratantes foram preparadas na concentração especificada, acrescidas de 5% v/v de tridecanol, diluídas em exxsol.

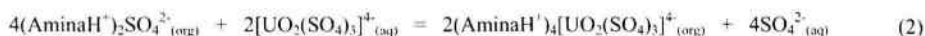
O licor sulfúrico proveniente da abertura química da monazita, contendo 36,2 g/L TR_2O_3 , 3,25 g/L ThO_2 , 0,17 g/L U_3O_8 , 94 g/L SO_4^{2-} e 15,1 g/L P_2O_5 , foi fornecido pela Industrias Nucleares do Brasil S.A. - INB/Unidade de Caldas, MG. Todos os reagentes utilizados na etapa de reextração foram de grau analítico e as respectivas soluções foram preparadas com água destilada.

Os experimentos de extração e de reextração foram realizados em béquer de 100 mL, com agitação mecânica (rotação de 330 rpm), temperatura ambiente (25 ± 2) °C e tempo de contato entre as fases de 5 minutos. Após contato, as fases aquosa e orgânica foram transferidas para funil de separação, separadas e analisadas. Quando não

especificado no experimento, a relação volumétrica entre as fases foi igual a 1. As determinações de Th, U e TR foram realizadas por espectrometria de energia raios-X (sistema Kevex), ativação neutrônica (Th) e nêutrons retardados (U).

3. QUÍMICA DO PROCESSO

A extração de metais pelas aminas depende da habilidade dos íons metálicos em formar espécies aniônicas ou neutras na fase aquosa, as quais são extraídas pelo mecanismo de troca aniônica ou de formação de aducto. A extração do tório é geralmente realizada por aminas primárias, enquanto o urânio em meio sulfúrico é extraído por aminas terciárias, em especial a Alamine 336 (Crouse e Brown, 1959; Morais *et al.*, 2005; Morais e Gomiero, 2005). A extração do tório depende do tipo de amina e da estrutura do grupo alquila. Segundo Crouse e Brown (1959), o coeficiente de extração para o tório a partir de licor sulfúrico chega a valores da ordem de 1000 para soluções de aminas primárias 0,1mol/L e praticamente igual a zero para as aminas terciárias. Os mecanismos de extração do tório e do urânio por aminas foram propostos por Shimidt (1971), conforme as equações 1 e 2.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Etapa de Extração

Para a escolha da composição do solvente a ser utilizado no estudo da extração, as soluções dos extratantes foram preparadas a uma concentração de 0,1mol/L. No caso da mistura dos extratantes, a concentração final dos mesmos foi de 0,05 mol/L. As porcentagens de extração para os diferentes agentes extratores estão apresentadas na Tabela 1. Conforme observado e de acordo com a literatura, o Primene JM-T e o Primene 81-R extraem preferencialmente o tório. A diferença básica entre estes extratantes é o número de carbonos que compõem suas respectivas cadeias alifáticas. A cadeia alifática do Primene 81-R é composta de 12 a 14 carbonos, enquanto a cadeia alifática do Primene JM-T é composta de 16 a 22 carbonos. O Primene JM-T foi selecionado para os estudos de extração do tório por ter apresentado uma melhor separação de fases e um menor coeficiente de extração para os ETR comparado ao Primene 81-R (Tabela 1). A Alamine 336 extrai preferencialmente o urânio. O Aliquat 336 também tem preferência pelo urânio, porém, com uma eficiência bem inferior a Alamine 336. A extração dos ETR foi inferior a 1% para todos os extratantes investigados, na concentração especificada. Pode se observar também que é possível extrair o Th e U simultaneamente, mediante a utilização da mistura de Primene JM-T e Alamine 336.

TABELA 1: Influência do agente extratante na extração de Th, U e TR

Extratante	Extração (%)		
	Th	U	TR
Primene 81-R	93,1	5,9	0,85
Primene JM-T	95,4	8,8	0,32
Alamine 336	3,1	82,4	0,02
Aliquat 336	1,5	11,8	0,02
*P. JM-T / A. 336	45,5	58,8	0,04

*Mistura de Primene JM-T e Alamine 336 na relação volumétrica de 1:1

Depois de definidos os agentes extratantes, investigou-se o efeito da concentração dos mesmos na extração do Th, U e TR. A influência da concentração de Primene JM-T foi avaliada para o intervalo de 0,05 a 0,30mol/L. Os resultados destes experimentos estão apresentados na Figura 1. Como esperado, o coeficiente de distribuição para o

tório aumenta com o aumento da concentração do extratante. Pode-se observar também um aumento na porcentagem de extração do urânio e dos ETR. A extração dos ETR passou a ser significativa a partir da concentração de 0,15 mol/L de Primene JM-T, chegando a 17 % para a concentração de 0,3 mol/L. A extração de ETR não é interessante neste caso, pois significa uma redução no rendimento de recuperação destes elementos, que é realizada após a extração do tório e, também por contaminar os produtos de Th e U. Os resultados obtidos para esta variável indicaram a inconveniência de se utilizar o Primene JM-T em concentração superior a 0,15 mol/L.

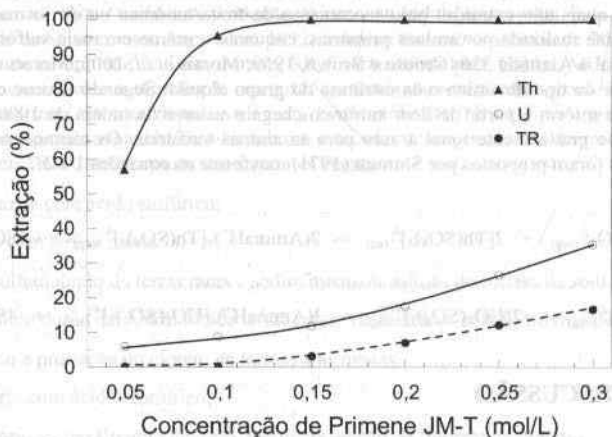


Figura 1. Influência da concentração de Primene JM-T na extração do Th, U e TR.

O efeito da concentração de Alamine 336 foi também investigado no intervalo de 0,05 a 0,30 mol/L. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 2. No intervalo investigado, a porcentagem de extração do urânio passou de 59% para 96%. A partir de 0,15 mol/L, praticamente não houve incremento no coeficiente de distribuição do U. Observou-se também um aumento na extração do Th, que foi insignificante para a concentração de 0,05 mol/L de Alamine 336 (1%), chegando a 17,5% para a concentração de 0,3 mol/L. No intervalo de concentração investigado, a porcentagem de extração dos ETR ficou abaixo de 0,1%. Isto indica que a extração dos ETR não é um fator limitante na definição da concentração de Alamine 336 a ser utilizada no processo.

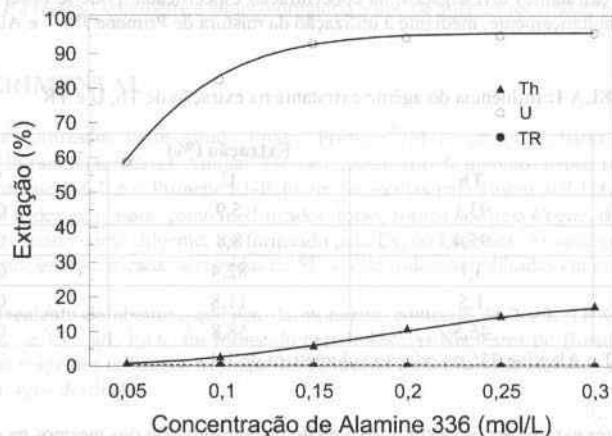


Figura 2. Influência da concentração da Alamine 336 na extração do Th, U e TR.

O urânio residual na fase aquosa ($\sim 0,01$ g/L), mesmo para concentrações mais elevadas de Alamine 336, pode estar relacionado ao elevado teor de sulfato no licor (94 g/L). Segundo Merritt (1971), para uma solução contendo 0,1 mol/L de SO_4^{2-} , o coeficiente de distribuição para a extração de urânio com amina terciária é da ordem de 1000, enquanto para uma solução contendo 1,0 mol/L, este coeficiente cai para valores menores que 100. Isto indica a necessidade da utilização de uma solução de Alamine 336 relativamente concentrada, comparada ao teor de U presente no licor.

Outra variável de processo investigada foi a relação de fases aquoso/orgânico (A/O). Este estudo foi realizado com uma mistura de Primene JM-T/Alamine 336, ambos na concentração de 0,15 mol/L. Variou-se a relação A/O de 1/1 a 4/1. A relação volumétrica de alimentação das fases aquosa e orgânica em um processo de extração por solventes é obtida pelo diagrama de McCabe-Thiele. Este estudo teve como objetivo avaliar o comportamento de extração dos ETR com esta variável, para a concentração estipulada dos extratantes. A extração dos ETR que foi de 0,67% (0,21 g/L TR_2O_3) na relação A/O igual a 1, caiu para 0,11% (0,04 g/L TR_2O_3) na relação A/O igual a 2, mantendo esta porcentagem para as relações A/O de 3 e 4. A extração do tório diminuiu significativamente, reduzindo de 99,4% para 48% quando a relação A/O passou de 1 para 4, enquanto a extração do urânio passou de 93,5% para 74,1%.

Na sequência do estudo, construiu-se a isoterma de extração (curva de equilíbrio) e traçou-se o diagrama de McCabe-Thiele, para a determinação do número teórico de estágios e da relação volumétrica de alimentação do licor e do solvente para a realização dos experimentos contínuos (Merritt, 1971). A curva de equilíbrio foi construída utilizando a técnica de contatos sucessivos para o carregamento da fase orgânica e o esgotamento da fase aquosa. As concentrações tanto do Primene JM-T como da Alamine 336 no solvente utilizado foram de 0,15 mol/L. A isoterma de extração/diagrama de McCabe-Thiele para o tório está apresentada na figura 3. O diagrama para o U não foi apresentado, porque não se obteve a saturação do solvente para este metal, com o número de experimentos realizados. Para isto seria necessário um número muito grande de experimentos, tendo em vista que a Alamine 336 0,15 mol/L carrega com aproximadamente 8 g/L U_3O_8 (Morais et al, 2005; Morais e Gomiero, 2005). Com relação ao U, o objetivo foi de verificar o esgotamento deste metal do licor, o que foi obtido na segunda contactação sucessiva de esgotamento. Para o esgotamento do Th, foram necessárias 3 contactações. Conforme apresentado na Fig. 3, para uma relação volumétrica de alimentação licor/solvente igual a 1,5, a obtenção de um refinado isento de Th, requer de 2 a 3 estágios de misturadores-decantadores. Nesta condição é possível obter um solvente carregado com 5 g/L de ThO_2 .

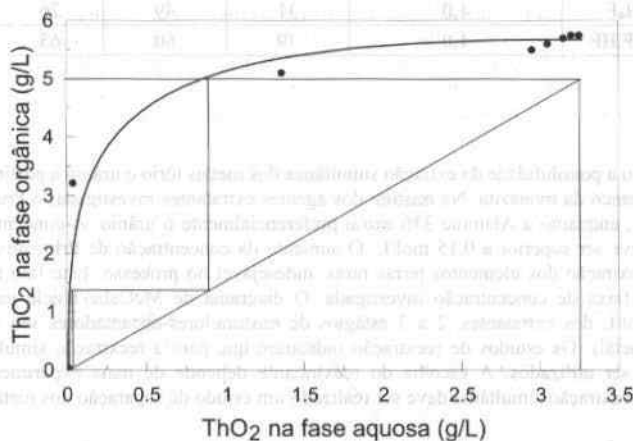


Figura 3. Isoterma de extração do tório/Diagrama de McCabe-Thiele para o solvente contendo 0,15 mol/L de Primene JM-T e 0,15 mol/L de Alamine 336.

4.2. Etapa de Reextração

Os experimentos preliminares de reextração visando à escolha do agente reextratante a ser utilizado na reextração de Th e U a partir da mistura Primene JM-T/Alamine 336 foram realizados com soluções de ácidos minerais e de sais.

Investigou-se a eficiência dos seguintes reagentes: ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), cloreto de sódio (NaCl), fluoreto de amônio (NH₄F), bifluoreto de amônio (NH₄F.HF) e carbonato de sódio (Na₂CO₃). Nestes experimentos utilizou-se como solvente, a mistura Primene JM-T e Alamine 336 previamente carregado com os metais tório e urânio. O carregamento do solvente foi feito mediante contatos sucessivos deste com o licor de forma descontínua. A caracterização do solvente carregado utilizado nos ensaios de reextração está apresentada na tabela II.

Tabela II: Caracterização química do solvente carregado

Espécie	ThO ₂	U ₃ O ₈	TR ₂ O ₃
Teor (g/L)	5,33	0,37	0,054

O resultado dos experimentos de reextração para os diversos reextratantes investigados está apresentado na Tabela III. Conforme mostrado na Tabela III, os reagentes investigados não apresentaram uma reextração seletiva para Th e U. Para a reextração simultânea dos metais, o HCl, o NaCl, o Na₂CO₃ e o NH₄F.HF apresentaram boa performance. Neste caso, a separação Th/U pode ser realizada mediante precipitação seletiva. Nos experimentos realizados com o NH₄F e o NH₄F.HF ocorreu precipitação do fluoreto de tório na fase aquosa. No caso da utilização destes reagentes na reextração do Th e U, deve-se projetar uma reextração precipitativa.

TABELA III: Porcentagem de reextração do Th, U e TR para os reagentes investigados

Agente reextratante		Reextração (%)		
Nome	Concentração (mol/L)	Th	U	TR
HCl	2,0	89	77	44
H ₂ SO ₄	2,0	17	32	72
NaCl	2,0	95	91	32
Na ₂ CO ₃	2,0	95	99	74
NH ₄ F	1,0	31	49	26
NH ₄ F.HF	1,0	79	60	63

5. CONCLUSÕES

O estudo realizado indicou a possibilidade da extração simultânea dos metais tório e urânio a partir do licor sulfúrico gerado no tratamento químico da monazita. Na mistura dos agentes extratantes investigada, o Primene JM-T extrai preferencialmente o tório, enquanto a Alamine 336 extrai preferencialmente o urânio. A concentração de primene JM-T no solvente não deve ser superior a 0,15 mol/L. O aumento da concentração de Primene JM-T no solvente acarreta no aumento de extração dos elementos terras raras, indesejável no processo. Este fato não foi observado para a Alamine 336 na faixa de concentração investigada. O diagrama de McCabe-Thiele indicou que para a concentração de 0,15 mol/L dos extratantes, 2 a 3 estágios de misturadores-decantadores são suficientes para a extração completa dos metais. Os estudos de reextração indicaram que para a reextração simultânea dos metais, vários reagentes podem ser utilizados. A escolha do reextratante depende de mais experimentos e de fatores econômicos. No caso da reextração simultânea deve ser realizado um estudo de separação dos metais pela técnica de precipitação seletiva.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Indústrias Nucleares do Brasil – INB pelo fornecimento do licor de monazita utilizado nos estudos apresentados; ao físico João Batista Barbosa pelo apoio analítico e aos técnicos do CDTN que participaram na execução deste trabalho, em especial a José dos Santos Jorge Pereira e Wagner de Souza.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Crouse, D. J. & Brown, K. B. Recovery of Thorium, Uranium, and Rare Earths From Monazite Sulfate Liquors By The Amine Extraction (AMEX) Process, Oak Ridge National Laboratory, Technical report ORNL – 2720, USA, 66p., 1959.
- Fleischer, M., Rosenblum, S. & Woodruff, M. The Distribution of Lanthanides and Yttrium in the Minerals of the Monazite Family, Geological Survey Professional Paper, File Report 91, 125p. 1990.
- Merritt, R.C. The Extractive Metallurgy of Uranium, Colorado School of Mines Research Institute, Colorado, USA, 1971.
- Morais, C. A., Scassiotti, F., Rangel Junior, H. & Gomiero, L. A., Uranium Stripping from Tertiary Amine by Sulfuric Acid Solution and its Precipitation as Uranium Peroxide, BioHidromet 05 Conference, Cape Town, March, 2005, CD ROM, 2005.
- Morais, C. A. & Gomiero, L. A. Uranium Stripping from Tertiary Amine Loaded Solution by Ammonium Sulfate. BioHidromet 05 Conference, Cape Town, March, 2005, CD ROM, 2005.
- Shmidt, V.S. Amine Extraction. Trad. J. Schmorak. Jerusalém: Keter Press, 1971.
- Toledo, M. C. M. & Pereira, V. P. Ocorrência e Variabilidade de Composição dos Fosfatos do Grupo da Monazita em Carbonatitos, Pesquisas em Geociências, 30:1, p. 83 – 95, 2003.