



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ANA CAROLINA SANTOS DE SOUZA

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE MONAZITA E
SEPARAÇÃO DO TÓRIO DOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS LEVES EM MEIO CLORÍDRICO,
PELA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE



SALVADOR
2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
INDUSTRIAL-PEI**

ANA CAROLINA SANTOS DE SOUZA

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE MONAZITA E SEPARAÇÃO
DO TÓRIO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS LEVES EM
MEIO CLORÍDRICO, PELA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR
SOLVENTE**

Salvador

2023

ANA CAROLINA SANTOS DE SOUZA

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE MONAZITA E
SEPARAÇÃO DO TÓRIO DOS ELEMENTOS TERRAS
RARAS LEVES EM MEIO CLORÍDRICO, PELA
TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial – PEI, da Escola Politécnica, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Industrial.

Orientador: Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima

Salvador
2023

S729 Souza, Ana Carolina Santos de.

Decomposição térmica de monazita e separação do tório dos elementos terras raras leves em meio clorídrico, pela técnica de extração por solvente / Ana Carolina Santos de Souza. – Salvador, 2023.

126 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, 2023.

1. Monazita. 2. Tório - Separação. 3. Termodinâmica. 4. Extração por solvente. I. Lima, Luiz Rogério Pinho de Andrade. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 549.72

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE MONAZITA E SEPARAÇÃO DO TÓRIO DOS
ELEMENTOS TERRAS RARAS LEVES EM MEIO CLORÍDRICO, PELA
TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE**

ANA CAROLINA SANTOS DE SOUZA

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:



Prof. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima
PhD em Engenharia Metalúrgica, Université Laval, Canadá.



Dr. Carlos Antônio Morais
D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais.

VERSIANE ALBIS
LEAO:65037537649

Digitally signed by VERSIANE ALBIS LEAO:65037537649
DN: CN=VERSIANE ALBIS LEAO:65037537649, OU=UFOP
- Universidade Federal de Ouro Preto, O=C=PEdu, C=BR
Reason: I am the author of this document
Location:
Date: 2023.10.11 00:23:57-03'00'
PDF Reader Version: 2023.2.0

Prof. Versiane Albis Leão
D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais.

Documento assinado digitalmente



MARCELO BORGES MANSUR
Data: 13/10/2023 18:29:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Marcelo Borges Mansur
D.Sc. em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.



Prof. André Carlos Silva
D.Sc. em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto.

Salvador, BA - BRASIL
Setembro/2023

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro a este trabalho através dos projetos nº 406872/2013-8, 313912/2018-1 e 407784/2021-7.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Instituto Federal da Bahia, por incentivar e apoiar a qualificação de seus docentes.

Ao professor Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima, pelos ensinamentos, conselhos e por acreditar em mim mais do que eu mesma ao longo dessa jornada, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

Aos meus pais e irmãos, por todo apoio e amor. Aos meus pais, não posso deixar de agradecer e reconhecer a importância vital em todas as minhas realizações. Vocês são modelos de dedicação, resiliência e generosidade.

Ao meu querido marido por ser fonte de inspiração, encorajamento, acolhimento e amor. Agradeço por ser luz e alegria constante em minha vida.

Aos amigos, Erisvaldo, Luiza e Mariana que acompanharam essa jornada e entendem seu significado melhor do que ninguém.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão desse projeto.

RESUMO

Monazita é um dos principais minerais de terras raras leves e está sempre associada à presença de tório. Isso representa desafios no processamento devido à forte radiação presente neste mineral. Neste estudo, é abordada a separação do tório dos elementos terras raras leves em meio clorídrico a partir de monazita desfosforada. As etapas usadas para obter uma solução aquosa envolveram: adição de NaOH ao concentrado, aquecimento à temperatura de 400 °C por 3 horas, lavagem com água e posterior lixiviação do resíduo com HCl. As amostras da fase aquosa foram analisadas por ICP-OES. Para verificar a viabilidade da fusão alcalina, uma modelagem termodinâmica com diferentes reagentes foi realizada, e os cálculos termodinâmicos das prováveis reações foram feitos consultando o banco de dados do software HSC Chemistry 6.0. O NaOH se apresenta como o reagente mais eficaz do ponto de vista termodinâmico e energético. A separação do tório dos elementos de terras raras leves foi realizada por extração com solventes como Cyanex 572, 272, 923, 921 e misturas. Foi realizada uma modelagem teórica utilizando o software Spana para comparar as condições nos meios nítrico e clorídrico. Observou-se que o Cyanex 572 e suas misturas extraem 98% do tório em um único estágio, enquanto Cyanex 272 extrai 70% do tório e 40% dos ETR. Os resultados mostram que o tório pode ser separado dos ETR leves em meio clorídrico, tanto por Cyanex 272 quanto por Cyanex 572, sendo necessário um estágio adicional de extração ao utilizar o Cyanex 272. Os demais extratantes não apresentaram resultados satisfatórios na separação. Os resultados mostram que a capacidade de extração pode ser melhorada utilizando diluentes de cadeia longa, pH ácido, abaixo de 2 e concentração de 5% para o Cyanex 572 e 10% para o Cyanex 272.

Palavras-chave: Monazita, Fusão alcalina, termodinâmica, Elementos terras raras, Separação do tório, Extração por solvente.

ABSTRACT

Monazite is one of the primary light rare earth minerals and it is always associated with the presence of thorium. This poses challenges in processing due to the strong radiation present in this mineral. This study addresses the separation of thorium from light rare earth elements in hydrochloric acid medium from desphosphorized monazite. The steps used to obtain an aqueous solution involved: addition of NaOH to the concentrate, heating at a temperature of 400°C for 3 hours, washing with water, and subsequent leaching of the residue with HCl. Samples from the aqueous phase were analyzed by ICP-OES. To assess the feasibility of alkaline fusion, thermodynamic modeling with different reagents was performed, and thermodynamic calculations of probable reactions were conducted using the HSC Chemistry 6.0 software database. NaOH appears as the most effective reagent from a thermodynamic and energetic standpoint. The separation of thorium from light rare earth elements was carried out through solvent extraction using compounds such as Cyanex 572, 272, 923, 921, and mixtures. Theoretical modeling was conducted using the Spana software to compare conditions in nitric and hydrochloric media. It was observed that Cyanex 572 and its mixtures extract 98% of the thorium in a single stage, while Cyanex 272 extracts 70% of the thorium and 40% of the LREEs. The results show that thorium can be separated from light rare earth elements in hydrochloric medium, both by Cyanex 272 and Cyanex 572, requiring an additional extraction stage when using Cyanex 272. The other extractants did not yield satisfactory results in the separation. The results indicate that extraction capacity can be improved by using long-chain diluents, an acidic pH below 2, and a concentration of 5% for Cyanex 572 and 10% for Cyanex 272.

Keywords: Monazite, Alkaline fusion, thermodynamics, Rare earth elements, Thorium separation, Solvent extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Fluxograma das etapas desenvolvidas na separação do tório dos elementos terras raras.	5
Figura 2.1. Fluxograma típico de tratamento da monazita (VASCONCELLOS, 2000).....	10
Figura 2.2. Fluxograma de separação do cério. (Adaptado de GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).....	15
Figura 2.3. Fluxograma típico de extração por solvente (Adaptado de GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).....	20
Figura 3.1. ICP-OES utilizado nas análises das amostras.....	38
Figura 3.2. Interferência espectral na região de 384,773 e 384,973 nm. Curvas de intensidade de emissão <i>versus</i> comprimento de onda para solução aquosa com 5 mg/L de Tb, soluções com 1000 mg/L de La, Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, e Er e soluções com 100 mg/L de Pr, Nd, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu e Y (Adaptado de HUANG et al., 2000).....	39
Figura 3.3. Curvas de calibração para os elementos das terras raras no ICP-OES: a) La, b) Ce, c) Nd, d) Sm, e) Eu, f) Gd, g) Tb, h) Dy, i) Ho, j) Er, k) Yb, l) Lu, m) Sc, n) Y, o) Th, p) U, q) P, r) Fe, s) Ti.....	43
Figura 4.1. Rotas convencionais para o tratamento de monazita ((Ce,La,Pr,Nd,Sm,Th)PO ₄) visando a separação de lantanídeos.	47
Figura 4.2. Equipamento utilizado durante os experimentos.	51
Figura 4.3. Software HSC Chemistry 6.0.....	53
Figura 4.4. Modulo Reaction Equation, utilizado para o cálculo das reações.....	54
Figura 4.5. Variação da energia livre de Gibbs <i>versus</i> temperatura para reações de fosfato de lantânio, com diferentes reagentes e razão molar fosfato:reagente: i) formando La(OH) ₃ : 1)	

NaOH (1:3), ii) formando La_2O_3 : 2) NaOH (2:6), 3) KOH (2:6), 4) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (2:3), 5) CaO (2:3), 6) Na_2CO_3 (2:3), 7) NaCl (2:6), 8) MgO (2:3).	55
Figura 4.6. Variação da energia livre de Gibbs versus temperatura para reações de fosfato de lantânio, com NaOH formando: 1) $\text{La}(\text{OH})_3$, 2) La_2O_3	56
Figura 4.7. Variação da energia livre de Gibbs versus temperatura para reações de fosfatos de elementos terras raras leves (TR), com NaOH, formando: a) $\text{TR}(\text{OH})_3$ e b) TR_2O_3	58
Figura 4.8. Difração de raios-X do concentrado de monazita, da monazita tratada por fusão com NaOH e da monazita tratada por fusão com NaOH e lixiviada com HCl.	59
Figura 4.9. Difração de raios-X do concentrado de monazita, identificando: 1) M: monazita.	60
Figura 4.10. Difração de raios-X da monazita tratada por fusão com NaOH, identificando: 1) C: hidróxido de cério, 2) L: hidróxido de lantânio, 3) N: hidróxido de neodímio.	60
Figura 4.11. Difração de raios-X da monazita tratada por fusão com NaOH e lixiviada com HCL, identificando: 1) Z: zirconita.	61
Figura 5.1. Extrações com solvente utilizando Cyanex 572, 272, 921 e 923 e misturas.	66
Figura 5.2. Seleção da composição química dentro do software Spana.....	68
Figura 5.3. Definição das condições de equilíbrio no software Spana.....	69
Figura 5.4. Diagrama de equilíbrio para tório em meio cloreto e nitrato.	70
Figura 5.5. Diagrama de equilíbrio para cério em meio cloreto e nitrato.	70
Figura 5.6. Diagrama de equilíbrio para elementos terras raras leves em meio cloreto e nitrato.	71
Figura 5.7. Efeito da relação O/A na extração de Th e ETR utilizando: a) Cyanex 572 e b) Cyanex 272 em meio clorídrico, pH = 0,56, concentração Cyanex 572 = 5% e Cyanex 272 = 10%.....	76

- Figura 5.8.** Efeito do pH na extração de Th utilizando Cyanex 572 ou Cyanex 272 em querosene, utilizando O/A = 1 e concentração Cyanex 572 = 5% e Cyanex 272 = 10%..... 78
- Figura 5.9.** Efeito da concentração dos extratantes (Cyanex 572 e Cyanex 272) em querosene na extração de Th em pH 2,6 e O/A = 1. 79
- Figura 5.10.** Fator de enriquecimento, (porcentagem de extração de Th/porcentagem de extração de La) para Cyanex 572 e Cyanex 272 em pH 3. 81
- Figura 5.11.** Isotermas de extração para o Cyanex 572 e Cyanex 272 em pH 0,6 e concentração do extratante de 0,3 mol/L em querosene. 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Elementos terras raras.....	1
Tabela 1.2. Minerais contendo terras raras (Adaptado de ABRÃO et al., 1994).....	2
Tabela 2.1. Classes de extratantes utilizados na extração por solvente (ABREU, 2011).....	17
Tabela 2.2. Alguns reagentes Cyanex usados na extração por solvente.....	19
Tabela 2.3. Teor de Th em minerais de TR (Adaptado de JORDENS et al., 2013).....	26
Tabela 3.1. Raias espectrais selecionadas por elemento (ZAWISZA et al., 2011; AMARAL et al., 2016; AMARAL et al., 2017 e HUANG et al., 2000).....	40
Tabela 3.2. Raias espectrais e curvas de calibração.	42
Tabela 3.3. Raias espectrais e resultados analíticos	45
Tabela 4.1. Composição química do concentrado de monazita.	59
Tabela 4.2. Concentração de elementos terras raras na solução lixiviada.....	62
Tabela 5.1. Características químicas dos extratantes usados.....	65
Tabela 5.2. Condição dos testes de extração por solvente da lixívia clorídrica de monazita com Cyanex 572.....	66
Tabela 5.3. Condição dos testes de extração por solvente da lixívia clorídrica de monazita com extratantes e misturas.....	67
Tabela 5.4. Porcentagem de extração após um estágio de extração usando Cyanex 572 (A/O =1, Concentração do extratante = 0,3 M, pH = 0,62).....	73
Tabela 5.5. Coeficiente de distribuição dos elementos entre as fases orgânica e aquosa após um estágio de extração com Cyanex 572 (A/O =1, Concentração do extratante = 0,3 M, pH = 0,62).	73
Tabela 5.6. Porcentagem de extração após um estágio de extração (A/O=1, Concentração do extratante = 0,3 M, pH = 0,62).	74

Tabela 5.7. Coeficiente de distribuição dos elementos entre as fases orgânica e aquosa após um estágio de extração (A/O=1, Concentração do extratante = 0,3 M, pH= 0,62)..... 75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
ETR	Elementos Terras Raras
IAEA	International Atomic Energy Agency
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
MOX	Combustível misto de urânio e plutônio
NUCLEBRÁS	Empresas Nucleares Brasileiras S/A
ppm	Partes por milhão
TBP	Fosfato de tri-n-butilo
DEHPA	Ácido Di- (2-etilhexil) fosfórico
XRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X
EHEHPA	Éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etilhexil fosfórico
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Publicações associadas à tese.

A.C.S. de Souza, L.R.P. de Andrade Lima. Tratamento térmico para desfosfatização de monazita e recuperação dos elementos das terras raras. *Tecnol. Metal. Mater. Min.*, Vol 19, e2637, 2022.

A.C.S. de Souza, L.R.P. de Andrade Lima. Separation of thorium from light rare-earth elements from monazite chloride leach liquor. *Nuclear Science and Engineering.*, 2023 (*publicado online*).

A.C.S. de Souza, L.R.P. de Andrade Lima. Separação de tório de elementos das terras raras leves em soluções clorídricas por extração por solvente. *Tecnol. Metal. Mater. Min.*, 20, e2749, 2023.

A.C.S. de Souza, L.R.P. de Andrade Lima. Modelagem termodinâmica da desfosfatização de monazita. (*Artigo submetido*).

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
LISTA DE PUBLICAÇÕES	xiv
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	6
1.2 OBJETIVOS DA TESE	6
1.3 ESTRUTURA DA TESE	6
CAPÍTULO 2	8
ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1. ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	8
2.1.1. Processos industriais de concentração	9
2.1.2. Processos de separação dos elementos terras raras	14
2.1.3. Desenvolvimento da indústria de separação dos elementos terras raras	19
2.2. TÓRIO.....	24
2.2.1. Disponibilidade do tório	25
2.2.2. Processo de separação do tório	27
2.3. O PAPEL DOS DILUENTES NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO	29
2.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	30

2.4.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X	31
2.4.2. Espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	32
CAPÍTULO 3	36
OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE QUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS CONTIDOS NA MONAZITA.....	36
3.1. INTRODUÇÃO	36
3.2. MATERIAS E MÉTODOS.....	37
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.3.1. Seleção de raias espectrais dos elementos das terras raras para análise por ICP-OES ..	38
CAPÍTULO 4	46
FUSÃO ALCALINA E LIXIVIAÇÃO DA MONAZITA	46
4.1. INTRODUÇÃO	46
4.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	50
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.3.1. Análise termodinâmica	54
4.3.2. Caracterização química e mineralógica do concentrado da monazita.....	58
CAPÍTULO 5	63
SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS LEVES EM SOLUÇÕES CLORÍDRICAS	63
5.1. INTRODUÇÃO	63
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS	65
5.2.1. Extração com solvente	65
5.2.2. Diagrama de equilíbrio.....	67
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69

5.3.1. Análise de especiação na fase aquosa	69
5.3.2. Seleção dos extratantes e diluentes	71
5.3.3. Separação de tório de ETR usando Cyanex 572	72
5.3.4. Separação do tório dos ETR a partir de diferentes extratantes em heptano.....	74
5.3.5. Detalhamento da extração com solvente	75
CAPÍTULO 6	83
CONCLUSÕES	83
CONTRIBUIÇÕES AO CONHECIMENTO	85
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXO: PRECIPITAÇÃO SELETIVA	96
ANEXO: ARTIGOS PUBLICADOS	104

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O termo elementos terras raras (ETR) refere-se aos quinze elementos metálicos da série lantanídeos (Tabela 1.1), juntamente com o ítrio e o escândio. Desde 2008, os Estados Unidos, a União Europeia e o Japão emitiram relatórios destacando os elementos terras raras como minerais essenciais para o desenvolvimento da indústria estratégica, especialmente na transição para a energia verde, uma vez que ímãs permanentes baseados em ETR são extensivamente usados em turbinas eólicas e veículos elétricos (APERGIS e APERGIS, 2017).

Tabela 1.1. Elementos terras raras.

Grupo	ETR	Símbolo	Número Atômico
Leves	Lantânio	La	57
	Cério	Ce	58
	Praseodímio	Pr	59
	Neodímio	Nd	60
	Promécio	Pm	61
	Samário	Sm	62
	Európio	Eu	63
Pesados	Gadolínio	Gd	64
	Térbio	Tr	65
	Disprósio	Dy	66
	Hólmio	Ho	67
	Érbio	Er	68
	Túlio	Tm	69
	Itérbio	Yb	70
	Lutécio	Lu	71
	Ítrio	Y	39
	Escândio	Sc	21

Além disso, devido às suas propriedades físico-químicas únicas, encontram aplicações muito amplas e fascinantes na ciência e na tecnologia moderna, como em equipamentos elétricos e eletrônicos, como celulares, discos rígidos e lâmpadas fluorescentes e LED, catalisadores, ligas, reatores nucleares e aplicações relacionadas à defesa (CHARALAMPIDES et al., 2015).

Os elementos terras raras podem ser encontrados (Tabela 1.2) como constituintes das rochas carbonáticas, granitos, pegmatitos e em outras rochas silicatadas em concentrações que variam de 10 a 300 µg/g (CHEPCANOFF, 2006). Entre as ocorrências mencionadas, os minerais que apresentam interesse econômico são: monazita, bastnaesita e xenotima.

Tabela 1.2. Minerais contendo terras raras (Adaptado de ABRÃO et al., 1994).

Mineral	Estrutura	ETR	% ETR
Alanita	$(Ca, TR)_2 (Al, Fe, Ma, Mg)_3 (SiO_4)_3 (OH)$	Leves	30
Apatita	$(Ca, TR)_5 (P, Si (O_4)_3 (O, F))$	Leves	19
Bastnaesita	$TRFCO_3$	Leves	60-70
Euxenita	$(Ca, TR) (Nb, Ta, Ti)_2 O_6$	Pesadas	15-43
Fergusonita	$(TR, Ca) (Nb, Ta, Ti)_2 O_4$	Pesados	47
Fluorocerita	TRF_3	Leves	32
Gadolinita	$Be_2 Fe TR_2 Si_2 O_{10}$	Pesadas	34-65
Loparita	$(Ca, TR) (Ti, Nb) O$	Pesado	36
Monazita	$(TR, Th) PO_4$	Leves	50-78
Samarskita	$(TR, Ca) (Nb, Ta, Ti)_2 O_6$	Pesado	12
Xenotima	$TRPO_4$	Pesadas	54-65

A produção global de óxidos de terras raras (OTR) é dominada pela China (70%), seguida pelos EUA (14%) e Austrália (4%) (USGS, 2023). A China tornou-se o principal produtor, consumidor e exportador mundial de elementos terras raras (MANCHERI e MARUKAWA, 2016) e diferente de outras commodities tradicionais, os elementos terras raras são tratados como moeda de troca em acordos políticos. Considerando a importância econômica e a potencial instabilidade do abastecimento, o mundo passou a buscar suprimentos mais

sustentáveis. Conseqüentemente, o número de projetos relacionados a exploração e desenvolvimento da cadeia produtiva dos ETRs tem aumentado nos últimos anos.

Dentro deste contexto em 2012, o Brasil classificou os ETR como minerais críticos e tem incentivado a exploração de novos projetos no âmbito do Plano Nacional de Mineração 2030, para minerais estratégicos. Dados recentes indicam que o Brasil, juntamente com o Vietnã, abriga o segundo maior recurso global de ETRs (USGS, 2019), que estão principalmente associados a complexos carbonatíticos (BIONDI, 2005).

O Brasil já foi o maior produtor de ETR do final do século 19 até o início do século 20, a partir de depósitos de areia rica em monazita da costa do estado da Bahia (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). Atualmente, esta produção está interrompida devido a restrições relacionadas aos teores de tório e urânio.

Monazita é um dos principais minerais de terras raras leves e está sempre associado a presença de tório. Devido à natureza química semelhante, o tório e o urânio podem substituir os ETR na rede cristalina e são extraídos como subproduto na produção dos elementos terras raras. Os três principais minerais de ETR (monazita, xenotima e bastnasita) podem conter até 5% de urânio e 20% de tório (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005). A presença de tório representa um sério inconveniente no processamento dos elementos terras raras, devido a exposição e risco de contaminação radioativa. Entretanto, recentemente o aproveitamento desse elemento como substituto do urânio em reatores nucleares, após transformação do ^{232}Th , tem despertado grande interesse (AULT et al., 2017). O progressivo esgotamento das reservas de urânio, a produção excessiva de plutônio para fins bélicos, a falta de soluções adequadas para o descarte de resíduos e o crescimento da demanda de eletricidade, combinado com a ameaça das mudanças climáticas, têm ressaltado a necessidade de uma alternativa de combustível nuclear viável e segura que minimize os desafios apresentados pelo combustível nuclear à base de urânio (IAEA, 2005). De acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA),

os resíduos do combustível de tório são mais seguros e sustentáveis para o gerenciamento de resíduos nucleares, pois após algumas centenas de anos decaem para níveis radioativos insignificantes. Além disso, os parâmetros técnicos sobre o ciclo do combustível do tório indicam que o tório pode ser usado na maioria dos reatores já operados, além de possuir menor deterioração em caso de falha de combustível durante a operação no reator (SAH et al., 2008). Portanto, o tório provavelmente será um material nuclear valioso no futuro. Assim, a separação e a recuperação de tório contido em lixívias oriundas da lixiviação de monazita representa a eliminação de fontes radioativas na produção de terras raras e uma importante fonte desse elemento para ser usado na indústria nuclear.

Este trabalho apresenta a investigação da lixiviação clorídrica de um concentrado de monazita desfosfatizado e a separação do tório dos elementos terras raras, via extração por solvente, usando Cyanex 572, 272, 921 e 923, bem como misturas destes.

Este trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira etapa, foi feita o tratamento de dados e seleção das linhas espectrais. Posteriormente, foram realizados tratamentos piro e hidro metalúrgicos visando a separação do tório dos elementos terras raras. Em seguida, foram realizadas simulações termodinâmicas para definir as rotas de processo. O esquema da Figura 1.1 mostra as etapas que foram executadas neste trabalho.

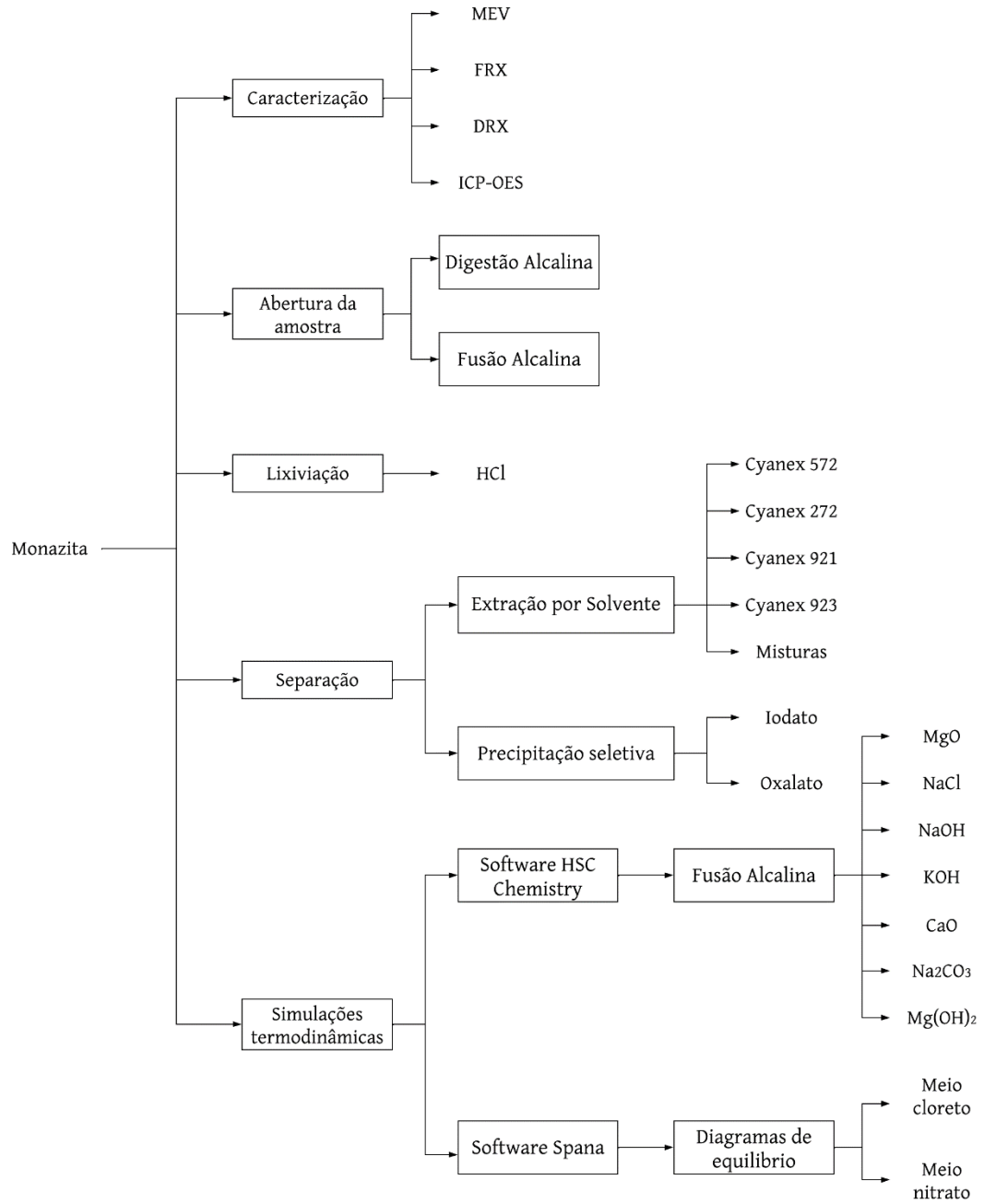


Figura 1.1. Fluxograma das etapas desenvolvidas na separação do tório dos elementos terras raras.

1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os elementos terras raras são um importante recurso estratégico, com aplicações industriais de alta tecnologia (APERGIS e APERGIS, 2017). No entanto, as reservas e a produção primária desses elementos são distribuídas globalmente de forma extremamente desigual. Devido ao controle geopolítico sobre o fornecimento de terras raras, um fornecimento estável é de grande importância para o desenvolvimento econômico e social dos países envolvidos. Para reduzir os riscos de abastecimento, existe esforço global para encontrar novos recursos de terras raras e desenvolver sua cadeia produtiva (ZHANG et al., 2022). Por exemplo, EUA e Alemanha estão desenvolvendo cooperação comercial com países emergentes com terras raras para reduzir sua dependência da China. O Brasil possui reservas relevantes desses elementos e com o objetivo de proteger seus recursos e promover o desenvolvimento dessa indústria classificou os ETR como minerais críticos em 2012. Esse trabalho possui a motivação de contribuir com o desenvolvimento da cadeia produtiva de ETR no Brasil.

1.2 OBJETIVOS DA TESE

O presente trabalho teve como objetivo principal a separação do tório dos elementos terras raras via extração por solvente.

Os objetivos específicos desta pesquisa foram:

1. Realizar a desfosfatização da monazita.
2. Realizar a separação dos elementos terras raras do tório em meio clorídrico.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A tese está estruturada em seis capítulos, incluindo a presente introdução. O capítulo 2 aborda os aspectos teóricos e a revisão da literatura sobre os elementos terras raras e o tório. Nele, são descritos os processos industriais de concentração da monazita, os métodos

de separação do tório e dos elementos terras raras, bem como diferentes técnicas de caracterização química que podem ser aplicadas. Também são discutidas possíveis interferências espectrais relacionadas ao processo de análise. O capítulo 3 mostra o resultado da análise química dos elementos terras raras contido na monazita. O capítulo 4 apresenta a fusão alcalina e a lixiviação da monazita. O capítulo 5 expõe os resultados da separação do tório dos elementos terras raras em solução clorídrica por extração com solvente e precipitação seletiva. No capítulo 6, encontram-se as conclusões.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

O objetivo deste capítulo é fornecer uma visão geral dos principais conceitos relacionados aos elementos terras raras e ao tório, abordando seus processos industriais de concentração, separação e caracterização química. Além disso, serão discutidos os problemas decorrentes da interferência na seleção de linhas espectrais.

2.1. ELEMENTOS TERRAS RARAS

Elementos de terras raras (ETRs) são um grupo de 15 elementos da tabela periódica, chamados lantanídeos que apresentam números atômicos de 57 a 71. Esses elementos são tipicamente divididos em dois subgrupos, o subgrupo do cério (elementos terras raras leves) que inclui La a Eu e o subgrupo de ítrio (elementos terras raras pesadas) (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 1992). Devido ao comportamento geoquímico semelhante, escândio (Sc, 21) e ítrio (Y, 39), também são considerados ETR (CHEN, 2011). Dentre esses elementos o promécio é o único que não ocorre naturalmente (DE LIMA e LEAL, 2015). Geralmente são encontrados no estado de oxidação trivalente, no entanto o európio pode ser encontrado no divalente e o cério no tetravalente (WANG e LIANG, 2016). Os ETR não ocorrem como elementos nativos na natureza e são encontrados na forma de minerais, como fosfatos, silicatos, carbonatos, óxidos e halogênios (JORDENS et al., 2013). A crosta terrestre é responsável por 169,1 ppm da abundância total de ETR, portanto, eles não são tão raros quanto seu nome sugere. A maioria tem abundância semelhante na crosta terrestre tanto quanto a maioria dos metais base, como cromo, níquel (KING, 2017).

A exploração das terras raras no Brasil teve início em 1885, quando eram retiradas gratuitamente para serem usadas como lastro em navios (GALDINO, 2015). Somente na década de 1950, o processo industrial teve início por meio da empresa ORQUIMA S/A, com o objetivo de extrair, separar e obter óxidos de terras raras. Na década de 70, a NUCLEBRÁS e a NUCLEMON assumiram o desenvolvimento do processo, porém, devido à presença de urânio e tório na monazita, a responsabilidade foi transferida para CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear) (GALDINO, 2015). Em 1988, foi criada a Indústrias Nucleares do Brasil S/A – INB, que passou a assumir o processo industrial. Em 1990, com o apoio do Instituto de Energia Nuclear, foram desenvolvidos processos para a obtenção dos óxidos individuais de terras raras. Atualmente, no Brasil, a energia nuclear está ganhando destaque como um meio mais econômico de geração de energia elétrica devido ao esgotamento progressivo das áreas privilegiadas para o aproveitamento da energia hidrelétrica. Como resultado, o tório tem sido identificado como um recurso estratégico (UNAK, 2000).

2.1.1. Processos industriais de concentração

As areias monazíticas apresentam monazita, magnetita e ilmenita. A monazita é separada dos outros minerais através das técnicas gravitacionais, eletromagnéticas e eletrostáticas (Figura 2.1). A areia é inicialmente submetida à separação gravitacional para a remoção da fração grossa. Em seguida ocorre a separação magnética, usando ímãs com intensidades diferentes, por fim é realizada a separação eletrostática, para a obtenção de um concentrado de pureza de aproximadamente 98%.

Após a obtenção do concentrado ele é submetido a processos hidrometalúrgicos para recuperação de metais de terras raras ou seus compostos (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004). A abertura química pode ser realizada por digestão ácida ou alcalina. Os concentrados

podem ser lixiviados, com ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio a temperatura elevada para decompor a estrutura do ortofosfato.

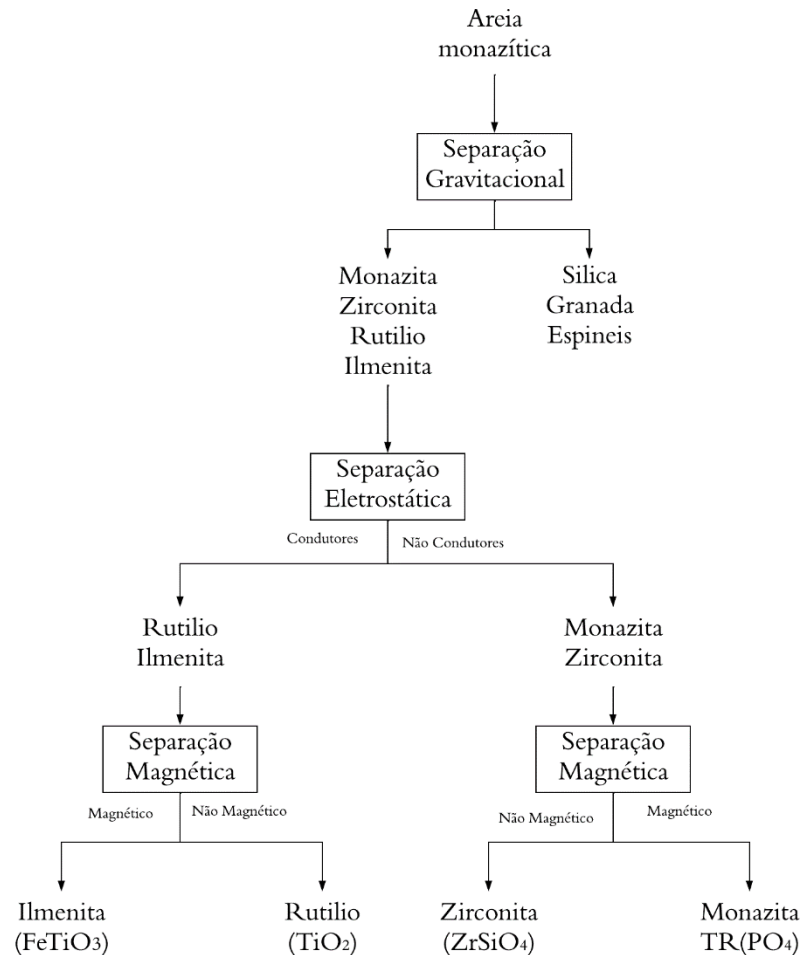
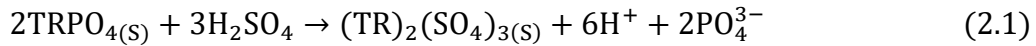


Figura 2.1. Fluxograma típico de tratamento da monazita (VASCONCELLOS, 2000).

2.1.1.1 Digestão Sulfúrica

A digestão ácida é normalmente realizada em dois estágios. Inicialmente ocorre a sulfatação, seguida da dissolução do sulfato de terras raras mediante adição de água (VIJAYALASKSHMI et al., 2001). Na etapa de digestão sulfúrica, a monazita é tratada com H_2SO_4 concentrado (93 - 98%). A relação H_2SO_4 /concentrado equivale a um excesso

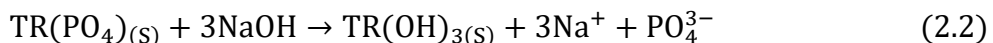
estequiométrico geralmente de 2:1. A temperatura do processo é mantida entre 200 a 230°C. O íon sulfato (SO_4^{2-}) do H_2SO_4 reage com os elementos terras raras conforme a Equação 2.1.



O tempo de reação varia entre 2 e 24 horas. A monazita é desta forma convertida em sulfato anidro de terras raras e ácido fosfórico. Devido à sua elevada estabilidade térmica, o fosfato de terras raras é difícil de se decompor, até mesmo a uma temperatura elevada. No processo metalúrgico, a reação entre o fósforo e as terras raras resulta na formação de vários fosforetos causando pulverização dos complexos de terras raras (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005). A retirada do fósforo presente no minério, melhora a dissolução das terras raras.

2.1.1.2 Digestão Alcalina

Na rota alcalina, o concentrado moído é adicionado a uma solução concentrada de hidróxido de sódio (30-70%). A temperatura da reação é mantida entre 140 – 200°C de 3 a 9 horas (BARBOSA et al., 1995). Nesta rota, o fósforo é solubilizado na forma de fosfato trissódico e pode ser usado industrialmente, como um fertilizante, enquanto os hidróxidos de terras raras formados permanecem como resíduos insolúveis. A utilização de ácidos resulta numa perda do fosfato como H_3PO_4 . A reação prossegue conforme Equação 2.2.



O tratamento com hidróxido de sódio é preferido na maioria das instalações de extração comercial, por apresentar uma melhor separação do fosfato das terras raras (BARGHUSEN e SMUTZ, 1958). SILVA e BARBOSA, 1992, estudaram a digestão do concentrado de xenotima com hidróxido de sódio e verificaram que as condições para

decomposição da xenotima são bem mais energéticas do que as aplicadas a monazita, sendo necessária uma temperatura de até 280°C e uma relação molar NaOH: xenotima de 3 a 3.5. Segundo HABASHI, 1969, os parâmetros ideais de lixiviação do concentrado de monazita: temperatura de 140°C, com uma relação NaOH/monazita de 2:1 e tempo de lixiviação de 180 minutos.

2.1.1.3 Fusão alcalina

Os estudos feitos sobre rotas opcionais de tratamento de monazita mostram que vários reagentes podem ser usados na fusão alcalina. Vários pesquisadores relataram diferentes processos para a decomposição dos fosfatos de terras raras presentes na monazita. SILVA et. al. 1992, realizaram testes de decomposição do concentrado de xenotima por fusão alcalina com carbonato de sódio, com temperatura variando entre 900 e 1070°C, por 60 minutos. Concluíram que a reação de decomposição da xenotima pelo carbonato de sódio é termodinamicamente viável a partir de 800°C, sendo favorecida com a diminuição da pressão parcial de CO₂ e constataram que o melhor rendimento apresentado foi para 100% de excesso de sal, em temperatura de 1076°C.

MERRITT, 1990a, descreveu um processo para a recuperação de elementos terras raras a partir da monazita. Em seu estudo a monazita reage com carbonato de cálcio em um forno tubular a 900°C em um ambiente redutor para formar um produto que contém elementos terras raras, oxissulfeto, um óxido rico em tório, fosfato e uma mistura de fosfato de elemento de terras raras e sódio. Neste processo o fosfato é separado a partir de uma lixiviação com água em temperatura ambiente por 2 horas. As terras raras são extraídas a partir do resíduo por lixiviação com ácido clorídrico. Verificou-se que a fração de terras raras dissolvida na lixiviação com ácido diminuiu à medida que o número atômico aumenta.

WU et al. 2007, realizaram a decomposição de aproximadamente 90% de um mineral misto contendo monazita e bastnasita, calcinando o material a 700 °C por 1 hora, usando

CaO–NaCl–CaCl. Inicialmente, a bastnaesita foi decomposta a 425–540 °C, com posterior decomposição da monazita na faixa de temperatura de 610–700 °C. A influência de NaCl- CaCl₂ na decomposição térmica do fosfato de terras raras (TRPO₄) com CaO foi testada com um experimento de análise termogravimétrica, por SU et al. 2007. Foi possível observar 79% de decomposição quando a mistura NaCl -CaCl₂ era de 10%, à 750 °C por 1 h.

XING et al. 2010, estudaram o comportamento de desfosforação do concentrado de monazita com carvão carbonizado em altas temperaturas. O concentrado de monazita foi calcinado a 1400 °C por 2 h e removeu 98% do fósforo. O CaO em CaO -CaCl -CaCl₂ tem a capacidade de decompor monazita na faixa de temperatura de 610 a 700 °C, como na Equação 2.3:



VAL'KOV et al. 2010, relataram o tratamento de monazita usando uma solução de KOH a 110–140 °C por 2–4 h. A partir do licor de lixiviação obtido, foram produzidos fertilizantes altamente eficazes de fósforo-nitrogênio-potássio. XU et al. 2012, investigaram a decomposição direta dos concentrados de terras raras por calcinação contínua com álcali concentrado. O estudo obteve uma taxa de decomposição de 95,8% de terras raras em temperaturas acima de 300 °C.

KUMARI et al. 2015, realizaram a decomposição térmica da monazita usando Na₂CO₃ e NaOH via processo de torrefação a 900 °C e 400 °C, respectivamente por 2 h para alcançar a conversão completa de fosfato de terras raras em seus óxidos. PANDA et al. 2014, realizaram estudos usando NaOH a 50% a 170 °C por 4 h em autoclave, o que resultou na remoção de 99,99% de fosfato da monazita. KUMARI et al. 2019, mostraram em seu estudo que a torrefação com NaOH é mais eficaz do que Na₂CO₃ para a desfosforação completa da monazita, pois requer menos energia, cerca de 400 °C, por 120 min, e uma menor proporção de reagente.

2.1.2. Processos de separação dos elementos terras raras

Os vários processos para a separação de terras raras utilizam essencialmente as pequenas diferenças de basicidade resultantes da redução do raio iônico do lantânio para o lutécio. As diferenças de basicidade influenciam na solubilidade dos sais, na hidrólise dos íons, e na formação de espécies complexas, e estas propriedades constituem a base dos procedimentos de separação por oxidação seletiva, precipitação fracionada, troca iônica e extração com solvente.

2.1.2.1 Oxidação seletiva

Dentre os elementos de terras raras o cério é o mais abundante e pode ser separado de forma relativamente fácil no início do processo de separação. Mediante a oxidação do Ce (III) para Ce (IV). Esta separação ocorre, pois, o cério é o único elemento lantanídeo estável em solução aquosa na forma de íon tetrapositivo (MUTHUCHAMY et al., 2002). Uma vez oxidado, Ce (IV) é separado dos elementos nas misturas trivalentes de hidróxido ou óxido de terras raras por dissolução seletiva de espécies trivalentes com ácido diluído, ou por dissolução completa em ácido concentrado, seguido por precipitação seletiva. A precipitação de até 99,8% de sais de cério puro não remove completamente o cério da solução e medidas adicionais são necessárias. Um processo considerado particularmente eficaz para a recuperação de cério a partir de qualquer solução de lixiviação ácida contendo terras raras utiliza a oxidação e extração por solvente (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004), conforme mostrado na Figura 2.2.

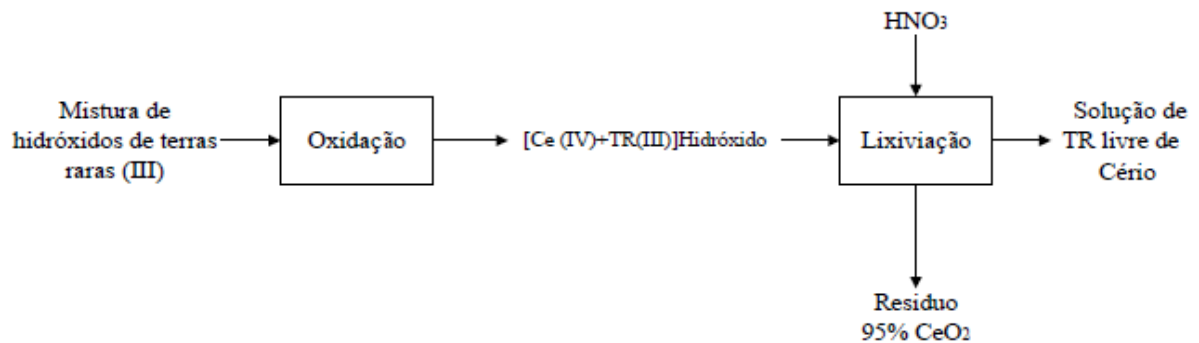


Figura 2.2. Fluxograma de separação do cério. (Adaptado de GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).

2.1.2.2 Precipitação Fracionada

O fracionamento de terras raras baseia-se nas diferenças de propriedades dos constituintes na fase aquosa. Para a precipitação fracionada os sulfetos duplos e hidróxidos são os mais utilizados (MOELLER, 1975). A técnica pode ser utilizada para o fracionamento preliminar de misturas de lantanídeos. As terras raras leves (grupo do cério) são fracamente solúveis como sulfatos duplos, enquanto, as terras raras pesadas (grupo do ítrio) são bastante solúveis. A precipitação se inicia a partir de uma solução de sulfatos ou nitratos de lantanídeos com adição de sulfato de sódio. A adição de hidróxido de amônio permite a obtenção de concentrados dos diversos lantanídeos presentes em solução. Precipitações fracionadas também são possíveis para o grupo do cério com oxalato e para o ítrio com ferrocianetos com resultados aceitáveis.

2.1.2.3 Troca iônica

Na separação dos lantanídeos através de troca iônica são empregadas resinas do tipo catiônica. A afinidade dos lantanídeos decresce do lantânio para o lutécio, ou seja, com o decréscimo do raio iônico (MOELLER, 1975). Na etapa de carregamento não se obtém uma separação desejada, pois as afinidades são próximas entre os elementos. Na etapa de eluição, o agente de extração estabelece uma eluição diferencial para os diversos elementos anteriormente

carregados na resina. O EDTA é o agente eluente mais comumente empregado para reextração de resinas carregadas com terras raras. As constantes de estabilidade dos lantanídeos com EDTA crescem do lantânio para o lutécio. A troca iônica tem mostrado ser efetiva na separação de complexos das terras raras de alta pureza, mas geralmente requer processamento de soluções muito diluídas. Limitações técnicas e econômicas deste processo de separação têm restringido seu uso em escala industrial.

2.1.2.4 Extração por solvente

O método de separação extração por solvente é aceito como a tecnologia comercial mais apropriada para a separação de terras raras, por ser capaz de trabalhar com uma grande quantidade de licores (PEPPARD et al., 1953). A separação depende da distribuição preferencial de terras raras individuais entre duas fases líquidas imiscíveis, que estão em contato entre si. Uma das fases líquidas é uma solução aquosa e a outra é uma solução orgânica. A fase orgânica utilizada na extração por solvente consiste geralmente em duas ou mais substâncias. Os extratantes utilizados no processo são divididos em três classes: ácidos, básicos e neutros ou de solvatação. O extratante é responsável por coletar as espécies de terras raras para a fase orgânica. Na Tabela 2.1 são apresentados alguns extratantes.

Os ácidos carboxílicos são solúveis em hidrocarbonetos e extraem por troca catiônica. A extração é conduzida em meio neutro. O uso de diferentes ácidos carboxílicos, incluindo ácidos naftênicos e ácidos versático, para a extração de íons metálicos de terras raras tem sido relatado (BAUER e LINDSTROM, 1964). O mais utilizado para extração de terras raras é o ácido versático. Versatic 911 tem de 9 a 11 átomos de carbono e versático 10 tem 10 átomos de carbono. Estes dois são os mais importantes e amplamente utilizados.

Tabela 2.1. Classes de extratantes utilizados na extração por solvente (ABREU, 2011).

Classes de extratantes	Tipos	Exemplos
Extratantes ácidos (não quelantes)	Ácidos Carboxílicos	Ácido Versático
	Ácidos Fosfóricos	DEHPA
	Ácidos Fosfínicos	Cyanex 272
	Ácidos Fosfônicos	EHEHPA (PC-88A)
Extratantes ácidos (quelantes)	Hidroxioximas	LIX 63
	2-hidroxibenzofenona oximas	LIX64
Extratantes básicos	Aminas Primárias	Primene JMT
	Aminas Terciárias	Alamina 336
	Aminas Quaternárias	Aliquat 336
Extratantes de solvatação	Éster Fosfórico	TOPO

Ácidos organofosforados incluem os ácidos fosfórico, fosfônico e fosfínico. O DEHPA é o ácido organofosforado mais investigado e disponível. Os ácidos organofosforados são extratantes típicos de troca catiônica (MCGILL, 1993). DEHPA pode extrair a partir de uma variedade de meios aquosos, incluindo nitrato, sulfato, cloreto e perclorato. O meio cloreto é considerado o melhor para extrair. Cloretos ou sulfatos são os preferidos para a separação de neodímio e samário. Além disso, os sulfatos são aparentemente mais seletivos para a separação de cério e outros elementos de terras raras (MCGILL, 1993).

O ponto de partida para a linha de extratantes Cyanex é a fosfina, PH_3 . A Cytec Canada Inc. produz fosfina desde 1970 pela conversão de fósforo por meio de processo ácido. A capacidade de produzir fosfina comercialmente abriu o caminho para a produção de toda uma gama de derivados, seja pela adição catalisada por ácido de fosfina a um aldeído ou pela adição de radicais livres a uma olefina. Assim, os óxidos de fosfina podem ser produzidos pelas seguintes reações (Equação 2.4 e Equação 2.5):



A formação de óxidos de mono e dialquil fosfina, ou seja, $(C_nH_{2n+1})_2 POH$, é favorecida pelo uso de olefinas estericamente impedidas, como 2,4,4-trimetil-1-penteno e/ou operação da reação em alta pressão (4 MPa). O tio-análogo pode ser feito facilmente pela reação da trialquil fosfina com enxofre elementar em vez de peróxido de hidrogênio.

Os ácidos fosfínicos são produzidos usando misturas de derivados de mono-dialquil fosfina e tratando-os com peróxido de hidrogênio. A partir do produto resultante, o monoácido é removido por depuração cáustica e a principal impureza no ácido dialquifosfínico é o correspondente óxido de trialquifosfina. Os tioanálogos dos ácidos fosfínicos podem ser produzidos tratando os derivados de dialquifosfina com enxofre elementar e NaOH para formar os sais de sódio que podem então ser convertidos em ácidos por tratamento com ácido mineral. A gama de reagentes Cyanex é apresentada na Tabela 2.2 juntamente com as suas utilizações, reais e potenciais.

O mais conhecido de toda a linha de reagentes Cyanex da Cytec é o Cyanex 272. Este reagente, ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, desenvolvido especificamente para a separação de cobalto de níquel por SX de soluções de sulfato fracamente ácidas, tornou-se disponível no início dos anos 1980. A cinética de extração e remoção do Cyanex 272 é semelhante à dos outros ácidos organofosforados. Assim, em geral, um tempo de residência de 3 minutos para extração e reextração é considerado adequado.

Os extratantes aniônicos correspondem às alquilaminas e sais quaternários de amônio. A extração depende da capacidade do íon metálico de formar espécies aniônicas em fase aquosa que são então extraídas como pares de íons pelos sais de amina em um processo de troca iônica (PRESTON e DU PREEZ, 1990).

Tabela 2.2. Alguns reagentes Cyanex usados na extração por solvente.

Cyanex	Fórmula química	Usos (reais e potenciais)
272	$(C_8H_{17})_2P(O)OH$	Separação de Co de Ni, separação de terras raras, extração de zinco
301	$(C_8H_{17})_2P(S)SH$	Extrai seletivamente muitos metais pesados de metais alcalinos e alcalino-terrosos e manganês
302	$(C_8H_{17})_2P(S)OH$	Semelhante ao desempenho do CYANEX 272, exceto que a extração ocorre em pH mais baixo e o Co é separado do Mn
921	$(C_8H_{17})_3PO$	Recuperação de urânio de ácido fosfórico de processo úmido, recuperação de ácido acético de efluentes aquosos
923	R_3PO	Recuperação de ácidos carboxílicos, fenol e etanol de efluentes, separação de Nb de Ta, remoção de As, Sb e Bi de eletrólitos de cobre, extração de ácidos minerais
471X	$(C_4H_9)_3PS$	Recupera prata seletivamente, separa Pd de Pt, extraí mercúrio e ouro

2.1.3. Desenvolvimento da indústria de separação dos elementos terras raras

A separação das terras raras utilizando a técnica de extração por solvente teve início em 1930. O esquema do processo é mostrado na Figura 2.3. Normalmente, a transferência dos íons metálicos a partir da solução aquosa para a fase orgânica não ocorre completamente em um único contato. Vários contatos podem ser necessários. Isso também vale para a lavagem e reextração.

Em 1953, Oak Ridge National Laboratory isolou o primeiro quilo de Gd_2O_3 (98% Gd_2O_3), utilizando ácido nítrico a partir de uma mistura de terras raras com 25% de Gd_2O_3 (WEAVER et al., 1953). Utilizando uma técnica similar, WEAVER et al. 1974, obtiveram 98% de pureza do Sm_2O_3 . A separação de terras raras a partir de monazita utilizando TBP foi

investigada por BOCHINSKI et al. 1958. Um esquema completo para a separação de todas as terras raras por extração com solvente foi proposto por CALLOW, 1967.

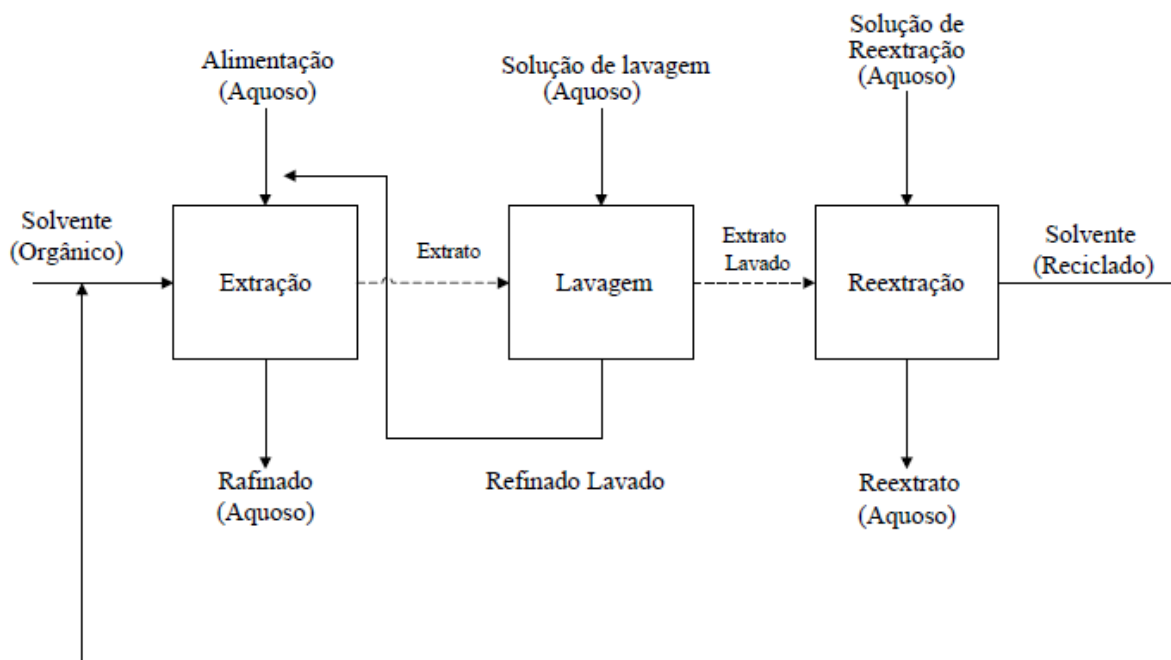


Figura 2.3. Fluxograma típico de extração por solvente (Adaptado de GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).

PEPPARD et al. 1957, sugeriram o uso de DEHPA para a separação de terras raras. O DEHPA pode ser utilizado em sistemas de cloreto ou de sulfato, tanto para obter concentrados de terras raras a partir de misturas complexas quanto para isolar terras raras individuais com alta pureza. Foi possível obter 99,8% de óxido de lantânio puro usando DEHPA em 14 estágios contracorrentes de extração a partir de uma alimentação de cloreto de didímio contendo 45% de La_2O_3 , 35% de Nd_2O_3 , 10% de Pr_6O_{11} e 5% de Sm_2O_3 .

PANDA et al. 2013, conduziram um estudo utilizando uma mistura binária de Cyanex 272 e Cyanex 921/923 em querosene para a extração por solvente de neodímio a partir de um meio ácido. Foram investigados os efeitos de vários parâmetros, como tempo de equilíbrio, concentração de íons nitrato e molaridade. O efeito do tempo de equilíbrio na extração foi estudado entre 2 e 60 min. A percentagem de extração aumentou de 7,7 para 46,8%

quando o tempo aumentou de 2 para 15 minutos e, em seguida, diminuiu. A extração de Nd usando a mistura binária de Cyanex aumentou de 49,6 para 59,2% com o aumento na concentração de ácido e, em seguida, diminuiu com o aumento adicional na concentração do extratante. Foi observada sinergia ao longo de todo o processo. O efeito da Cyanex 921 / Cyanex 923 na extração na presença de Cyanex 272 foi estudado variando suas concentrações de 0,01M a 0,1M, na mistura. A extração aumentou de 33% a 73,3% e de 50% a 83,3%, com um aumento gradual na concentração de Cyanex 921 / Cyanex 923 de 0,01M a 0,1 M, respectivamente. Foi observado antagonismo com 0,01 M e 0,02 M de Cyanex 921, e um efeito sinérgico foi verificado quando a concentração de Cyanex 921 aumentou de 0,04M a 0,1M. Esse aumento sinérgico na maior concentração deve-se à inclusão do Cyanex 921 como um extratante solvatante, substituindo as moléculas de água nas coordenadas complexas de metal, tornando-o mais hidrófobo e, conseqüentemente, aumentando a extração. Foi observado um efeito sinérgico ao longo de toda a faixa de concentração do Cyanex 923.

PANDA et al. 2014, desenvolveram um estudo utilizando Cyanex 921 em querosene para a extração por solvente de neodímio a partir de um meio ácido contendo nitrato. Foram investigados o efeito do tempo de equilíbrio e da temperatura na extração, bem como o efeito das concentrações de ácido nítrico, nitrato e Cyanex 921. No estudo, constatou-se que a extração de Nd aumenta gradualmente de 25% para 55% à medida que o tempo aumenta de 1 a 15 minutos e permanece constante após esse ponto, indicando saturação da fase orgânica. O comportamento da extração com Cyanex 921 em diferentes concentrações de ácido nítrico também foi estudado. Após a análise, verificou-se que a extração de Nd aumenta de 21,7% para 29,6% com o aumento da concentração de 0,001 M para 0,008 M, mas quando a concentração de ácido é aumentada para 0,01 M, a extração diminui, possivelmente devido à extração de HNO_3 . Diferentes concentrações de KNO_3 foram utilizadas para investigar o envolvimento dos íons nitrato na extração. Verificou-se que a extração aumentou com o

aumento da concentração de íons nitrato, atingindo uma concentração máxima de 0,45 M e, em seguida, diminuiu com o aumento adicional na concentração. Na extração utilizando várias concentrações de Cyanex 921 em querosene, descobriu-se que a extração aumentou com o aumento na concentração do extratante, atingindo um máximo de 97,6% quando a concentração de Cyanex 921 foi de 0,5 M.

PANDA et al. 2015, realizaram um estudo sobre a extração de lantânio e neodímio a partir de uma solução clorídrica contendo terras raras. Foram analisados os efeitos da concentração do Cyanex 272, do tempo de contato e da razão entre a fase orgânica e a fase aquosa. A extração de lantânio aumentou de 12% para 73% em pH 3, enquanto a recuperação de neodímio aumentou de 65% para 97% em pH 2,7. Observou-se também o efeito do tempo de contato na extração, verificando-se um aumento da extração com o aumento do tempo de contato. Em apenas 5 minutos, a extração alcançou cerca de 31% de La e 63% de Nd em pH 2 e 2.5. Em relação à razão entre a fase orgânica e a fase aquosa (O / A), observou-se que a extração de La aumentou de 80% para 99%, enquanto a extração de Nd aumentou de 61% para 99% com o aumento das razões de 1:5 a 5:1. Isso pode ser atribuído ao aumento da disponibilidade de reagente para a extração.

MORAIS e CIMINELLI, 2004, desenvolveram um processo para a obtenção de La_2O_3 de alto teor, com um rendimento de 99,9%, utilizando experimentos contínuos em 8 etapas de extração, lavagem e 6 estágios de reextração. Os experimentos foram realizados com os extratantes DEHPA e EHEHPA. As seguintes variáveis foram investigadas: concentração do extratante, concentração de terras raras na alimentação, tempo de contato, pH e concentração de ácido clorídrico. De acordo com o estudo, a extração de lantânio (La), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd) aumenta à medida que a concentração do extratante aumenta de 0,5 a 2 M. O aumento na extração de La em comparação com Nd pode ser explicado pela diferença na acidez desses elementos, que aumenta de La para Lu. Essa diferença está relacionada a uma diminuição

sistemática e suave no raio iônico dos elementos terras raras, conhecido como a contração dos lantanídeos. Essa contração aumenta com o número atômico na série dos lantanídeos (GSCHNEIDNER, 1980; SUNDARAM, 1987).

O desempenho do extratante Cyanex 923 (MU et al., 2019) foi estudado para extrair cério (Ce) e fósforo (P) de uma solução de H_2SO_4 , diluída em n- heptano. A concentração de H_2SO_4 não influenciou na taxa de extração de Ce (IV). No entanto, devido à extração por competição, a taxa de extração de P diminuiu com o aumento da concentração de H_2SO_4 . O processo de extração com o licor de ácido sulfúrico indica uma abordagem potencial para recuperar Ce (IV) e P em recursos de terras raras leves.

AGARWAL et al. 2018, relataram a extração de Eu (III) a partir de soluções de ácido clorídrico usando PC88A e Cyanex 572 em querosene. A extração de Eu (III) aumentou de 9% para 100% quando PC88A foi utilizado, enquanto a extração aumentou de 2% para 100% quando Cyanex 572 foi empregado na faixa inicial de pH de 1,3–5. O estudo também mostra que o PC88A é mais eficiente na separação de Eu (III) de terras raras leves, enquanto Cyanex 572 proporciona maior separação de Eu (III) de terras raras pesadas.

NIE et al. 2018, estudaram a capacidade de extração de Sc (III) da solução de lixiviação de resíduo de tungstênio (W) usando Cyanex 572, P507, Cyanex 923 e TBP em diferentes concentrações de extratantes. Cyanex 572 apresentou um desempenho melhor do que P507, Cyanex 923 e TBP. Em relação à recuperação de escândio de resíduo de tungstênio usando Cyanex572, a composição de escândio aumentou quase oitocentas vezes e o rendimento atingiu 90,9%.

A seletividade de separação de Th e elementos terras raras de um resíduo radioativo foi estudada por WANG et al. 2017, e a ordem de extração de Th e dos elementos terras raras individuais por Cyanex 572 segue a seguinte sequência: Ho <Er <Tm <Yb <Lu <Th.

DASHTI et al. 2021, estudaram o efeito do sistema sinérgico de Cyanex 572 e TBP na extração e separação de seis ETRs: praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), térbio (Tb) e érbio (Er) em meio de cloreto. Ao contrário de estudos anteriores, investigaram a extração e separação de elementos que representam diferentes grupos de ETRs (leves, médios e pesados). Observou-se que Cyanex 572 foi ineficiente na extração de ETRs leves como Nd e Pr, no entanto, para a extração do ETRs médios como Sm e Eu, os valores de extração aumentaram para 9% e 20%, respectivamente. Esses valores, embora superiores, ainda são insatisfatórios. Já para os dois ETRs pesados, Tb e Er, os resultados foram aceitáveis, com taxas de extração entre 75% e 90% a pH 1,5. Uma mistura de TBP - Cyanex 572 não mostrou um efeito sinérgico considerável para a extração de elementos terras raras leves como Nd e Pr. No entanto, a adição de 75% de Cyanex 572 e 25% de TBP resultou em uma melhoria na extração de Sm, Eu e Tb. O estudo demonstrou que uma mistura de 25% de TBP e 75%, de Cyanex 572, a pH 1.5, pode ser considerada como a combinação sinérgica ideal. No entanto, Cyanex 572 isoladamente exibiu uma taxa de extração mais alta para Er.

2.2. TÓRIO

Tório e urânio são os elementos radioativos de ocorrência natural. Enquanto o urânio possui três isótopos naturais diferentes: ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , nas proporções de 99.27%, 0.72% e 0.006% respectivamente, o tório possui um único isótopo natural, o ^{232}Th . O ^{238}U é considerado um isótopo fértil, pois pode dar origem a outro elemento por reação nuclear induzida, já o ^{235}U é considerado um isótopo físsil, ou seja, pode ser usado na obtenção de outros elementos por reações de fissão nuclear. O ^{232}Th não tem o mesmo caráter físsil, mas é um reprodutor de outro físsil, ^{233}U . O ^{233}U apresenta fator de fissão maior do que o ^{235}U e ^{239}Pu (CHOPPIN e RAYDBERG, 1980), o que significa que ele pode se tornar um importante combustível em reatores nucleares.

O ^{232}Th é um isótopo estável com meia-vida longa de 14,05 bilhões de anos que pode representar um risco à saúde humana. A toxicidade deste íon é tão alta que mesmo em pequenas quantidades pode causar diversas doenças e distúrbios aos seres vivos. Há risco de câncer ósseo para pessoas expostas ao tório por muito tempo e a inalação de tório ao longo do tempo pode causar diferentes tipos de câncer.

2.2.1. Disponibilidade do tório

Tem sido amplamente relatado que o tório é três a quatro vezes mais abundante do que o urânio (CHAUDHURY et al., 2022). O tório geralmente é encontrado associado a elementos lantanídeos, principalmente na monazita (Tabela 2.3). A areia monazítica é encontrada em grandes quantidades na Índia, China, Brasil, Estados Unidos e Austrália. Hoje, o tório é inteiramente produzido como subproduto na extração de elementos de terras raras ou da produção de titânio. Isso se deve à baixa demanda industrial de tório, uma vez que ainda não foi utilizado para produção comercial de energia em reatores nucleares. Portanto, pouca exploração de tório foi feita, o que esclarece por que há incerteza sobre suas reservas mundiais totais (VIJAYAN et al., 2017).

A ocorrência do tório, nas terras raras foi revisada por JORDENS et al. 2013. Até 5% de urânio é geralmente encontrado na xenotima e raramente na monazita, embora ocasionalmente, quando encontrado, seu teor é alto, por volta de 16%. Grandes quantidades de tório são comumente encontradas na monazita, e pode chegar a 20%. Bastnasita geralmente hospeda uma pequena quantidade de urânio e muitas vezes certa quantidade de tório.

Tabela 2.3. Teor de Th em minerais de TR (Adaptado de JORDENS et al., 2013).

Minerais	Fórmula química	Porcentagem em peso (%)		
		TR ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂
Bastnasita	(Ce, La) (CO ₃) F	70-74	0-0,3	0,09
	(La, Ce) (CO ₃) F			
Monazita	Y (CO ₃) F	35-71	0-20	0-16
	(Ce, La, Nd, Th) PO ₄			
	(La, Ce, Nd, Th) PO ₄			
Xenotima	(Nd, Ce, La, Th) PO ₄	52-67	-	0-5
	YPO ₄			

Durante as últimas décadas, a maior parte da energia nuclear foi produzida por reatores que usam UO₂ como combustível em um ciclo de combustível único. A alta taxa de consumo de urânio, torna o recurso natural desse combustível limitado a este século, mesmo com o alto custo do minério de urânio (IAEA, 2005). Para aumentar a utilização do urânio, o plutônio já foi reciclado em reatores térmicos e é utilizado como combustível misto (MOX) de U/Pu nos mesmos reatores (IAEA, 2005). Outra opção é a utilização de óxido (tório/urânio) como combustível misto.

O uso da opção de combustível à base de tório em reator nuclear tem muitas vantagens: i) maior número de nêutrons produzidos por nêutron absorvido entre todos os isótopos termicamente físeis, ii) a produção de xenônio e samário é 20% menor do que outros isótopos fissionáveis; iii) redução da radiotoxicidade do combustível irradiado. Além das vantagens neutrônicas, o óxido de tório (ThO₂) é relativamente inerte e não oxida, ao contrário do UO₂.

Ainda possui maior condutividade térmica e menores coeficientes de expansão térmica em relação ao UO₂, bem como um ponto de fusão alto (3300 °C). A liberação de gás de fissão em combustíveis nucleares irradiados é menor do que em UO₂. Essas propriedades

tendem a melhorar as características nucleares e térmicas dos combustíveis mistos de urânio e tório em comparação com os atuais combustíveis de urânio (SAH et al., 2008).

2.2.2. Processo de separação do tório

2.2.2.1 Precipitação fracionada

O método clássico para separação é a precipitação fracionada por meio do controle do pH e a dissolução seletiva. Essa técnica explora as diferenças de solubilidade entre o tório e as terras raras presentes na amostra (VASCONCELLOS, 2000). A precipitação fracionada do tório ocorre através do controle do pH com o uso de um agente neutralizante. Um dos agentes mais indicados para a precipitação é o hidróxido. O pH de precipitação dos hidróxidos de terras raras ocorre na faixa de 2 a 8,0 em meio cloreto e sulfato (JHA et al., 2016). Em meio cloreto, a precipitação irá ocorrer entre 2,5 e 5,5. A precipitação é quase completa na faixa de pH de 4,8 a 5,8 com menor co-precipitação de terras raras. Em meios sulfatados, grandes quantidades de fosfato estão presentes na solução, resultando em deslocamento do pH da precipitação do tório (SANDINO e RUN, 1992). A precipitação do tório e a co-precipitação das terras raras com variação de pH em meio sulfato foram bastante variáveis em diferentes investigações, provavelmente devido as diferentes quantidades de fosfato nas soluções.

Um processo foi sugerido por AMER et al. 2013, para separar urânio, tório e terras raras usando precipitação com oxalato para o processamento de um concentrado de monazita. Em uma solução de sulfato contendo 0,147 g/L de U, 2,51 g/L de Th e 23,93 g/L de terras raras, 98% de tório e 99% de terras raras precipitaram-se a pH 0,7 a 60°C, respectivamente, enquanto o urânio permaneceu na solução. O tório precipitado foi subsequentemente dissolvido seletivamente em uma solução contendo 150 g/L de Na_2CO_3 e NaHCO_3 em uma proporção de 3:1 a 75°C. ZHANG, 1982, desenvolveu um processo para remover o tório do carbonato de terras raras a partir de uma solução de lixiviação de sulfato de

terra rara com 224 g/L de Na_2CO_3 à temperatura ambiente para lavar o carbonato de terras raras, redistribuíram-se 98% do tório para a solução com a razão de ThO_2/TRO no precipitado diminuindo de 0,04% para 0,007%. A perda de terra rara foi inferior a 3%. Isto demonstra novamente que a separação do tório das terras raras pode ser efetivamente alcançada usando Na_2CO_3 .

2.2.2.2 *Extração por solvente*

A extração por solvente é amplamente utilizada em separações de terras raras (BROWN e SHERRINGTON, 1979). O ácido Di- (2-etilhexil) fosfórico (DEHPA) e éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etilhexil fosfórico (EHEHPA) são extratantes comumente usados que extraem as terras raras pesadas (SATO, 1989). DEHPA pode extrair terras raras a um pH muito baixo e é comumente usado para a separação de terras raras médias. EHEHPA tem sido comumente usado para a separação de terras raras adjacentes em soluções de cloreto para obter produtos individuais de terras raras (YAN et al., 2006). Tanto DEHPA quanto EHEHPA extraem fortemente U e Th mesmo em soluções altamente ácidas (SATO, 1962). Uma extração razoavelmente boa de Th de EHEHPA também pode ser obtida por uma solução de ácido sulfúrico forte (MUTCHUCHAMY et al., 2002).

O TBP (fosfato de tri-n-butilo) é o extratante preferido para separar U, Th e terras raras no meio nitrato. A extração de U por TBP é mais forte que a de Th e terras raras. Menzies e Rigby (1961) usaram 5% (v/v) de TBP em xileno para extrair urânio e separá-lo de tório e terras raras em uma solução de lixiviação de nitrato. O urânio e o tório também podem ser extraídos por TBP a partir de meios de ácido clorídrico formando $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TBP}$ e $\text{ThCl}_4 \cdot 3\text{TBP}$, respectivamente. No entanto, suas extrações requerem uma concentração muito alta de ácido clorídrico. Nenhuma aplicação prática foi encontrada devido ao alto consumo de HCl e sua alta corrosividade.

Os compostos de amina são bons para a extração de U e Th e sua separação de terras raras em soluções de sulfato (ZHU e CHENG, 2011). Todos os compostos de amina, incluindo

aminas primárias, secundárias, terciárias e sais de aminas quaternárias, foram amplamente investigados. Entre eles, a amina terciária tem uma seletividade muito alta para a extração de U sobre Th e terras raras e têm sido amplamente utilizada na indústria de urânio. Os regentes de amina terciária comerciais representativos incluem Alamine 336, Alamine 304, Alamine 308 e Adogen 364. As aminas primárias comerciais mais utilizadas são Primene JMT e N1923. Muitas investigações foram realizadas e vários processos foram desenvolvidos usando aminas terciárias e aminas primárias para separar urânio e tório de terras raras em soluções de lixiviação de sulfato ácido (LI et al., 2004).

2.3. O PAPEL DOS DILUENTES NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO

Os diluentes desempenham um papel importante no processo de extração por solvente. O comportamento de extração dos extratantes é regulado pelas propriedades físicas dos diluentes, ou seja, constante dielétrica, polaridade, viscosidade, densidade e parâmetro de solubilidade (REICHARDT, 2003). Além de tudo isso, bons diluentes devem ter baixa volatilidade, solubilização na fase orgânica, alto ponto de fulgor e pronta disponibilidade com preço acessível. Predominantemente, os diluentes são categorizados em dois grupos com base em sua polaridade, ou seja, (i) diluentes ativos (polares) e (ii) diluentes inativos (não polares). Em geral, os diluentes polares apresentam baixa razão de distribuição, pois interagem com os extratantes por meio da interação dipolo-dipolo e os extratantes ficam menos disponíveis, o que diminui a extração. Mas no caso de complexos de pares de íons (polares) como ácidos, eles aumentam a razão de distribuição aumentando a solvatação das espécies extraídas (DATTA et al., 2015). Alguns dos exemplos de diluentes ativos são solventes aromáticos halogenados, hidrocarbonetos clorados, álcoois e cetonas. Os diluentes inativos são bons solventes e geralmente suavizam o procedimento de extração, aumentando a solubilidade das espécies extraídas na fase orgânica. Pelo contrário, os diluentes inativos apresentam solvatação pobre para os complexos polares e, portanto, diminuem a proporção de

distribuição. Eles incluem hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, aromáticos substituídos por alquil. De forma abrangente, os diluentes alifáticos apresentam melhor extração em comparação com os diluentes aromáticos (PRADHAN et al., 2020). O desempenho dos diluentes é avaliado por sua composição química. O conteúdo aromático dos diluentes os torna menos inativos perto do íon metálico, bem como das espécies extraídas. Consequentemente, a extração dos íons metálicos diminui com o aumento dos constituintes aromáticos. No entanto, vale ressaltar que o comportamento da extração não pode ser totalmente decidido pela quantidade de conteúdo aromático dos diluentes. Outro papel importante desempenhado pelo diluente no processo de extração é modular o parâmetro termodinâmico, ou seja, a entalpia da isoterma de extração. Embora sua função no processo de extração seja digna de nota, eles são frequentemente assumidos como inertes ou inativos no equilíbrio de extração. No entanto, eles afetam muito as taxas de distribuição (PRADHAN et al., 2020).

2.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

No passado, a caracterização das terras raras era difícil e complicada devido às suas semelhanças físicas e químicas, o que resultava em inúmeras interferências e coincidências. As técnicas utilizadas incluíam gravimetria, titulação, espectrometria e a absorção atômica (ANDREEV et al., 1974). Com o avanço da tecnologia, a caracterização se tornou mais simples e os métodos atuais incluem a análise de ativação de nêutrons, espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), espectrometria de massa de descarga luminosa de raios-X, espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de ruptura induzida por laser, espectrometria de emissão (MP-AES) e plasma de micro-ondas. A seguir, serão brevemente consideradas algumas das técnicas analíticas importantes usadas nesse trabalho.

2.4.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica atômica analítica bem estabelecida para análise química qualitativa e quantitativa de amostras ambientais com diversas matrizes e uma ampla faixa elementar. O XRF pode oferecer resultados analíticos rápidos, não destrutivos e multielementares com sensibilidade na faixa de 10^{-8} g. Uma das vantagens das técnicas de XRF é a possibilidade de realizar análises diretamente em amostras sólidas, o que geralmente implica preparação de amostra mais simples e redução considerável no uso de reagentes.

O princípio básico da técnica XRF é o uso de radiação de excitação para produzir ionização nas camadas internas dos átomos presentes na amostra devido à absorção fotoelétrica. Os comprimentos de onda dos raios X emitidos são usados para identificar os elementos presentes na amostra. Os espectrômetros XRF são divididos em duas categorias principais, dependendo dos fundamentos do sistema de detecção: sistemas dispersivos de comprimento de onda (WDXRF) e sistemas dispersivos de energia (EDXRF). Ambas as configurações, WDXRF e EDXRF, têm sido amplamente utilizadas para a análise de amostras sólidas ou líquidas após um procedimento de pré-concentração. A seleção é baseada nos requisitos de uma determinada finalidade. Por exemplo, os sistemas EDXRF são preferidos se forem necessárias informações de múltiplos elementos e o WDXRF é geralmente selecionado se for necessária uma determinação rápida e precisa de apenas alguns elementos, mas a flexibilidade é de pouca importância.

Nos últimos quinze anos, a energia dispersiva é de longe o sistema XRF mais utilizado em estudos ambientais (cerca de 96%), em comparação com o WDXRF (4%) (WEST et al., 2010). A análise qualitativa é uma característica imbatível do EDXRF devido à sua capacidade multielementar, à possibilidade de realizar análises sólidas com um tratamento mínimo da amostra, e o uso de sistemas portáteis de XRF (LEROUX et al., 2018). No entanto,

algumas das limitações do XRF neste domínio são a sensibilidade limitada para alguns elementos relevantes e questões de sobreposição de algumas linhas de raios X características. Particularmente, o limite de detecção para a maioria dos elementos ainda está dentro da faixa de mg kg^{-1} e uma sensibilidade mais baixa é encontrada até mesmo para elementos leves. Até agora, essas limitações parecem ser uma característica intrínseca desta técnica, mas novas melhorias instrumentais analíticas bem como novas estratégias de separação/pré-concentração estão atualmente lidando com essas restrições. Portanto, o potencial para aplicações ambientais do XRF parece infinito. Hoje em dia, a maioria dos estudos ambientais por XRF estão relacionados à análise quantitativa. A estratégia de quantificação depende do tipo de amostra, analito, preparação da amostra e até mesmo da instrumentação XRF disponível.

2.4.2. Espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

O ICP-OES é uma técnica analítica de múltiplos elementos usada para a determinação precisa de diferentes elementos em vários níveis de concentração. O processo se inicia com a conversão de uma amostra líquida em um aerossol, que é transportado para o plasma acoplado indutivamente a alta temperatura. No plasma, a amostra passa por processos de dessolvatação, vaporização, atomização e ionização. O plasma é um gás parcialmente ionizado, gerado por uma descarga em um gás inerte e aquecido por indução em uma tocha de quartzo dentro de uma bobina de indução conectada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência adequadas. Os átomos e íons da amostra absorvem energia do plasma, fazendo com que os elétrons se movam entre diferentes níveis de energia. Quando os elétrons retornam ao estado fundamental, ocorre a emissão de luz em comprimentos de onda específicos para cada elemento. As intensidades de emissão medidas são então comparadas às intensidades de materiais de referência com concentrações conhecidas para determinar as

concentrações elementares na amostra desconhecida (GREENFIELD et al., 1964). A espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplado é uma técnica eficiente para a determinação quantitativa de elementos em matrizes muito variáveis, incluindo as terras raras (NAVARRO et al., 2002). A técnica pode medir simultaneamente até 60 elementos com alta sensibilidade (BALARAM, 1995). A principal vantagem reside em seu limite de detecção relativamente baixo e em seus altos níveis de precisão para a maioria dos elementos. No entanto, o método apresenta interferências espectrais relacionadas à superposição de linhas e emissões de fundo, devido à complexa composição química da maioria dos materiais geológicos.

Por alguns anos após sua introdução, o ICP foi declarado livre de interferências. O ICP era superior às fontes de excitação de emissões anteriores e tinha uma menor presença de produtos químicos em comparação com as chamas de absorção atômica, o que levou a ignorar qualquer problema com interferências. Na realidade, o ICP demonstrou ser menos suscetível a interferências do que a maioria das outras técnicas espectrométricas comparáveis. No entanto, as interferências podem ser classificadas em dois tipos: matriz de efeitos e interferências espectrais. As interferências espectrais estão relacionadas ao espectrômetro, enquanto a matriz de efeitos estão relacionadas ao sistema de introdução de amostra e à fonte de excitação.

As interferências de matriz são provocadas por todos os constituintes da amostra, exceto o elemento em estudo (BIANCHI, 2011). Esses efeitos incluem: interferências de nebulização, transferência e dessolvatação, interferências químicas, ionização, atomização e volatilização. Essas transferências são chamadas de interferências não espectrais e resultam das propriedades físicas da solução da amostra, como viscosidade, densidade e tensão superficial, que alteram a transferência da amostra para o plasma ou o número de elétrons no plasma (BIANCHI, 2011). Para mitigar ou corrigir essas interferências, podem ser utilizados vários recursos, como correção da matriz, uso de padrão, calibração por adição de padrão, adição de surfactantes, diluição da amostra, separação da matriz e correção com modelos matemáticos.

A presença de muitas linhas iônicas e atômicas no espectro de emissão do ICP é um sério problema analítico. Esse tipo de interferência é uma das principais causas de erros de medição no ICP –OES. A interferência espectral pode ocorrer devido a luz difusa, sobreposição de linhas e radiação de fundo (NOLTE, 2003).

A luz difusa pode ser entendida como qualquer radiação registrada que não se origina da espécie analito na fonte de excitação. Ela pode surgir de vazamentos no espectrômetro, reflexos de luz do corpo do espectrômetro, ou reflexões que ocorrem além das fendas de saída de espelhos ou outras superfícies (KARADJOV et al., 2016). Com mais de 100.000 linhas de comprimento de onda registradas na faixa de 200 a 1000 nm, a sobreposição espectral é uma certeza (NOLTE, 2003). As sobreposições estão diretamente relacionadas ao poder de resolução do monocromador e diminuem quanto melhor for a resolução. No entanto, uma maior resolução não eliminará a sobreposição direta, mas poderia eliminar a sobreposição de linhas alternativas. A interferência de fundo ocorre devido à radiação de recombinação, que é emitida quando elétrons livres no plasma, que possuem uma distribuição contínua de energia, são capturados por um íon.

Um problema encontrado no uso do ICP é que a maioria das tabelas de comprimento de onda existentes não registra todos os espectros. Além disso, o ICP causa um maior alargamento das linhas em comparação com outras fontes, o que aumenta a incidência de interferência espectral de fundo (KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010). Ao longo dos anos, tabelas de comprimentos de onda foram elaboradas para fornecer orientação na seleção de linhas analíticas. No entanto, no ICP, as linhas iônicas são mais intensas e novas linhas iônicas não registradas podem aparecer. As interferências de fundo ocorrem devido à presença de linhas atômicas e iônicas muito intensas que são alargadas devido à alta concentração dos elementos na amostra. Além disso, a emissão de bandas moleculares também contribui para a radiação de fundo pelas espécies presentes no plasma. Portanto, é arriscado confiar exclusivamente em

tabelas de comprimento de onda para obter um registro completo de todas as linhas possíveis, sendo mais seguro estudar a região espectral em torno de cada comprimento de onda analítico escolhido para estabelecer se a linha está realmente livre de interferências.

Na seleção de linhas analíticas, o primeiro requisito é que a linha seja suficientemente sensível, ou seja, apresente alta intensidade mesmo para baixas concentrações do elemento analito. Essas linhas sensíveis são comumente chamadas de linhas proeminentes. O segundo requisito é que as linhas analíticas sejam o mais livres possível de interferências espectrais. No entanto, selecionar linhas livres de interferência não é uma tarefa fácil e requer conhecimento prévio da composição da matriz das amostras. É importante investigar a região espectral próxima às linhas analíticas para identificar possíveis interferências de outros elementos analíticos. Finalmente, não se pode ignorar as limitações físicas impostas pelo design do espectrômetro. Cada espectrômetro possui uma faixa de comprimento de onda permitida, que depende da distância focal do espectrômetro e do número de ranhuras por milímetro na grade de difração.

CAPÍTULO 3

OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE QUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS CONTIDOS NA MONAZITA

3.1. INTRODUÇÃO

A análise de elementos terras raras é uma tarefa difícil devido às semelhanças e similaridade entre os elementos, o que ocasiona inúmeras interferências. Interferência é o processo que afeta a interação elementar com a atomização da luz na espectroscopia atômica. Este efeito altera o sinal do analito durante sua medição devido à influência de elementos coexistentes. As interferências são divididas principalmente como interferências espectrais e interferências químicas. As interferências espectrais são causadas pela emissão de contaminantes em uma região de comprimento de onda semelhante ao analito. As interferências químicas são causadas devido à solubilidade ineficiente e à formação de sólidos. Isso torna a caracterização química um desafio porque pode levar a resultados de quantificação errôneos (FUJITA et al., 2015). A literatura recente sublinhou a necessidade de retificação de interferência com técnicas analíticas baseadas em plasma para tornar os resultados mais confiáveis (SENGUPTA et al., 2016).

Técnicas como espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), são ferramentas amplamente utilizadas para análise de ETR. O método analítico mais usado é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), entretanto, esta técnica também apresenta interferências espectrais relacionadas à superposição de raios e emissões, que dependem do tipo do equipamento usado, do sistema de introdução de amostra e fonte de excitação (NOLTE, 2021 e ZAWISZA et al., 2011).

Os protocolos de correção de interferência estabelecidos, como correções em branco e uso de padrões primários, não são adequados para matrizes complexas e desconhecidas. O ICP-OES é geralmente aplicado devido à maior tolerância matricial e menores custos do que o ICP-MS.

Amostras geológicas apresentam composição química complexa o que aumenta a possibilidade de interferência espectral. Ao longo dos anos, tabelas de comprimentos de onda foram elaboradas para fornecer orientação na seleção de raias analíticas a serem usadas no ICP-OES, entretanto estas tabelas têm limitações pois dificilmente representam a real composição das soluções oriundas de preparação de amostras geológicas, sendo necessário avaliar de forma experimental a região espectral em torno de cada comprimento de onda analítico escolhido a fim de estabelecer as raias espectrais livre de interferências de forma segura (ZAWISZA et al., 2011; AMARAL et al., 2016; AMARAL et al., 2017 e HUANG et al., 2000). Compreender o comportamento espectral, a evolução do pico e a ampliação por efeitos instrumentais e de matriz são aspectos importantes da análise.

3.2. MATERIAS E MÉTODOS

Para os procedimentos analíticos descritos neste trabalho, foi utilizado um ICP-OES, PerkinElmer 3000DV (Figura 3.1), equipado com um nebulizador de fluxo cruzado, um injetor de alumina de 2,0 mm di e uma câmara de pulverização Rytton Scott.



Figura 3.1. ICP-OES utilizado nas análises das amostras.

As curvas de calibração foram obtidas a partir de um branco e padrões preparados em laboratório a partir de padrões de 1000 ppm da Specsol. As condições operacionais e os parâmetros instrumentais foram: potência incidente de 650 W, frequência 60 Hz, fluxo de gás de plasma 0,91 L/min, fluxo de gás portador $0,81 \text{ min}^{-1}$, fluxo de gás refrigerante 7,51 L/min, taxa de captação 3,0 L/min, altura de observação acima da bobina de 10 mm, temperatura de aquecimento do nebulizador ultrassônico de 130 °C e temperatura de resfriamento de 3 °C.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Seleção de raias espectrais dos elementos das terras raras para análise por ICP-OES

A análise dos elementos terras raras contidos na lixívia ácida foi avaliada usando mais de uma linha de emissão do ICP-OES (AMARAL et al., 2016; AMARAL et al., 2017 e HUANG et al., 2000). As raias foram pré-selecionadas usando dados da literatura. A Figura

3.2, por exemplo, mostra a região entre 384,773 e 384,973 nm e a intensidade de emissão das raiais espectrais para diversos elementos das terras raras em concentrações entre 100 e 1000 mg/L. Nota-se neste caso em particular que a raia de emissão espectral do lantânio em 384.902 nm tem uma importante sobreposição com uma das raiais do disprósio, do samário e do promécio. Entretanto, para amostras com altas concentrações de lantânio e baixas concentrações destes elementos, como ocorre no caso da lixiviação da monazita, estas interferências são desprezíveis e esta raia espectral pode ser usada com segurança para análise de lantânio.

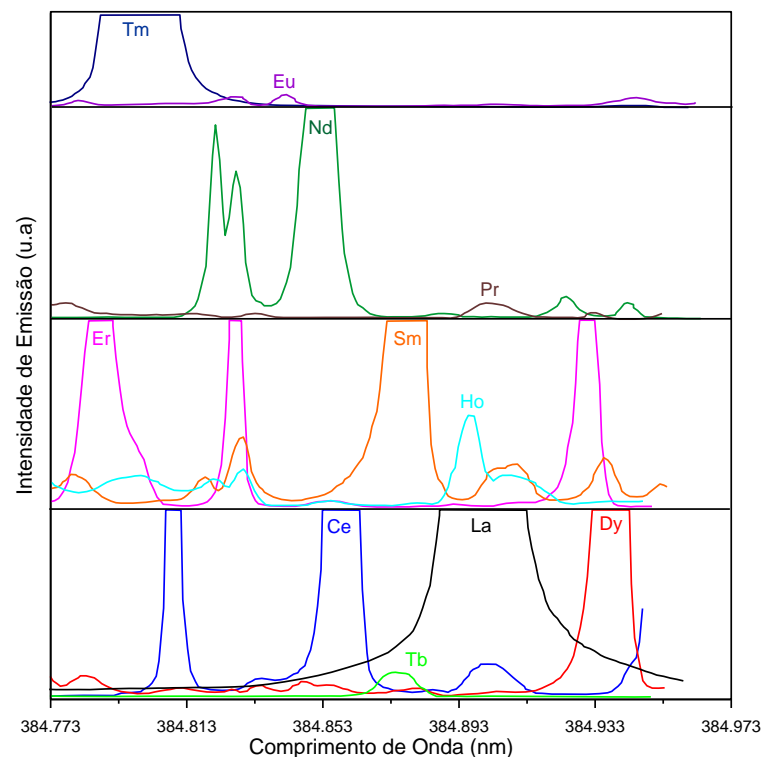


Figura 3.2. Interferência espectral na região de 384,773 e 384,973 nm. Curvas de intensidade de emissão *versus* comprimento de onda para solução aquosa com 5 mg/L de Tb, soluções com 1000 mg/L de La, Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, e Er e soluções com 100 mg/L de Pr, Nd, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu e Y (Adaptado de HUANG et al., 2000).

A viabilidade das raiais espectrais para análise dos elementos das terras raras foi avaliada individualmente usando soluções padrões separadas e misturadas. Inicialmente procedeu-se a seleção de 4 a 6 raiais espectrais mais proeminentes de cada elemento. Estas raiais

são apresentadas na Tabela 3.1. As melhores raias espectrais foram selecionadas de acordo com as intensidades apresentadas e a ausência de interferências.

Tabela 3.1. Raias espectrais selecionadas por elemento (ZAWISZA et al., 2011; AMARAL et al., 2016; AMARAL et al., 2017 e HUANG et al., 2000).

Elemento	Ce	La	Gd	Nd	Dy	Pr
	413,764	408,672	342,247	406,109	353,170	390,844
	418,660	379,478	336,223	401,225	394,468	414,311
Comprimento de onda	413,380	407,735	335,047	430,358	396,839	422,293
	393,108	403,169	308,199	424,738	407,796	
	456,236	384,902				
	401,239					
Elemento	U	Y	Th	Sm	Eu	Tb
	385,958	371,029	283,730	381,967	283,730	350,917
	367,007	324,227	401,913	412,970	401,913	384,873
Comprimento de onda	409,014	360,073	339,204	393,048	339,204	
	393,203			428,079	412,970	
	424,167					
	342,247					
Elemento	Ho	Er	Yb	Lu	Tm	Sc
	345,600	337,271	328,937	261,542	313,126	361,383
Comprimento de onda	339,898	349,910	369,419	291,139	346,220	357,253
	346,426	339,200	289,138	219,554		

Para o cério foram selecionadas 6 raias comuns neste tipo de estudo: 413,764; 418,660; 413,380; 393,108; 456,236 e 401,239 nm. Analisando as raias 413,764; 418,660; 413,380; 393,108 e 401,239 nm percebeu-se que as mesmas poderiam sofrer interferências espectrais a partir da emissão de outras raias de elementos que poderiam ser encontrados em quantidades relevantes na amostra como o: praseodímio (413,753; 418,948; 414,311 nm), neodímio (418,663; 401,225 nm) e urânio (401,913 nm). Para o cério foi selecionada a linha 456,236 nm, que pode sofrer interferências espectrais a partir da emissão do cério (455,531 nm) e do argônio (458,929 nm), elementos não encontrados na amostra.

Na seleção da linha ótima do lantânio, as raias 408,672 e 379,478 nm foram descartadas por apresentarem coincidências espectrais com cério, praseodímio e neodímio. As

raias 407,735 e 403,169 nm também foram descartadas porque podem apresentar interferências espectrais a partir da emissão do cério (407,585 nm) e do gadolínio (403,298 nm). Desta forma foi selecionada a linha com menor interferências: a 384,902 nm.

Para o gadolínio foi selecionada a linha 432,247 nm, as demais raias apresentavam coincidência espectral com elementos relevantes da amostra, praseodímio (336,213 nm) e neodímio (335,054 nm). A linha ótima selecionada para o neodímio, foi a de 424,738 nm. As raias 430,358 e 406,109 nm apresentaram coincidências espectrais com o praseodímio (430,350; 406,117 nm) e com o gadolínio (406,126; 430,348 nm). Enquanto a linha 401,225 nm pode vir a apresentar interferências espectrais a partir da emissão de cério (401,239 nm) e do praseodímio (400,869 nm). As raias analíticas identificadas em negrito na Tabela 3.2, representam as raias mais relevantes observadas na avaliação espectral inicial. As raias selecionadas são apresentadas na Tabela 3.2, juntamente com as curvas de calibração (Figura 3.3).

Tabela 3.2. Raias espectrais e curvas de calibração.

Elemento	Raia espectral (nm)	Curva de calibração:	
		Intensidade (cps) = α x Concentração (mg/L) + β	
		α	β
La	384,902	603,556	248,452
Ce	456,236	99,108	43,958
Nd	430,058	650,307	181,227
Pr	390,844	699,459	309,134
Sm	428,079	203,034	7,219
Eu	412,970	12409,758	- 1651,467
Gd	342,247	703,343	102,269
Tb	350,917	246,693	- 8,916
Dy	353,170	1077,476	- 2,596
U	367,007	33,867	- 3,302
Th	283,730	13,595	- 2,879
Ti	334,940	833,626	338,813
P	213,617	5,002	- 0,480
Fe	238,204	149,888	38,026
Ho	345,600	877,796	- 15,588
Er	349,910	479,977	7,944
Y	360,073	2292,020	- 84,072
Yb	289,138	401,865	21,920
Lu	291,139	513,914	95,734
Sc	361,383	9164,640	- 211,150

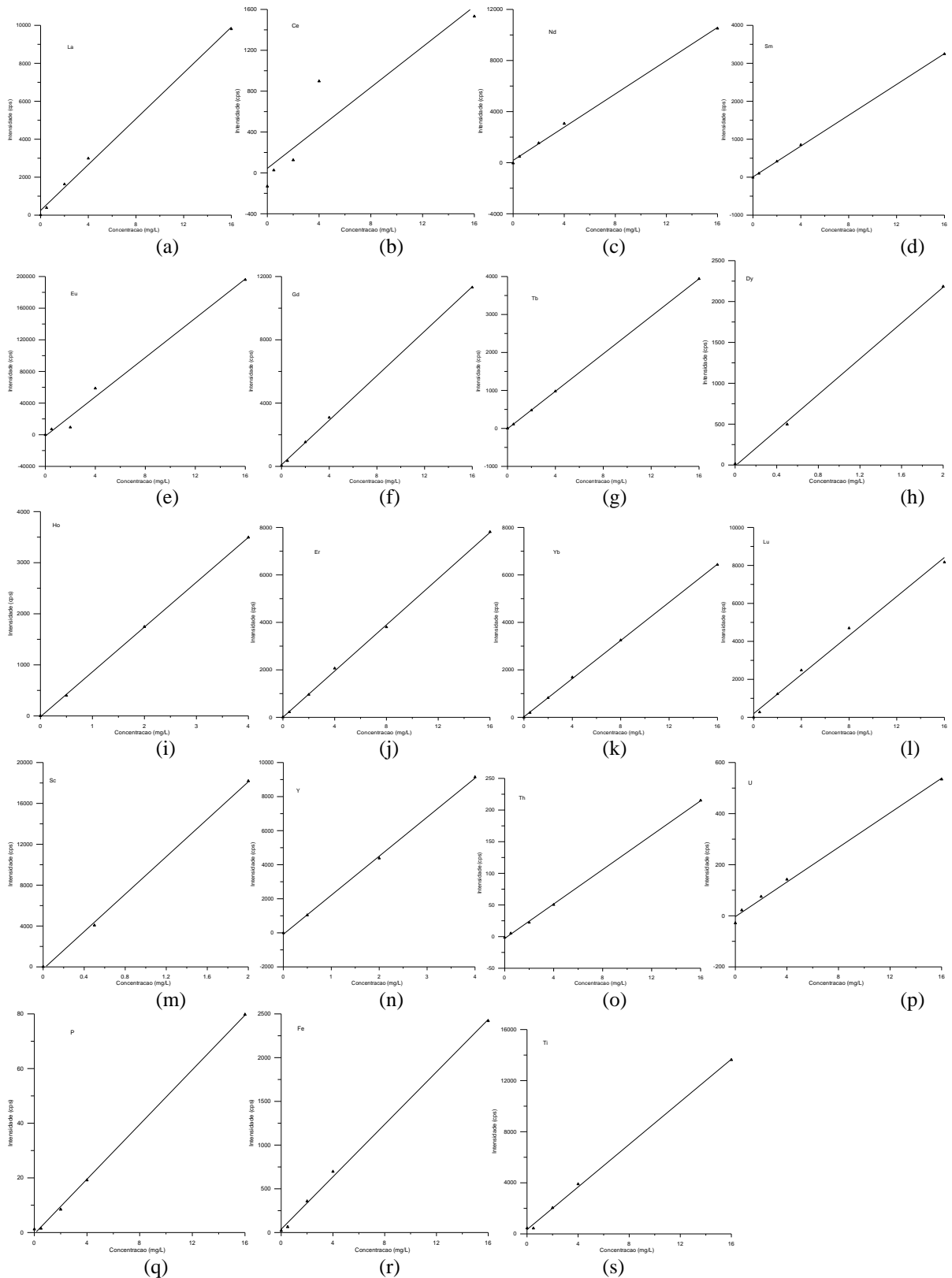


Figura 3.3. Curvas de calibração para os elementos das terras raras no ICP-OES: a) La, b) Ce, c) Nd, d) Sm, e) Eu, f) Gd, g) Tb, h) Dy, i) Ho, j) Er, k) Yb, l) Lu, m) Sc, n) Y, o) Th, p) U, q) P, r) Fe, s) Ti.

Os elementos não selecionados apresentaram bastante interferência ou não estavam presentes na amostra em concentrações relevantes. A linearidade das curvas de calibração foi estudada em uma faixa de concentração entre 0, 1, 2, 4, 8, 14 e 16 mg/L. As curvas de calibração resultantes confirmam boa linearidade no intervalo de concentração estudada.

A Tabela 3.3 mostra os resultados analíticos dos principais elementos, contidos na lixívia obtida após a lixiviação ácida dos hidróxidos dos elementos das terras raras resultantes da fusão alcalina da monazita. Nota-se que as concentrações dos elementos predominantes são: Ce 32,81, Th 14,76, La 8,58, Nd 3,35, Pr 3,02 e Sm 1,28 g/L. Estas concentrações relativamente altas indicam que o método de fusão alcalina com hidróxido de sódio seguido por ataque com ácido clorídrico é adequado para tratar monazita e a lixívia gerada pode ser usada para separação de tório e dos elementos das terras raras leves visando a produção de compostos destes elementos.

O trabalho forneceu novos dados sobre as interferências espectrais dos elementos terras raras e do tório. As melhores linhas de análise são influenciadas não apenas pela intensidade, mas também pela ausência de interferências de outras linhas. O alto nível de interferência da linha restringe os limites de detecção a níveis significativamente altos, em comparação com os limites de detecção reportados na literatura ou informado pelos fabricantes dos equipamentos analíticos. Foram escolhidas as seguintes raias para os elementos predominantes: Ce 456,236 nm, Th 283,730 nm, La 384,902 nm, Nd 430,058 nm, Pr 390,844 nm, e Sm 428.079 nm.

Tabela 3.3. Raias espectrais e resultados analíticos

Elemento	Raias espectrais (nm)	Concentração na lixívia (g/L)
Ce	456,236	32,81
Th	283,730	14,76
La	384,902	8,58
Nd	430,058	3,35
Pr	390,844	3,02
Sm	428,079	1,28
Gd	342,247	0,55
U	367,007	0,46
Y	360,073	0,38
Dy	353,170	0,12
Fe	238,204	0,11
Ti	334,940	0,10
Er	349,910	0,10
Yb	289,138	0,04
P	213,617	0,04
Eu	412,970	0,02
Tb	350,917	0,01
Ho	345,600	0,01
Sc	361,383	0,01
Lu	291,139	<0,02

CAPÍTULO 4

FUSÃO ALCALINA E LIXIVIAÇÃO DA MONAZITA

4.1. INTRODUÇÃO

Monazita-(La) $((La,Ce,Nd)PO_4)$ e Monazita-(Ce) $((Ce,La,Nd,Th)PO_4)$ são as principais fontes naturais de lantanídeos (ou elementos terras raras) leves. O Brasil possui importantes reservas de monazita em areias de praia ao longo de várias partes do litoral. Após a concentração por métodos físicos (concentração gravimétrica, magnética e eletrostática), o concentrado de monazita pode ser tratado em altas temperaturas por meio de digestão sulfúrica ou alcalina, utilizando ácido sulfúrico concentrado ou hidróxido de sódio 30-70% p/p, respectivamente. As rotas convencionais para o tratamento de concentrados de monazita estão sumarizadas na Figura 4.1. A digestão sulfúrica geralmente é realizada a uma temperatura de 230 °C, onde os elementos terras raras (ETRs) são convertidos em sulfatos. No entanto, a reação do ácido sulfúrico com as impurezas presentes na monazita resulta em um produto final de baixa pureza (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005). Assim, o tório e o urânio remanescentes no resíduo da lixiviação tornam esse processo menos atrativo (WANG et al., 2017). Na rota alcalina, em geral é empregado hidróxido de sódio (30-70%). A temperatura da reação é mantida entre 140 – 200°C de 3 a 9 horas (BARBOSA et al., 1995). Nesta rota, o fósforo é solubilizado na forma de fosfato trissódico e pode ser usado industrialmente, como um fertilizante, enquanto os hidróxidos de terras raras formados permanecem como resíduos insolúveis.

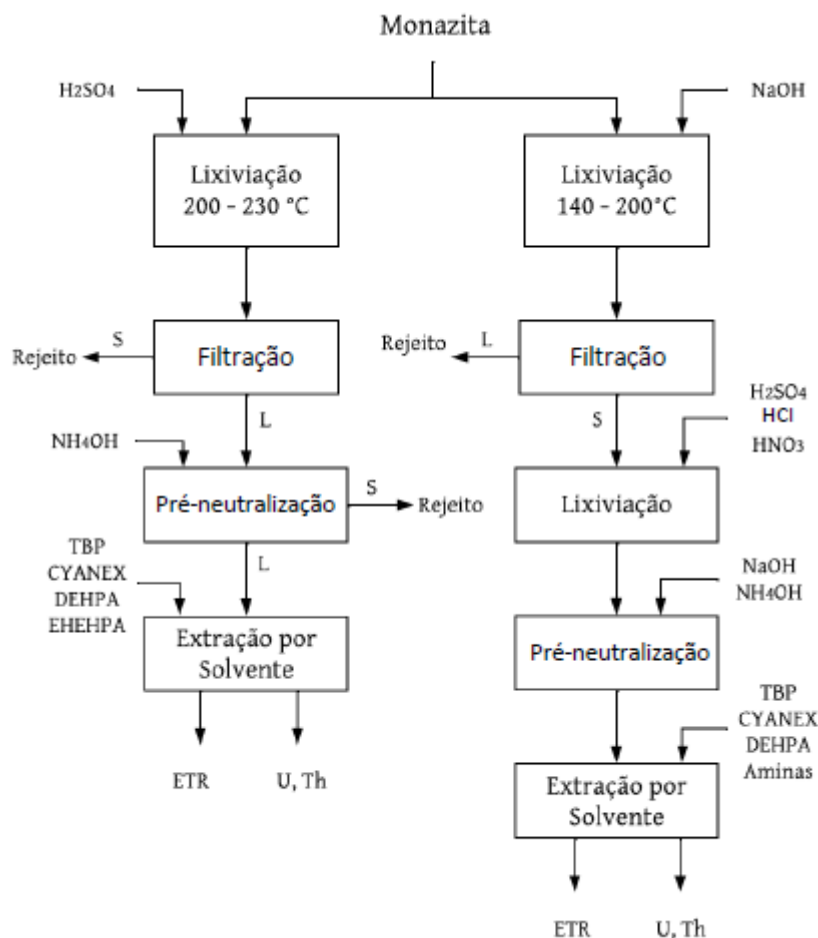


Figura 4.1. Rotas convencionais para o tratamento de monazita ($(Ce,La,Pr,Nd,Sm,Th)PO_4$) visando a separação de lantanídeos.

Estudos recentes têm abordado a desfosforização da monazita como uma técnica eficiente para sua conversão térmica em espécies mais facilmente lixiviáveis como, hidróxidos e óxidos (de SOUZA e de ANDRADE LIMA, 2022). XING et al. 2010, investigaram o comportamento de desfosforização do concentrado de monazita com carvão em alta temperatura e mostraram que há eficiência de 98% na taxa de desfosforização quando a temperatura está entre 1200 e $1400\text{ }^\circ\text{C}$. KUMARI et al. 2015, mostraram que a fusão com NaOH a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas é eficaz para a desfosforização completa da monazita. ZHANG e HONAKER, 2019, avaliaram os benefícios da calcinação por 2 horas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ como uma etapa de pré-tratamento para um processo de lixiviação. Cerca de 90% dos elementos terras raras leves foram lixiviados com ácido clorídrico. DE SOUZA e DE ANDRADE LIMA, 2023,

estudaram a desfosforização de monazita brasileira através da fusão com NaOH a 400° C e sua posterior lixiviação com ácido clorídrico, mostrando que a conversão é praticamente completa e o tratamento posterior não apresenta grande dificuldade.

A desfosfotização prévia da monazita por fusão alcalina com NaOH, CaCO₃, CaCl₂, seguida por lixiviação ácida, tem se apresentado como uma alternativa promissora aos processos de lixiviação convencionais (DE SOUZA e DE ANDRADE LIMA, 2022). Entretanto, as faixas de temperatura mais favoráveis para o emprego dos processos de fusão alcalina na monazita não estão adequadamente definidas.

Simulações termodinâmicas permitem prever as condições adequadas para a realização de reações químicas e podem ser aplicadas a extração ou transformação de compostos metálicos. Isto é muito importante pois permite avaliar possíveis rotas alternativas de processamento.

A energia livre de Gibbs (G) pode ser interpretada como a energia de um sistema disponível para ser convertida em trabalho e por ser uma variável de estado que considera apenas variáveis contidas em um sistema a pressão e temperatura constantes, é uma das mais úteis funções de estado termodinâmicas, sendo definida como (PRASAD et al., 2007):

$$G = H - T S \quad (4.1)$$

onde H é a entalpia, T a temperatura e S a entropia. Diferenciando a Equação 4.1 pode-se ver como a energia livre de Gibbs muda com pequenas mudanças no sistema. Usando-se relações da primeira e da segunda leis da termodinâmica e considerando o sistema a pressão constante obtém-se:

$$dG = -S dT \quad (4.2)$$

A Equação 4.2 mostra que para sistemas a temperatura e pressão constantes a energia livre permanece constante, logo a energia livre de Gibbs para um sistema a pressão constante assume um valor para cada temperatura.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em um dado processo é dado por:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.3)$$

Na Equação 4.3, ΔH é a variação de entalpia, T a temperatura e ΔS a variação de entropia. Para reações químicas a variação da energia livre ΔG é a diferença na energia livre entre os reagentes e os produtos; portanto, se a energia livre dos produtos for menor que a energia livre dos reagentes, haverá uma força motriz para que a reação ocorra.

Na extração de metais os gráficos da variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para reações de oxidação ou sulfetação de metais são usados desde os trabalhos pioneiros de ELLINGHAM, 1994.



Nestes clássicos diagramas, a inclinação dos gráficos ΔG x T (variação da energia livre de Gibbs versus a temperatura) fornece a variação da entropia ($d\Delta G/dT = -\Delta S$), que é positiva para todos os metais. O valor da variação da energia livre de Gibbs torna-se mais negativa em temperaturas baixas, o que indica serem espontâneas estas reações a baixa temperatura. Na produção dos metais é comum a comparação da variação da energia livre de Gibbs destas reações com a variação da energia livre de Gibbs da oxidação do carbono a monóxido de carbono, cujo gráfico ΔG x T tem comportamento inverso ao descrito para a oxidação de metais.



A combinação destas reações permite definir as faixas de temperatura que as reações de redução de óxidos metálicos pela oxidação incompleta do carbono são termodinamicamente espontâneas.



No presente estudo um método análogo ao acima descrito foi desenvolvido visando avaliar as faixas de temperatura de espontaneidade de reações dos fosfatos dos principais elementos terras raras, assim como fosfato de tório, com diversos reagentes. A análise termodinâmica da desfosfatização favorece informações sobre a seletividade e permite definir as faixas de temperatura adequada para os reagentes utilizados. Naturalmente que as reações químicas cuja previsão é baseada em análise termodinâmica deve ser confirmada experimentalmente para levar em conta a sua cinética e energia de ativação, que vão efetivamente impactar na viabilidade do uso prático da reação considerada.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi utilizada uma amostra fornecida pela INB – Indústrias Nucleares do Brasil - Unidade de Buena, município de São João da Barra - RJ. Oriunda da ocorrência de minerais pesados, nas faixas costeiras do sul dos estados da Bahia e do Espírito Santo e no Norte do Estado do Rio de Janeiro. Nesta usina, as etapas do tratamento físico incluíam a concentração gravimétrica com espirais, para separação das frações pesadas (*i.e.*, monazita, ilmenita, zirconita e rutilo) do resíduo, que retornava para obturação da cava e reconstituição do terreno. A usina de beneficiamento secundário incluía a separação dos minerais pesados por concentração magnética de alta intensidade e concentração eletrostática. Deste processo obtinha-se o concentrado de monazita (*i.e.*, denso, não condutor e fracamente magnético).

Para avaliar a dissolução dos elementos das terras raras contidos no concentrado de monazita foi realizado um ensaio de fusão alcalina (Figura 4.2). Uma amostra do concentrado

foi misturada em um cadinho de níquel com excesso estequiométrico de hidróxido de sódio. Esta mistura foi aquecida em uma mufla a uma temperatura de cerca de 400 °C, uma vez que a fusão do hidróxido de sódio ocorre a 318 °C, e deixado reagir por 3 horas.



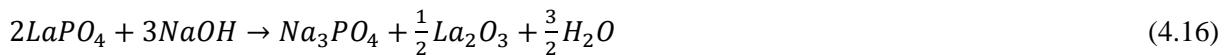
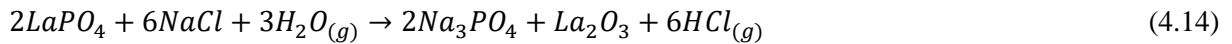
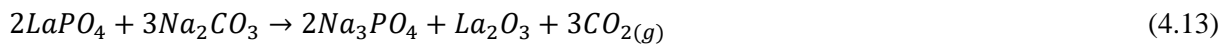
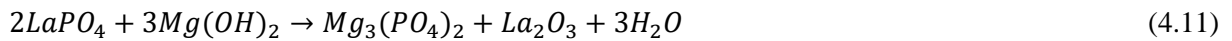
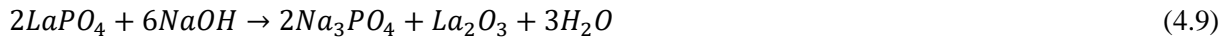
Figura 4.2. Equipamento utilizado durante os experimentos.

Após o resfriamento, a mistura foi lavada com água deionizada para a retirada do excesso de hidróxido de sódio e o fosfato de sódio formado. O resíduo desta primeira etapa foi, posteriormente, secado em estufa a 60 °C. Este resíduo foi fragmentado e uma parte usada para análise mineralógica. O restante foi usado para lixiviação com ácido clorídrico concentrado. Posteriormente a solução foi filtrada, a lixívia clorídrica recolhida em um balão volumétrico e o resíduo sólido encaminhado para análise mineralógica.

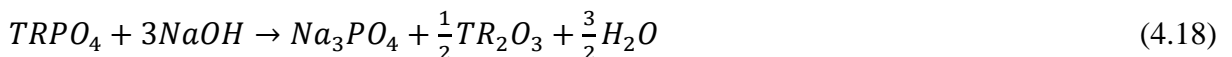
A composição química do concentrado de monazita foi determinada por fluorescência de raios-X usando o Shimadzu XRF 1800. As análises mineralógicas foram feitas com o difratômetro Shimadzu XRD-6000 com fonte de cobre. A identificação das fases cristalinas foi realizada usando os programas X Powder e X'Pert HighScore e a base de dados PDF-2 (*Powder Diffraction File do International Center for Diffraction Data*).

Neste trabalho também foram avaliadas as reações químicas que podem ocorrer durante a desfosfatização da monazita usando diferentes reagentes, tipicamente usados em processos de fusão alcalina, especificamente: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio

(KOH), hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$), óxido de cálcio (CaO), carbonato de sódio (Na_2CO_3), cloreto de sódio (NaCl) e óxido de magnésio (MgO). Inicialmente o fosfato de lantânio é usado como modelo da monazita e as reações abaixo são consideradas:



Posteriormente é feito um detalhamento da reação dos fosfatos de Ce, La, Nd e Sm com NaOH formando hidróxidos ou óxidos, uma vez que estes compostos foram identificados como produto desta reação experimentalmente (DE SOUZA e DE ANDRADE LIMA, 2022):



Os cálculos termodinâmicos apresentados neste trabalho foram feitos usando *HSC Chemistry* 6.0, (WANG et al., 2020) que é um programa termoquímico (Figura 4.3) projetado para vários tipos de reações químicas e cálculos de equilíbrio.



Figura 4.3. Software HSC Chemistry 6.0.

Para o cálculo das reações foi utilizado o módulo, Reaction Equations (Figura 4.4). Os módulos de cálculo usam um extenso banco de dados termoquímico que contém dados de entalpia (H), entropia (S) e capacidade térmica (Cp). Neste trabalho, a composição inicial dos precursores, o tipo de atmosfera, a temperatura e a pressão aplicada foram especificadas, e as variações na energia livre de Gibbs para cada reação foi avaliada para determinar a probabilidade de ocorrer espontaneamente, na faixa de temperatura de 0 a 1500 °C.

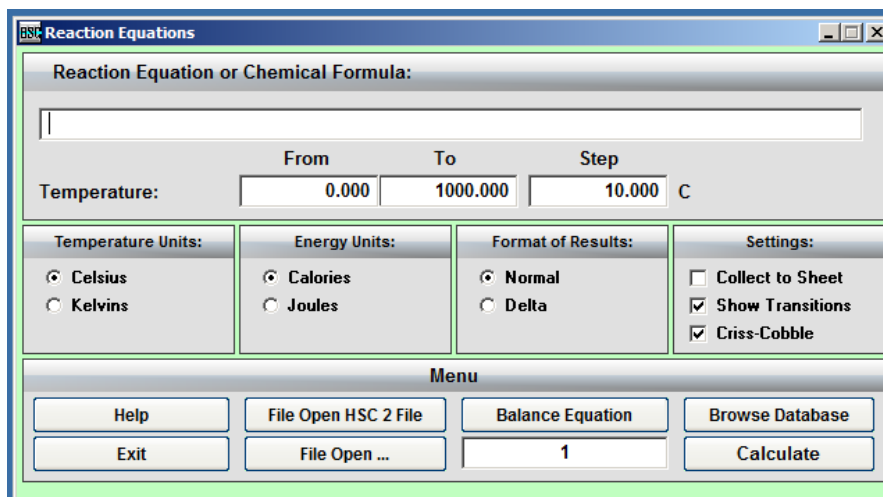


Figura 4.4. Modulo Reaction Equation, utilizado para o cálculo das reações.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Análise termodinâmica

A Figura 4.5 mostra a variação de energia livre de Gibbs versus temperatura para reação do fosfato de lantânio com NaOH, KOH, Mg(OH)₂, CaO, Na₂CO₃, NaCl e MgO. Percebe-se que todos os reagentes tendem espontaneamente a formar óxido e hidróxido de lantânio, com exceção do NaCl que não é espontâneo em nenhum intervalo de temperatura entre 0 a 1500 °C. Os valores de ΔG negativos mostram que as reações de formação do óxido e hidróxido de lantânio são espontâneas. Quando são usados NaOH, KOH ou CaO as reações de formação de óxidos são espontâneas em todo intervalo de temperatura, entre 0 a 1500 °C. Assim, com base na espontaneidade do processo, NaOH, KOH ou CaO podem ser selecionados para a desfosfatização da monazita. A fim de melhoram o contato entre os reagentes e reduzir o consumo de energia durante o processamento, pode-se analisar o comportamento dos reagentes nas temperaturas próximas ao ponto de fusão na remoção do fosfato de monazita. Hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e óxido de cálcio possui ponto de fusão igual a 318; 360 e 2572 °C, respectivamente. Logo, do ponto de vista energético, os reagentes NaOH e KOH, seriam selecionados. A reação com Na₂(CO)₃, Mg(OH)₂ e MgO são espontâneas

em temperaturas superiores a 500°C. O $\text{Na}_2(\text{CO})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO apresenta fusão em 851; 350 e 2852 °C, respectivamente. Do ponto de vista energético, a seleção dos reagentes, $\text{Na}_2(\text{CO})_3$ e MgO representariam um maior consumo de energia, considerando a temperatura inicial do processo de espontaneidade e o ponto de fusão.

Observa-se também que quando NaOH é usado na formação de hidróxido a reação é espontânea em um amplo intervalo de temperatura, mas deixa de ser espontânea acima de 1300 °C.

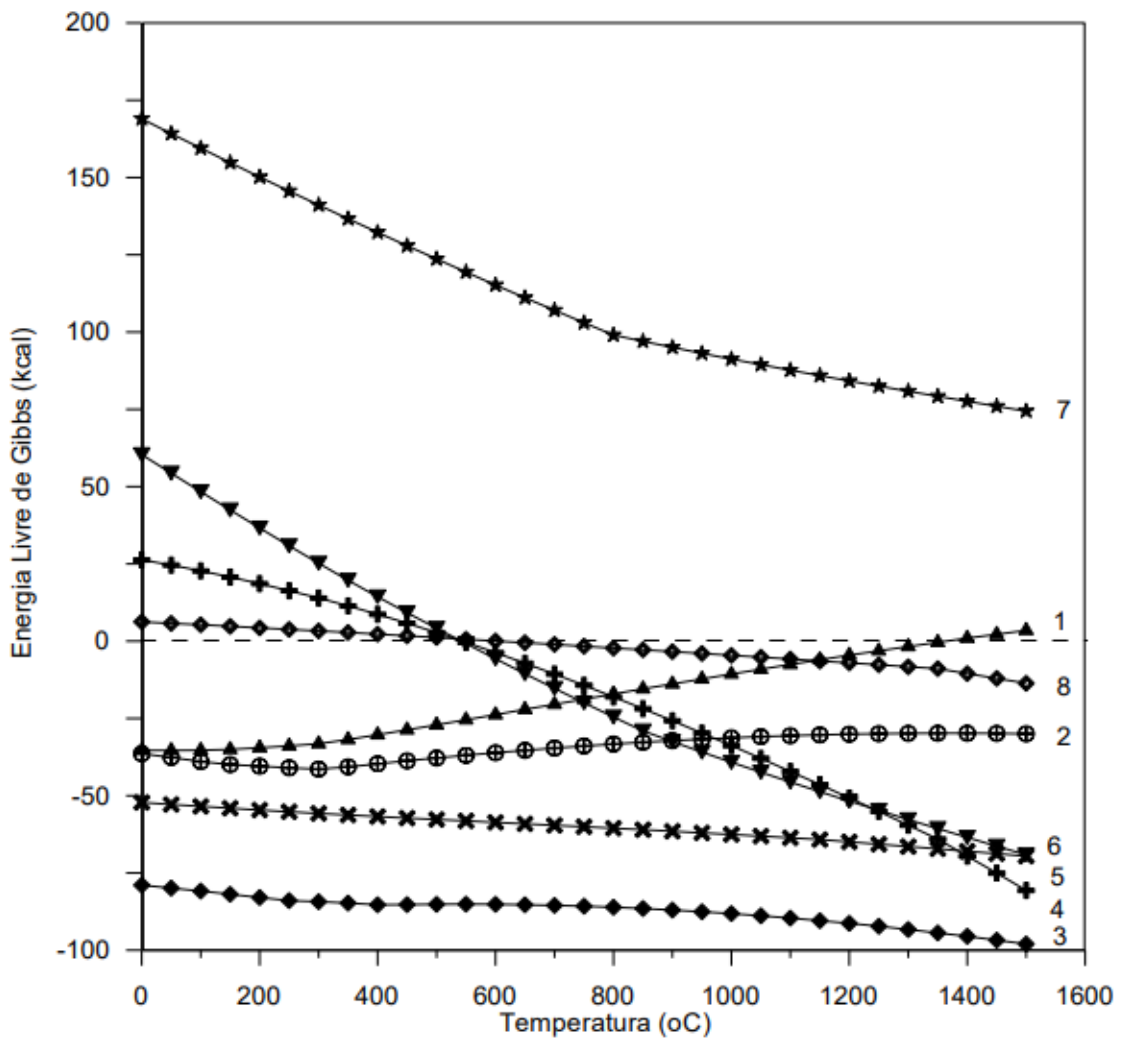


Figura 4.5. Variação da energia livre de Gibbs versus temperatura para reações de fosfato de lantânio, com diferentes reagentes e razão molar fosfato:reagente: i) formando $\text{La}(\text{OH})_3$: 1) NaOH (1:3), ii) formando La_2O_3 : 2) NaOH (2:6), 3) KOH (2:6), 4) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (2:3), 5) CaO (2:3), 6) Na_2CO_3 (2:3), 7) NaCl (2:6), 8) MgO (2:3).

A Figura 4.6 apresenta a energia livre de Gibbs versus a temperatura para reações de fosfato de lantânio, com NaOH formando: $\text{La}(\text{OH})_3$ e La_2O_3 . A comparação entre as reações mostra que até 750 °C se privilegia a formação de hidróxidos e em temperaturas mais altas (acima de 1300 °C) a formação do hidróxido não é espontânea ocorrendo a formação de óxidos. Considerando que as reações com NaOH para desfosfatização da monazita ocorrem em baixa temperatura, reações acima de 1300 °C não representam um problema para o processo.

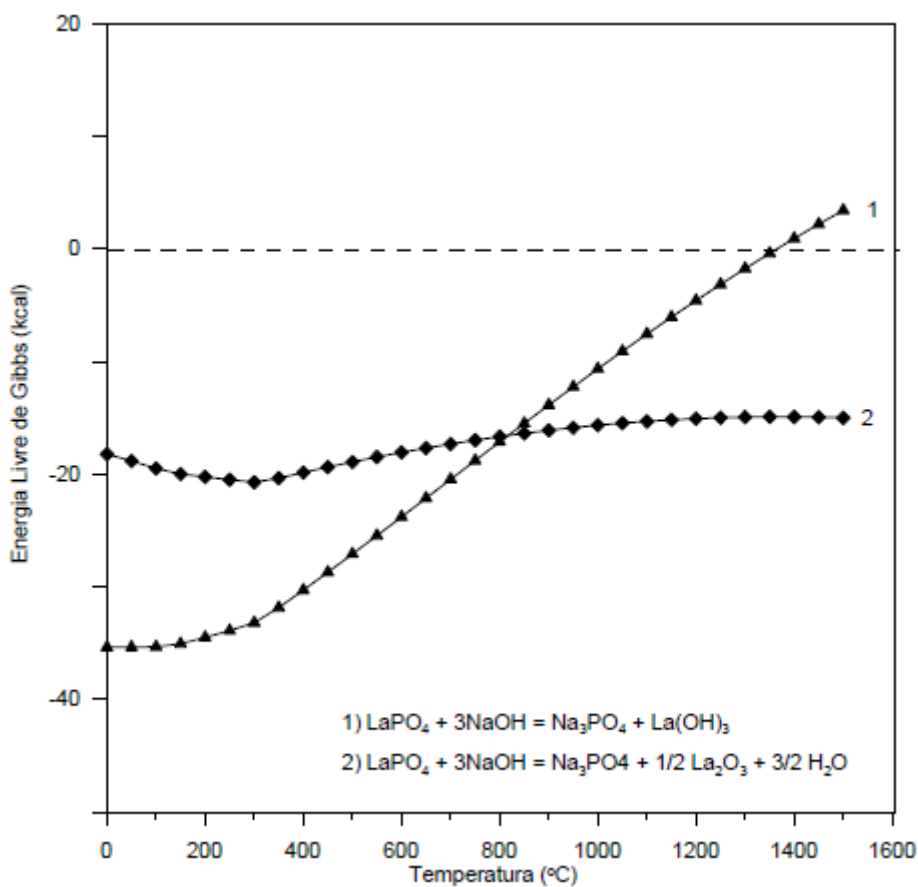
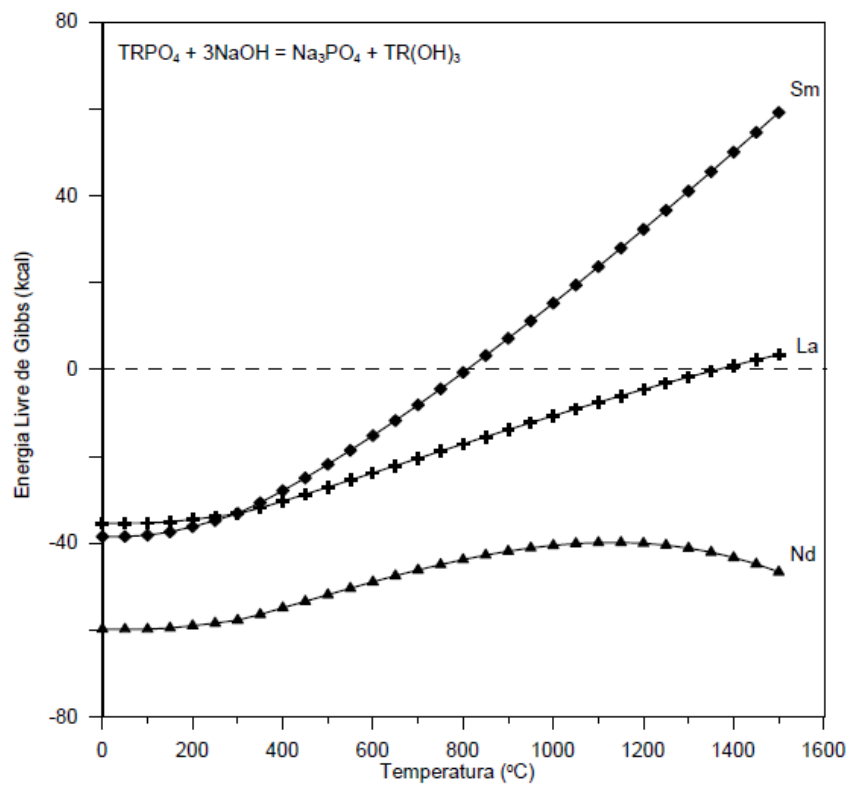


Figura 4.6. Variação da energia livre de Gibbs versus temperatura para reações de fosfato de lantânio, com NaOH formando: 1) $\text{La}(\text{OH})_3$, 2) La_2O_3 .

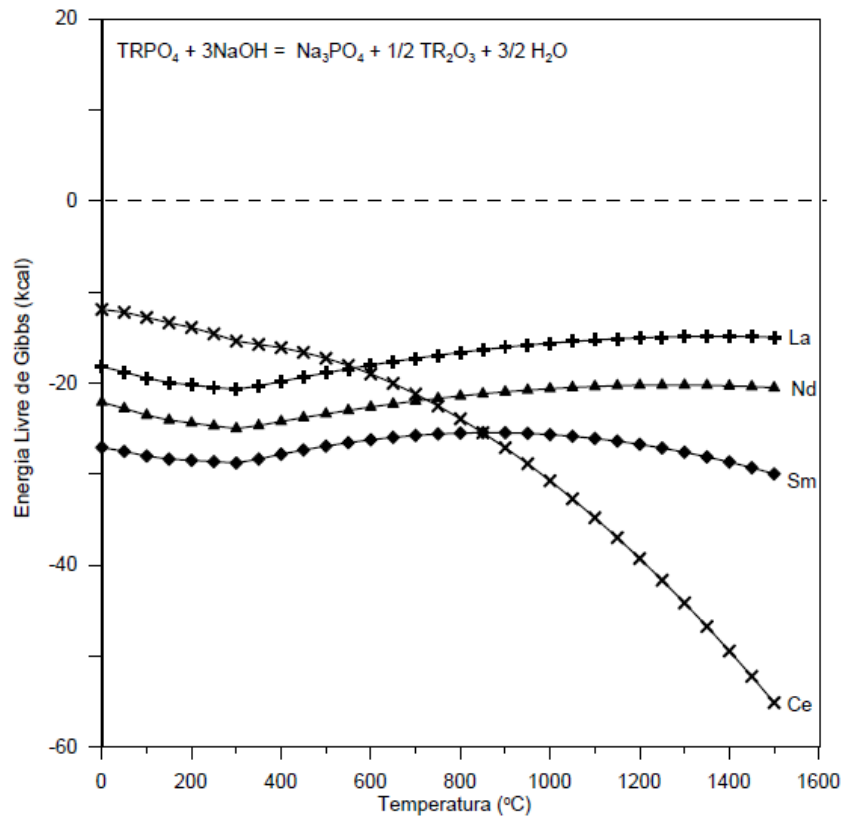
Para investigar o impacto da temperatura na formação dos óxidos e hidróxidos de lantanídeos, foram feitos cálculos para alguns elementos de interesse (Ce, Sm, Nd e La) (Figura 4.7). Os resultados do cálculo mostraram que o hidróxido de sódio reage espontaneamente com o fosfato de neodímio no intervalo de temperatura de 0 a 1600 °C enquanto para o fosfato de

lantânio e samário, essa reação é espontânea até 750 °C para o samário e até 1400 °C para o lantânio (Figura 4.7a), para a formação dos hidróxidos de terras raras. Considerando que as reações com NaOH para desfosfatização da monazita ocorrem em baixa temperatura, até 400 °C, as reações acima de 750 e 1300 °C não representam um problema para o processo. Por outro lado, outros reagentes usados na fusão alcalina podem ser economicamente inviáveis.

A Figura 4.7b mostra a tendência de espontaneidade da desfosfatização de compostos de Sm, La, Nd e Ce, na formação dos óxidos de terras raras. O cério apesar de não apresentar um comportamento análogo aos demais, ainda se apresenta espontâneo. Observa-se que a reação de formação dos óxidos de terras raras tende a ser mais espontânea que os hidróxidos no intervalo de temperatura proposto, no entanto, considerando o uso do reagente NaOH e seu baixo ponto de fusão, que facilitaria o contato entre as fases reagentes, ambas as reações podem ser viáveis do ponto de vista termodinâmico.



(a)



(b)

Figura 4.7. Variação da energia livre de Gibbs versus temperatura para reações de fosfatos de elementos terras raras leves (TR), com NaOH, formando: a) TR(OH)₃ e b) TR₂O₃.

4.3.2. Caracterização química e mineralógica do concentrado da monazita

A composição química do concentrado industrial de monazita é apresentada na Tabela 4.1. Observa-se que os elementos mais abundantes são o Ce, La, Nd, P, Th, Zr e Sm. Cério, lantânio e neodímio correspondem a mais de 60%, caracterizando a amostra como uma fonte de terra rara leve.

Tabela 4.1. Composição química do concentrado de monazita.

Pseudo-óxidos	Concentração (%)
CeO ₂	34,8
La ₂ O ₃	16,2
Nd ₂ O ₃	13,5
P ₂ O ₅	7,9
ThO ₂	7,5
ZrO ₂	4,9
Sm ₂ O ₃	2,5
Pr ₆ O ₁₁	2,4
SiO ₂	1,7
Y ₂ O ₃	1,5
NiO	1,4
Gd ₂ O ₃	1,3
TiO ₂	0,8
Fe ₂ O ₃	0,6
Al ₂ O ₃	0,3

As Figuras 4.8 a 4.11 apresentam os difratogramas do concentrado de monazita, da monazita tratada por fusão com NaOH e da monazita tratada por fusão com NaOH e lixiviada com HCl.

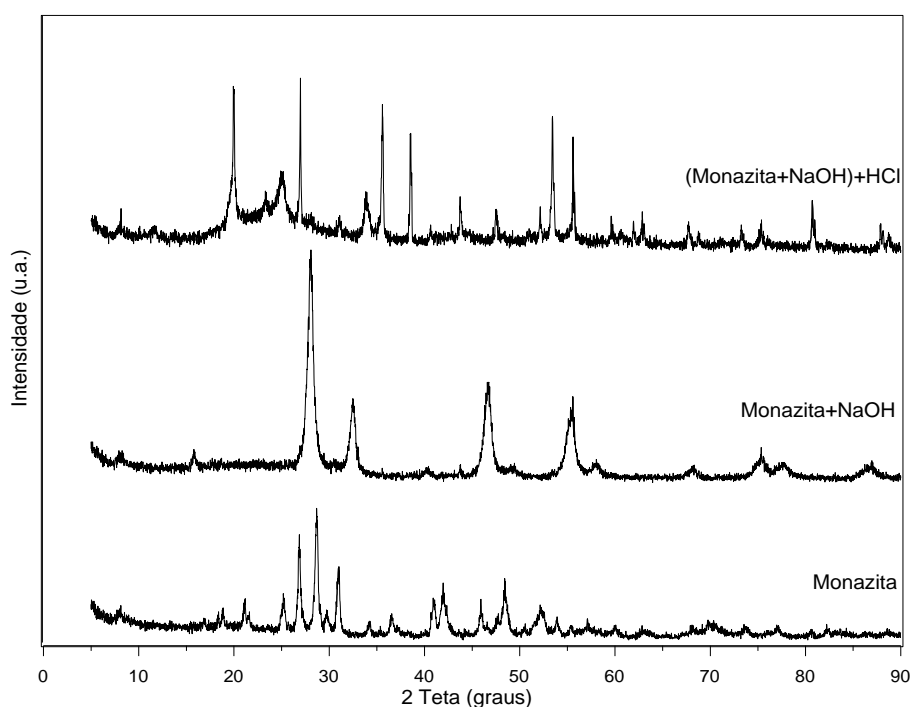


Figura 4.8. Difração de raios-X do concentrado de monazita, da monazita tratada por fusão com NaOH e da monazita tratada por fusão com NaOH e lixiviada com HCl.

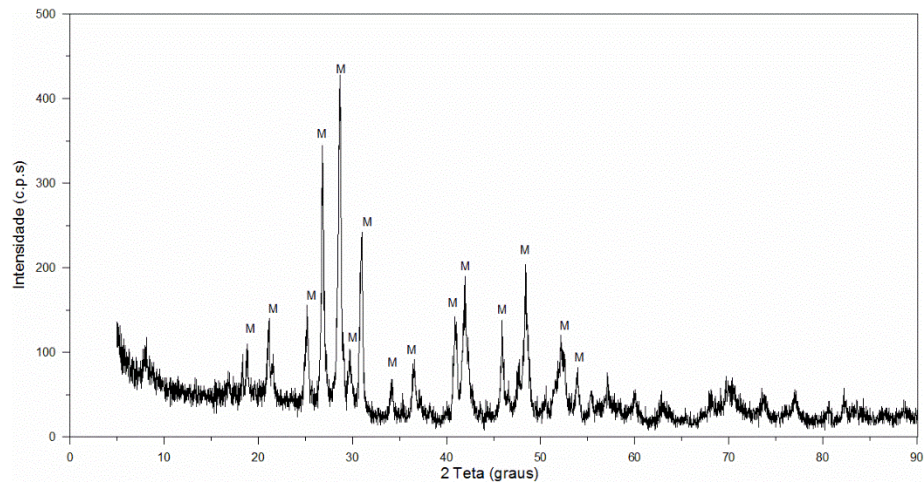


Figura 4.9. Difração de raios-X do concentrado de monazita, identificando: 1) M: monazita.

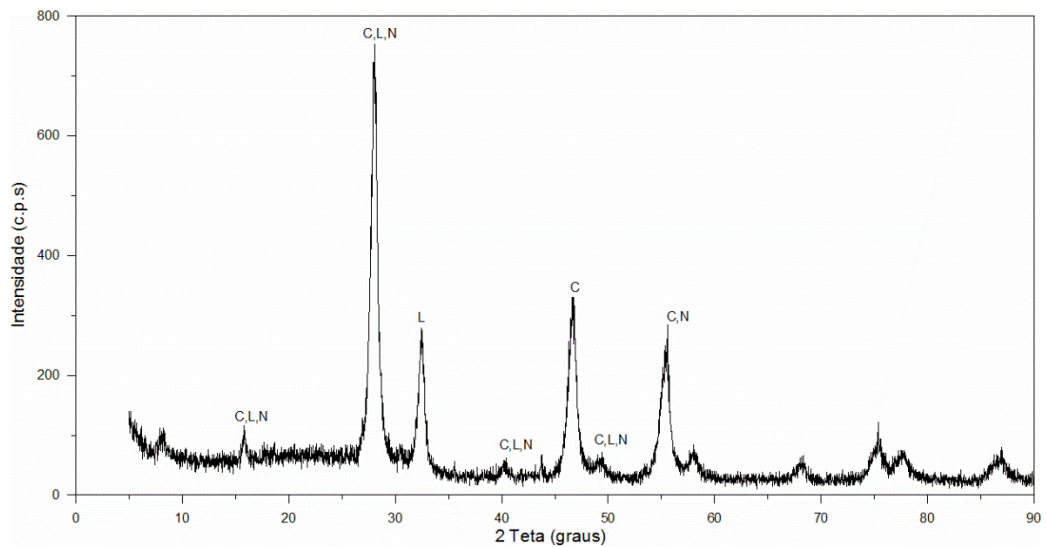


Figura 4.10. Difração de raios-X da monazita tratada por fusão com NaOH, identificando: 1) C: hidróxido de cério, 2) L: hidróxido de lantânio, 3) N: hidróxido de neodímio.

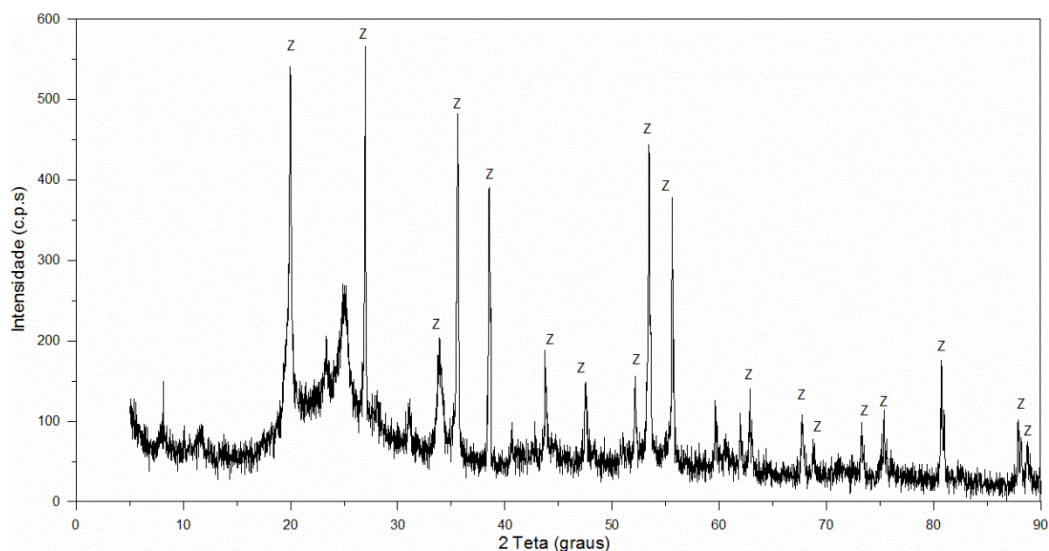


Figura 4.11. Difração de raios-X da monazita tratada por fusão com NaOH e lixiviada com HCL, identificando: 1) Z: zirconita.

Nota-se que o concentrado de monazita é rico em cério e apresenta traços de algum silicato, possivelmente vermiculita $((MgFe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2)$, mas em pequena quantidade. O produto da fusão da monazita com hidróxido de sódio, mostra a forte presença de hidróxidos de Ce, La e Nd e a ausência de hidróxido de sódio, originalmente usado na fusão, indicando que seu consumo ou degradação térmica foi total. Nota-se aí a ausência do padrão de difração da monazita, o que indica ter sido a conversão deste fosfato em hidróxidos bem-sucedida na temperatura usada. O resíduo obtido após esta lixiviação ácida é rico em zirconita, indicando que a lixiviação dos hidróxidos dos elementos das terras raras foi completa. Nota-se, aqui também, a ausência dos padrões de difração da monazita ou dos hidróxidos dos elementos das terras raras.

A Tabela 4.2 apresenta a concentração da solução lixiviada com HCl. É possível notar que a solução é rica em elementos terras raras leves e tório. Sendo necessário uma etapa posterior para sua separação.

Tabela 4.2. Concentração de elementos terras raras na solução lixiviada.

Elementos	Concentração (mM)
Ce	22.77
Nd	8.85
La	7.89
Th	6.53
Pr	4.31
Sm	4.03
Y	2.02
Gd	1.44
U	1.10
Tb	0.17
Sc	0.06
Yb	0.05
Tm	0.02
Lu	0.02

CAPÍTULO 5

SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS LEVES EM SOLUÇÕES CLORÍDRICAS

5.1. INTRODUÇÃO

A monazita é uma importante fonte de elementos terras raras leve (ETR), Ce, La, Nd, Pr e Sm, e ocorre associada ao Th, o que representa um sério inconveniente no seu processamento devido à radiação. Recentemente, a utilização do Th como substituto do urânio em reatores nucleares, após transformação em ^{232}Th , tem despertado interesse (AULT et al., 2017). A separação e recuperação de Th do licor de lixiviação de monazita contribui, portanto, para a eliminação de fontes radioativas na produção de ETR e é uma fonte importante deste elemento para uso na indústria nuclear.

No Brasil, devido ao esgotamento progressivo de áreas privilegiadas para o aproveitamento da energia hidrelétrica, o uso da energia nuclear vem ganhando destaque, por ser o meio mais econômico de geração de energia elétrica (ESTANISLAU et al., 2021; ESTANISLAU et al., 2019; PINHEIRO, 1979). O Brasil busca desenvolver e dominar a tecnologia nuclear como forma de garantir o equilíbrio e a versatilidade de sua matriz energética. Como resultado, o tório foi identificado como um recurso estratégico (UNAK, 2000). Esse reconhecimento levou a um maior investimento em pesquisas relacionadas ao tório, envolvendo modelagem para o desenvolvimento de novos reatores, eficiência, efeito dos neutrinos nas reações nucleares e avaliações de seu envelhecimento (NICOLAU et al., 2023; MOURA et al., 2022; STEFANI et al., 2020; AKBARI-JEYHOUNI et al., 2018; FORTINI et al., 2015).

Técnicas de pré-tratamento são essenciais para a extração, sendo o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico utilizados comercialmente (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005). Diferentes métodos têm sido usados para desfosforar a monazita. A lixiviação sob pressão utilizando ácido sulfúrico para remoção do ácido fosfórico tem a desvantagem de gerar grandes quantidades de águas residuais e gases, enquanto o hidróxido de sódio envolve um alto consumo do reagente e dificuldades durante a filtração (PANDA et al., 2014). Assim, a desfosforização da monazita via fusão com NaOH tem se apresentado como um processo barato e com baixo consumo de energia e tempo comparado às técnicas de lixiviação anteriores (KUMARI et al., 2019).

Para o tratamento dos licores obtidos na lixiviação de elementos terras raras, a extração por solvente tem sido a principal técnica para separação, recuperação e purificação desses elementos. Vários extratantes orgânicos têm sido empregados para esse propósito, tais como fosfato de tributila (TBP), ácidos organofosforados incluindo DEHPA e EHEHPA, ácido carboxílico, aminas, Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico), Cyanex 923 (óxidos de trialquilfosfina) e Cyanex 572 (uma mistura de ácidos fosfônicos e fosfínicos) (RITCEY, 2006). Estes extratantes são descritos também como eficazes para a separação de elementos radioativos presentes nos licores (ZHU et al., 2015; NAGAOSA e BINGHUA, 1997; PANDA et al., 2014; SATO, 1962; SWAIN e OUT, 2011; GUPTA e MALIK, 2002; HABASHI, 1997; DASHTI et al., 2021; TONG et al., 2013; WANG et al., 2017; ZHOU et al., 2019).

Os extratantes desempenham um papel crucial na separação, pois são responsáveis pela retirada dos metais da fase aquosa. O efeito sinérgico de dois ou mais extratantes na melhoria da eficiência de extração e separação é frequentemente investigado. O próprio Cyanex 572 é uma mistura sinérgica de ácidos fosfônico e fosfínico. Utilizar extratantes em uma mistura sinérgica para combinar suas características positivas com as de outros extratantes e superar

suas deficiências é uma perspectiva empolgante da extração por solvente de elementos terras raras.

Para obter uma separação efetiva, o extratante deve ser altamente seletivo em relação ao metal de interesse, ser quimicamente estável, possuir uma viscosidade moderada e baixa tensão superficial (RYDBERG et al., 2004). Com base no mecanismo de extração, eles são classificados em três grupos: extratantes ácidos, neutros e básicos. Cyanex 272 e Cyanex 572 são extratantes ácidos, cujo mecanismo de extração ocorre por troca do íon H^+ . Enquanto Cyanex 921 e Cyanex 923 são extratantes neutros, cujo mecanismo de extração ocorre por solvatação.

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. Extração com solvente

As extrações com solvente foram feitas à temperatura ambiente, utilizando a lixívia clorídrica obtida após a desfosfatização da monazita. Foram utilizados os extratantes comerciais Cyanex 572, 272, 921 e 923, bem como misturas destes (Tabela 5.1). Esses extratantes foram fornecidos pela Solvay.

Tabela 5.1. Características químicas dos extratantes usados.

Extratante	Característica química	Estado	Peso Molecular (g/mol)	Massa específica (g/cm ³)
Cyanex 272	Ácido dialquilfosfínico	Líquido	290	0,92
Cyanex 572	Mistura de ácido fosfônico e fosfínico	Líquido	310	0,93
Cyanex 921	Óxido de trioctilfosfina puro	Líquido	348	0,88
Cyanex 923	Óxidos de trialquilfosfina Grupos octil	Sólido	386	-

As extrações com Cyanex 572 utilizaram hexano, heptano, duodecano e querosene como diluente (Tabela 5.2). Os ensaios de extração foram realizados colocando-se iguais volumes da fase aquosa e da fase orgânica em um funil de separação de forma a se obter uma razão unitária de 1:1 entre os volumes das fases aquosa e orgânica. Em seguida, as fases foram

agitadas de forma manual durante 3 minutos (Figura 5.1). Por fim, as soluções foram mantidas em repouso com a finalidade de se obter a separação das fases.



Figura 5.1. Extrações com solvente utilizando Cyanex 572, 272, 921 e 923 e misturas.

As demais extrações, com Cyanex 272, 921, 923 e misturas ocorreram de forma análoga, mas, utilizaram somente heptano como diluente (Tabela 5.3). O pH foi mantido em 0.62 (original da lixívia).

Tabela 5.2. Condição dos testes de extração por solvente da lixívia clorídrica de monazita com Cyanex 572.

Extratante	Diluente	Fase –aquosa (ml)	pH	Fase –orgânica (ml)	Diluente (ml)	Extratante (ml)
Cyanex 572	Hexano	50	0,62	50	45	5,0
Cyanex 572	Heptano	50	0,62	50	45	5,0
Cyanex 572	Duodecano	50	0,62	50	45	5,0
Cyanex 572	Querosene	50	0,62	50	45	5,0

Tabela 5.3. Condição dos testes de extração por solvente da lixívia clorídrica de monazita com extratantes e misturas.

Extratante	Diluyente	Fase –aquosa (ml)	pH	Fase –orgânica (ml)	Diluyente (ml)	Extratante 1 (ml)	Extratante 2 (ml)
Cyanex 272	Heptano	50	0,62	50	44,4	5,6	-
Cyanex 921	Heptano	50	0,62	50	44,2	5,8 g	-
Cyanex 923	Heptano	50	0,62	50	44,1	5,9	-
Cyanex 272 e 572	Heptano	50	0,62	50	44,7	2,8	2,5
Cyanex 921 e 572	Heptano	50	0,62	50	44,0	2,9 g	2,5

Foi realizado um detalhamento das extrações utilizando somente Cyanex 572 e 272 (Solvay). As fases aquosa e orgânica foram agitadas em funis de separação de 125, 250 ou 500 mL por três minutos e as soluções foram mantidas em repouso por 24 horas e posteriormente separadas. Querosene foi utilizado como diluyente dos extratantes. As fases orgânicas de ambos os extratantes foram preparadas com concentrações entre 1,25 e 10%. Também foram utilizadas diferentes proporções volumétricas para as fases aquosa e orgânica, entre 0,25 e 5, e valores de pH entre 1,0 e 2,6. A eficiência de separação foi determinada através do fator de enriquecimento, dado pela razão das extrações (Porcentagem de Extração de Th/Porcentagem de Extração de La).

5.2.2. Diagrama de equilíbrio

O software Spana (PUIGDOMENECH, 2013) foi usado para gerar diagramas de equilíbrio de tório, cério, lantânio e neodímio em meio cloreto e nitrato e assim prever como ocorre os mecanismos de extração. Os diagramas de equilíbrio gerados foram calculados utilizando algoritmos baseados na minimização da energia livre e no princípio de equilíbrio simultâneo relatado por ERIKSSON, 1979. Para prever como ocorre a extração, foram realizadas simulações dentro do software. Inicialmente foi inserida a composição química do sistema em estudo (Figura 5.2).

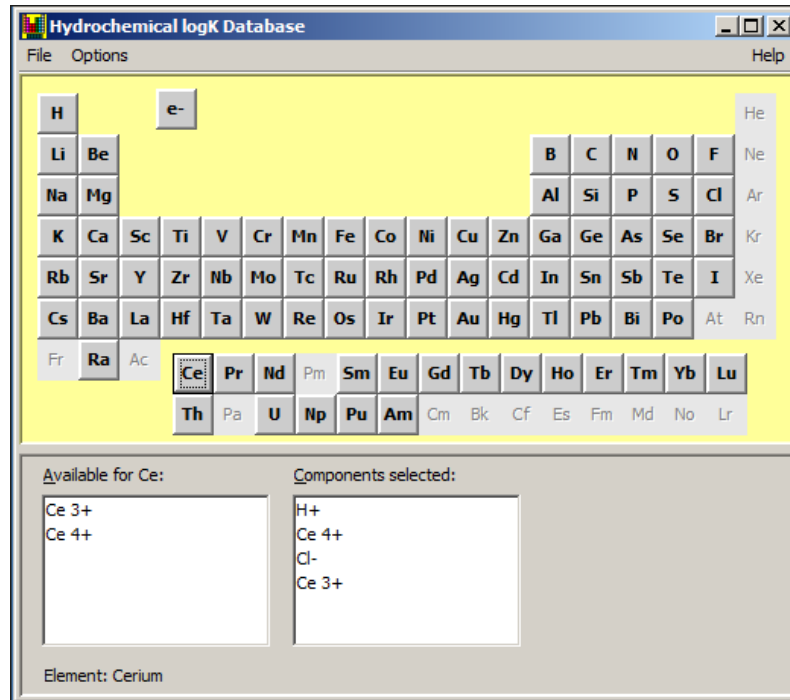


Figura 5.2. Seleção da composição química dentro do software Spana.

O software calcula as propriedades termodinâmicas das diferentes fases que podem existir no sistema, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de cada fase. Em seguida, utiliza seu algoritmo para calcular as condições de equilíbrio para cada fase do sistema, levando em consideração fatores como temperatura, força iônica, concentração, composição e pH (Figura 5.3). A força iônica e a temperatura foram fixadas pelo programa no valor de: 0.0 mol/(kg H₂O) e 25 °C respectivamente. A concentração total do Th⁺⁴, Cl⁻, NO₃, Ce⁺³, Ce⁺⁴, La⁺³, IO₃⁻, OX²⁻, foram definidas em: Th⁺⁴ = 1.0E-5, Cl⁻ =0.01, NO₃=0.01, Ce⁺³=1.0E-5, Ce⁺⁴=1.0E-5, La⁺³=1.0E-5, IO₃⁻=0.01, OX²⁻=0.01. Os eixos do diagrama variaram em função do log da concentração e do pH. O pH variou de 1 a 7.O diagrama mostra as regiões de estabilidade de cada fase em função da temperatura e da composição. Os diagramas de equilíbrio gerados podem ser usados para prever o comportamento de materiais sob diferentes condições.

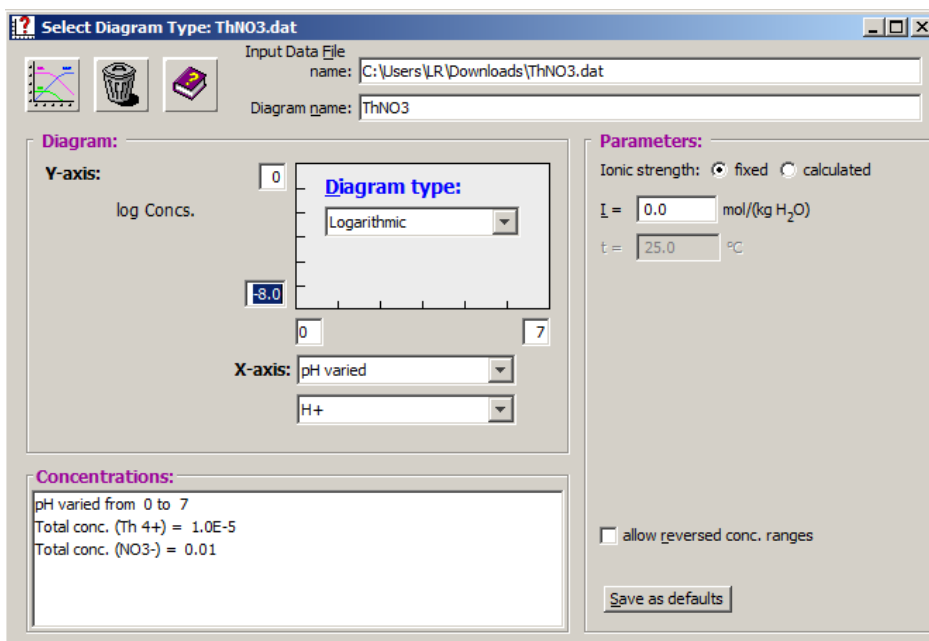


Figura 5.3. Definição das condições de equilíbrio no software Spana.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1. Análise de especiação na fase aquosa

Nos estudos hidrometalúrgicos, os dados termodinâmicos são usados para prever a extração de determinado elemento. Além disso, também pode avaliar condições de separação, como precipitação e troca iônica. Programas como Spana e FactSage são usados para criar diagramas de especiação (BOTELHO et al., 2018 e JUNIOR et al., 2021).

A fim de ter informação a respeito do mecanismo de extração dos elementos terras raras e do tório em uma solução clorídrica, as reações foram teoricamente analisadas em função do pH e da concentração ácida para entender as condições de extração dos elementos de interesse. As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 resumem os resultados de especiação para Th e ETR leves.

A Figura 5.4 apresenta o diagrama de equilíbrio para tório em meio cloreto e nitrato, nota-se que em elevada concentração de cloreto e nitrato, as espécies solúveis de cloreto de tório e nitrato de tório predominam entre pH ácido a moderadamente ácido. Observa-se que em

meio nitrato existem mais espécies, o que impõe diferentes mecanismos de precipitação, em comparação com o meio cloreto.

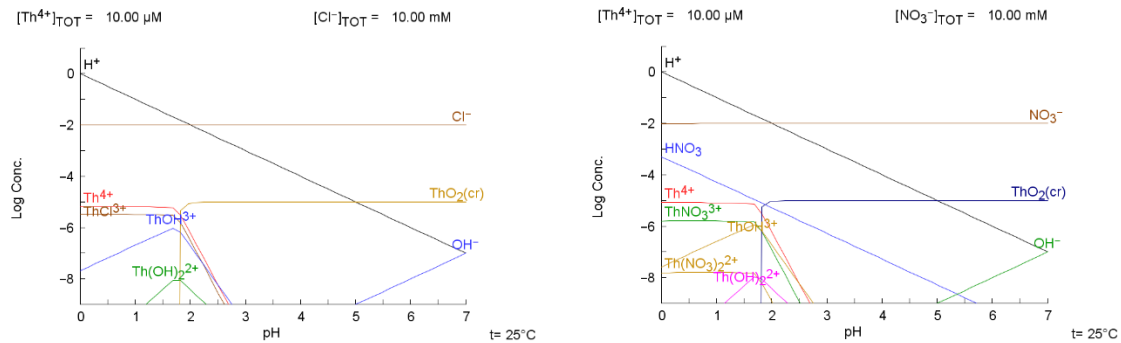


Figura 5.4. Diagrama de equilíbrio para tório em meio cloreto e nitrato.

A Figura 5.5 apresenta o diagrama de equilíbrio para cério em meio cloreto e nitrato. Observa-se que, em altas concentrações de cloreto e nitrato, existem mais espécies solúveis no meio nitrato do que no meio cloreto, predominando entre pH ácido a neutro. Assim como no meio nitrato, o meio cloreto apresenta uma única espécie insolúvel, entre pH ácido a neutro.

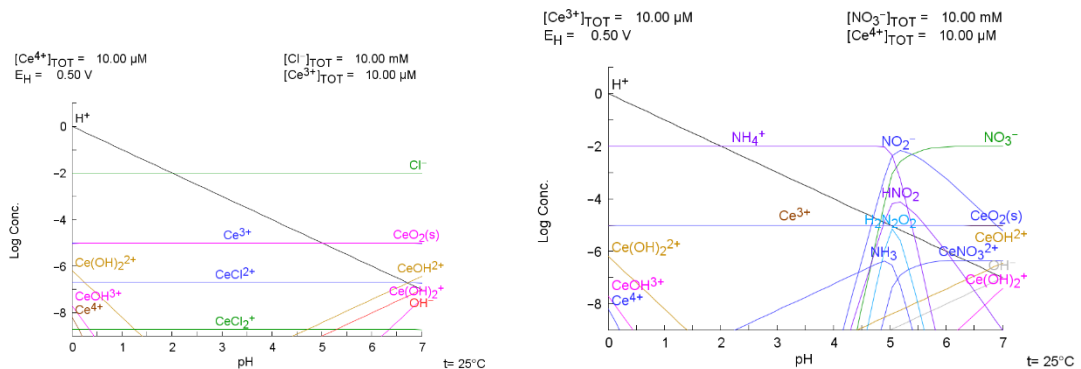


Figura 5.5. Diagrama de equilíbrio para cério em meio cloreto e nitrato.

Os demais elementos terras raras leves apresentaram comportamento semelhante (Figura 5.6). Lantânio e neodímio, apresentam predominância de espécies insolúveis em pH ácido a neutro. Observa-se semelhança entre os meios nitrato e cloreto, no entanto, o meio cloreto apresenta mais complexos dos elementos terras raras leves em pH baixo. A espécie solúvel predomina de pH ácido a neutro como nos demais casos.

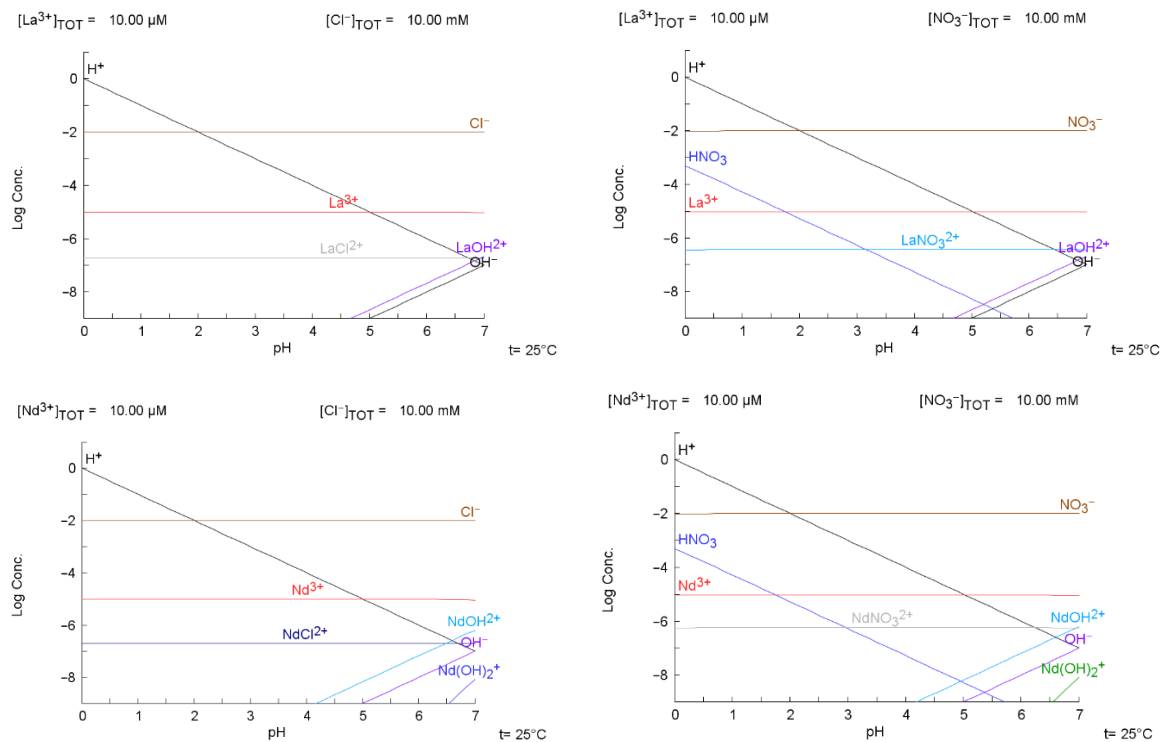


Figura 5.6. Diagrama de equilíbrio para elementos terras raras leves em meio cloreto e nitrato.

5.3.2. Seleção dos extratantes e diluentes

A etapa de lixiviação desse trabalho é baseada no trabalho desenvolvido por DE SOUZA e DE ANDRADE LIMA, 2022, onde observou-se que a eficiência da lixiviação foi superior a 90%. A seleção dos extratantes é baseada na etapa de lixiviação. Se o ácido clorídrico é usado como lixivante, a seleção do extratante é baseada na concentração do cloreto. Em baixa concentração, os extratantes de solvatação apresentam melhor eficiência. Os íons cloreto são ligantes muito bons, o que os tornam capazes de solvatar os íons metálicos facilmente. Assim, a formação de complexos neutros e, portanto, de espécies metálicas extraíveis torna-se fácil. Por outro lado, em altas concentrações, os extratantes catiônicos são preferidos. A escolha do extratante com base na etapa de lixiviação também pode ser estendida ao diluente. O comportamento da extração é regulado pelas propriedades físicas dos diluentes como: polaridade, constante dielétrica, solubilidade e viscosidade (REICHARDT, 2003). Além

disso, bons diluentes devem ter baixa volatilidade, solubilização em fase orgânica, alto ponto de fulgor, disponibilidade e preço acessível. Os diluentes são classificados em dois grupos com base em sua polaridade, como: diluentes ativos (polares) e diluentes inativos (apolares). Em geral, diluentes polares apresentam baixa razão de distribuição, pois interagem com os extratantes por meio da interação dipolo-dipolo e os extratantes ficam menos disponíveis, o que por sua vez diminui a extração (DATTA et al., 2015).

O desempenho dos diluentes não é julgado apenas pela sua composição química. O conteúdo aromático, os torna menos inativos próximo ao íon metálico, bem como às espécies extraídas. Consequentemente, a extração dos íons metálicos diminui com o aumento dos constituintes aromáticos. No entanto, o comportamento de extração não será decidido pela quantidade de teores aromáticos dos diluentes. Um papel mais importante desempenhado pelo diluente no processo de extração é a entalpia da isoterma de extração. Dependendo do mecanismo de extração, diferentes diluentes fornecem diferentes valores de constante de equilíbrio. Para extração de elementos terras raras, o querosene foi encontrado como o diluente mais desejado, pois fornece valores de constante de equilíbrio mais altos (DATTA et al., 2015).

5.3.3. Separação de tório de ETR usando Cyanex 572

Os resultados dos ensaios de extração do tório dos elementos terras raras utilizando o extratante Cyanex 572 em diferentes diluentes como, querosene, hexano, heptano e duodecano estão sumarizados na Tabela 5.5. A concentração dos elementos cério (Ce), lantânio (La), neodímio (Nd), praseodímio (Pr), samário (Sm) e tório (Th) expressa em milimol por litro (mmol/L), são respectivamente: 22,8; 11,9; 8,9; 4,3; 4,0 e 1,4; no licor da lixiviação (DE SOUZA e DE ANDRADE LIMA, 2023). A partir desta investigação, concluiu-se que diluentes apolares são apropriados para separação do tório dos elementos terras raras com Cyanex 572. Observa-se que as menores taxas de extração dos elementos terras raras foram obtidas ao usar querosene. Conforme mostrado, o querosene possui alta razão de distribuição em relação aos

demais diluentes utilizados devido à cadeia de hidrocarbonetos e formação de ligações de hidrogênio desprezíveis. Diluentes não polares, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos, têm um custo pequeno para a formação de cavidades. Como um todo, os diluentes aromáticos possuem densidades maiores que os alifáticos, (SURAMPALLY et al., 2012) o que poderia deprimir a dispersão da fase orgânica e conseqüentemente diminuir a porcentagem de extração de metais. O uso de diluentes aromáticos levou a uma diminuição de 30 a 45% na extração. Foi observada que a capacidade de extração de Cyanex 572 em vários diluentes para os elementos terras raras aumentou discretamente na ordem: querosene < duodecano < heptano < hexano.

Tabela 5.4. Porcentagem de extração após um estágio de extração usando Cyanex 572 (A/O =1, Concentração do extratante = 0,3 M, pH = 0,62).

Extratante	Diluyente	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Th
Cyanex 572	Hexano	6,6	27,1	29,8	20,5	27,4	95,2
Cyanex 572	Heptano	7	19,9	37,8	18,0	33,7	95,8
Cyanex 572	Duodecano	7,7	13,2	37,4	14,9	33,3	96,1
Cyanex 572	Querosene alifático	4,8	6,4	21,8	7,0	17,3	95,8

Os diluentes podem ter um grande impacto na razão de distribuição da extração devido à sua polaridade, por conta disto, foi verificado também, a distribuição dos elementos na fase orgânica a partir dos diferentes diluentes (Tabela 5.6). Cyanex 572 diluído em querosene indicou ser eficaz na separação do tório dos elementos terras raras.

Tabela 5.5. Coeficiente de distribuição dos elementos entre as fases orgânica e aquosa após um estágio de extração com Cyanex 572 (A/O =1, Concentração do extratante = 0,3 M, pH = 0,62).

Extratante	Diluyente	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Th
Cyanex 572	Hexano	0,1	0,4	0,4	0,3	0,4	19,1
Cyanex 572	Heptano	0,1	0,2	0,6	0,2	0,5	21,2
Cyanex 572	Duodecano	0,1	0,2	0,6	0,2	0,5	22,9
Cyanex 572	Querosene	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	22,2

5.3.4. Separação do tório dos ETR a partir de diferentes extratantes em heptano

A Tabela 5.7 apresenta os resultados das concentrações na solução aquosa após um estágio de extração usando heptano como diluente. Foram testados diferentes extratantes comerciais: Cyanex 272, 572, 921, 923 e misturas. Observa-se que as maiores extrações ocorreram ao utilizar Cyanex 572 puro e misturas com Cyanex 572. Cyanex 272 também obteve uma extração relevante em um único estágio. Devido ao fato de ser um extratante mais barato, seu uso pode ser favorecido em múltiplos estágios. Cyanex 923 não se mostrou adequado para a separação de tório dos elementos terras raras. Alguns dados indicam que não houve extração, o que pode ser atribuído à dificuldade na análise dos elementos terras raras, que pode envolver sobreposição espectral (DE SOUZA e DE ANDRADE LIMA, 2022).

Tabela 5.6. Porcentagem de extração após um estágio de extração (A/O=1, Concentração do extratante = 0,3 M, pH = 0,62).

Extratante	Diluente	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Th
Cyanex 572	Heptano	7,0	20,0	37,8	18,0	33,7	95,5
Cyanex 272	Heptano	4,0	0	24,4	2,2	17,8	73,1
Cyanex 921	Heptano	16,0	14,3	39,3	20,9	35,0	62,8
Cyanex 923	Heptano	7,4	0,1	24,3	7,5	22,3	0
Cyanex 272 e 572	Heptano	9,4	0,9	24,8	9,1	16,8	94,3
Cyanex 921 e 572	Heptano	8,7	0	27,3	5,8	19,8	93,7

Foi verificada também a distribuição dos elementos na fase orgânica a partir dos diferentes extratantes usando heptano (Tabela 5.8). O uso do heptano como diluente apresentou distribuições muito próximas, não sendo possível selecionar a separação mais eficaz. No entanto, podemos considerar o Cyanex572 como mais seletivo, sendo seguido pelo Cyanex 272.

Tabela 5.7. Coeficiente de distribuição dos elementos entre as fases orgânica e aquosa após um estágio de extração (A/O=1, Concentração do extratante = 0,3 M, pH= 0,62).

Extratante	Diluyente	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Th
Cyanex 572	Heptano	0,1	0,2	0,6	0,2	0,5	21,2
Cyanex 272	Heptano	0,0	0,0	0,3	0,0	0,2	2,7
Cyanex 921	Heptano	0,2	0,2	0,6	0,3	0,5	1,7
Cyanex 923	Heptano	0,0	0,0	0,2	0,1	0,3	0,0
Cyanex 272 e 572	Heptano	0,1	0,0	0,3	0,1	0,2	16,4
Cyanex 921 e 572	Heptano	0,1	0,0	0,4	0,1	0,2	14,7

5.3.5. Detalhamento da extração com solvente

Os resultados dos testes de extração com solvente utilizando Cyanex 272 e 572 são mostrados na Figura 5.7. É possível observar que houve separação do tório dos elementos terras raras, em meio clorídrico. É possível observar, nas Figuras 5.7a e 5.7b, que a concentração de Ce, La, Nd, Pr e Sm permanece constante apesar da variação na relação O/A. Porém, ao observar o comportamento do Th, notou-se que houve queda na concentração, com pequena variação na relação O/A. Esta concentração permaneceu constante mesmo após o aumento desta variação. Este comportamento foi observado tanto com o Cyanex 572 quanto com o Cyanex 272. O pH foi mantido constante no valor de 0,56, e a concentração inicial do Cyanex 572 foi de 5% e do Cyanex 272 foi de 10%.

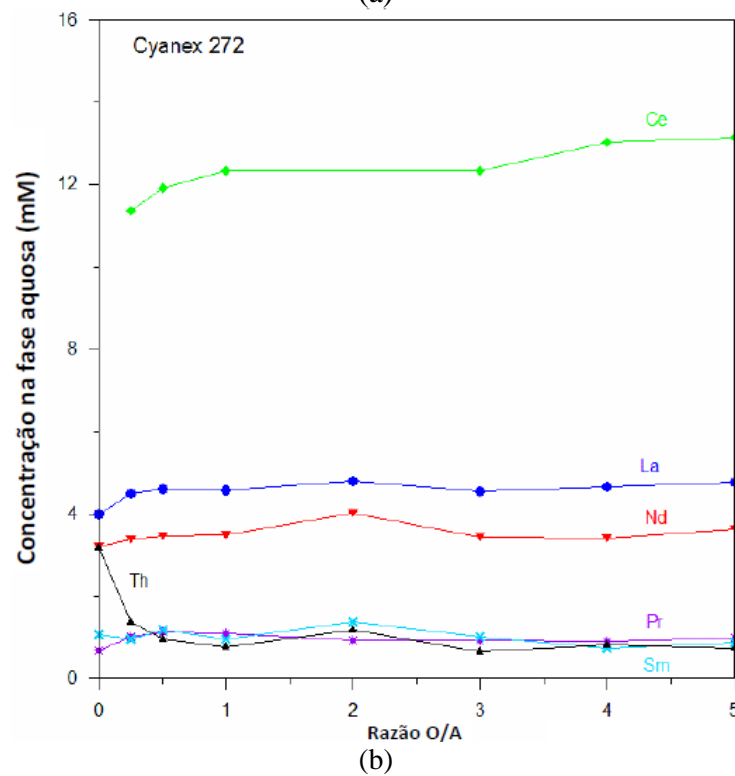
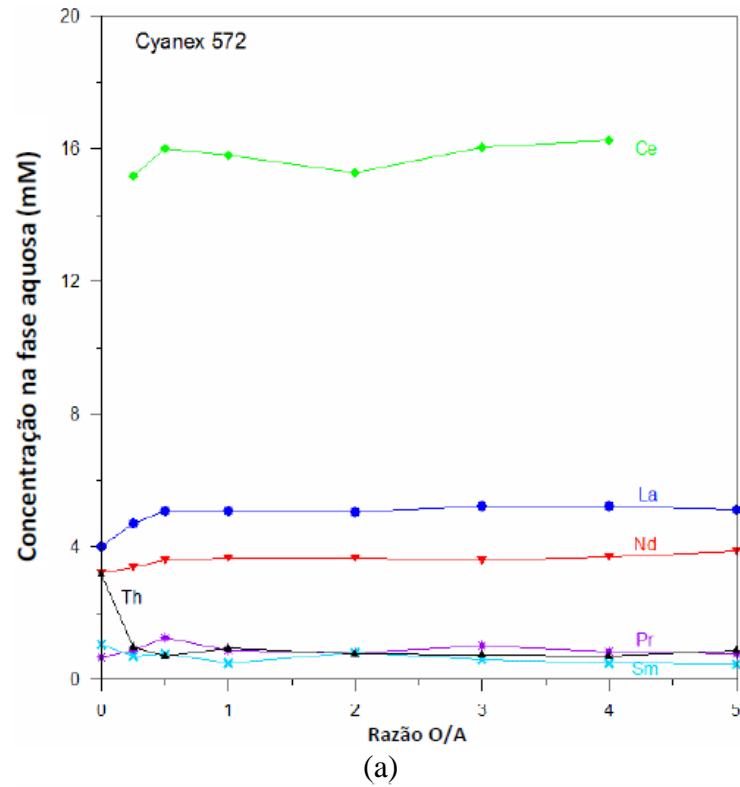
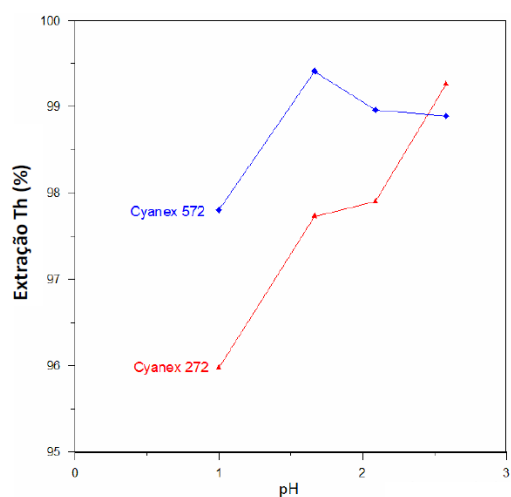
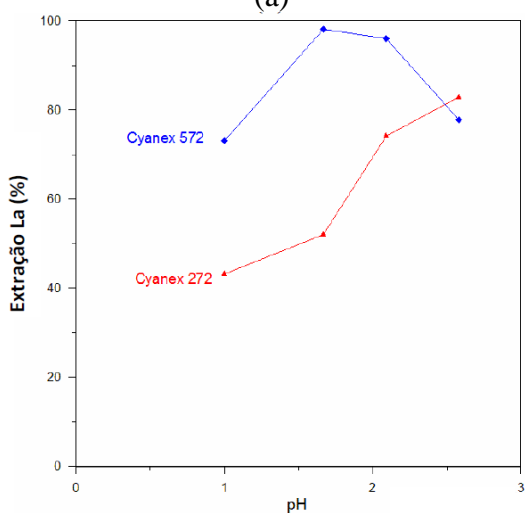


Figura 5.7. Efeito da relação O/A na extração de Th e ETR utilizando: a) Cyanex 572 e b) Cyanex 272 em meio clorídrico, pH = 0,56, concentração Cyanex 572 = 5% e Cyanex 272 = 10%.

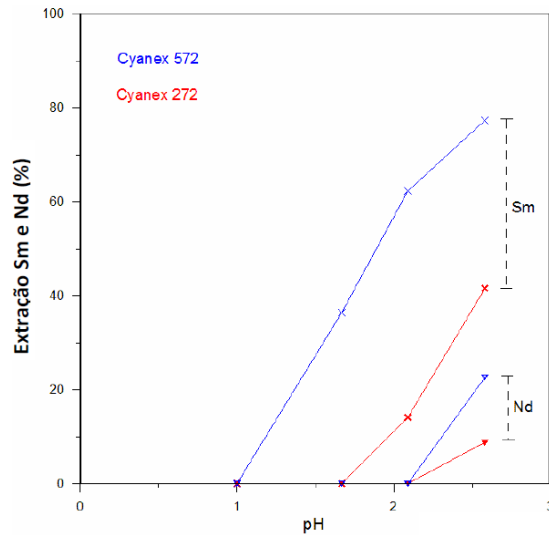
Para investigar o efeito da acidez na separação do tório dos elementos terras raras, experimentos em meio clorídrico foram realizados em diferentes valores de pH e razão O/A igual a 1 usando Cyanex 572 e 272. O comportamento de extração é mostrado na Figura 5.8. Cyanex 572 apresenta excelente capacidade de extração do Th na faixa de pH experimental, sendo a eficiência de extração para o Th superior a 98% quando o pH está entre 1,0 e 1,5. Depois disso, observa-se uma queda na extração. Para o Cyanex 272, a porcentagem de extração aumenta com o aumento do pH, atingindo 99% de extração em pH 2,5. Este comportamento foi relatado por RITCEY, 2006, que mostra que os ácidos fosfínicos tendem a extrair Th em pH inferior ao DEHPA.



(a)



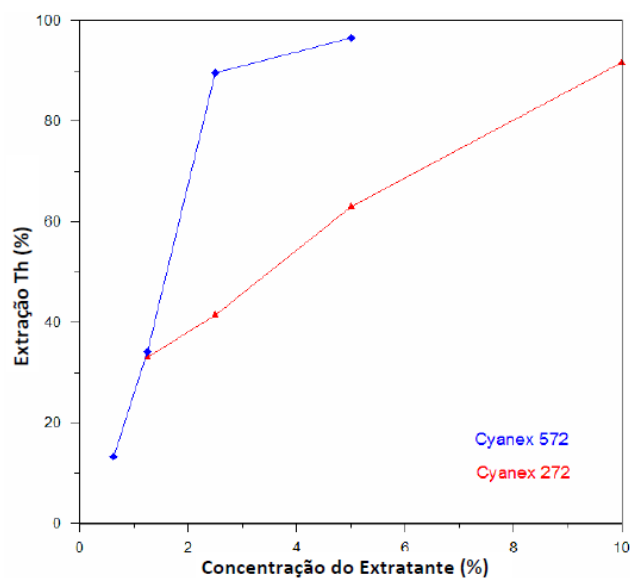
(b)



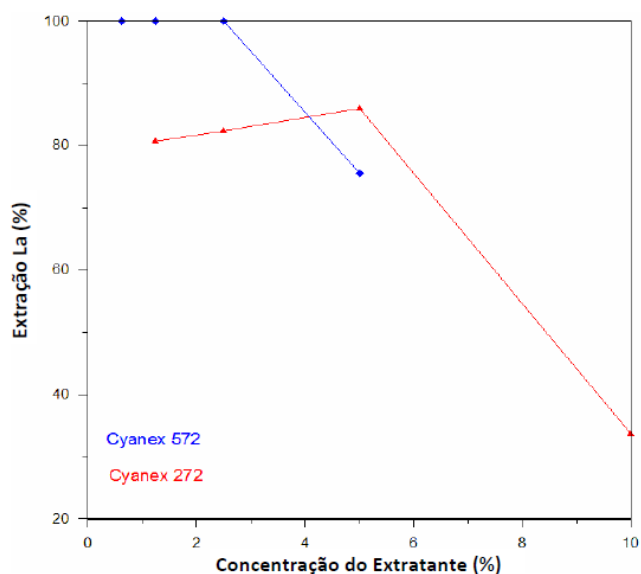
(c)

Figura 5.8. Efeito do pH na extração de Th utilizando Cyanex 572 ou Cyanex 272 em querosene, utilizando O/A = 1 e concentração Cyanex 572 = 5% e Cyanex 272 = 10%.

O efeito da concentração do extratante (Cyanex 572 e 272) na separação do tório dos elementos terras raras em meio clorídrico foi investigado, utilizando querosene como diluente em pH 2,6. Conforme mostrado na Figura 5.9, a extração de Th aumenta linearmente com o aumento da concentração do extratante.



(a)



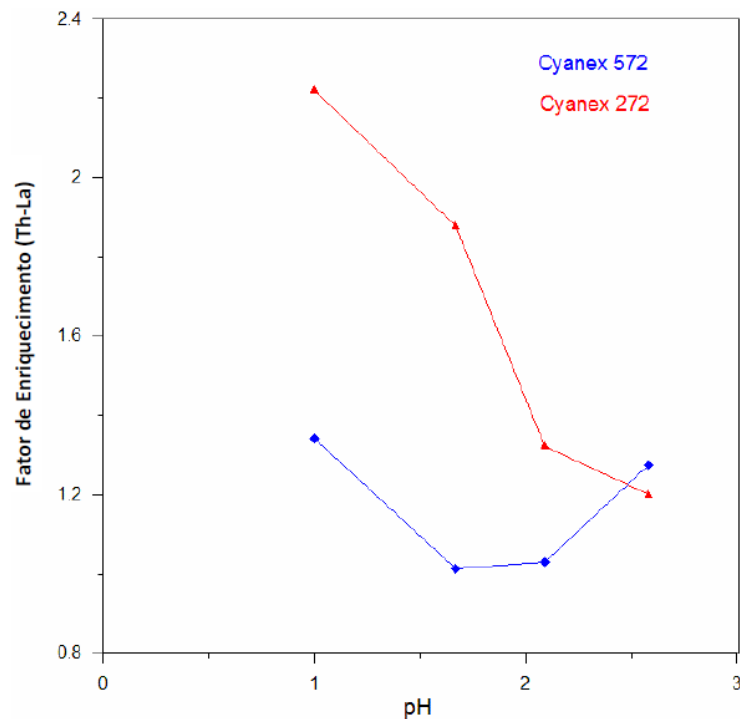
(b)

Figura 5.9. Efeito da concentração dos extratantes (Cyanex 572 e Cyanex 272) em querosene na extração de Th em pH 2,6 e O/A = 1.

O Cyanex 572 é capaz de separar 90% do Th da solução clorídrica em um único estágio e em baixa concentração. Cyanex 572 fornece maior separação em estágio único quando comparado ao Cyanex 272. Isso ocorre porque o Cyanex 572 é um ácido mais forte que o Cyanex 272. RITCEY, (2006), mostrou que a seletividade de separação mostrada pelos ácidos organofosforados aumenta na ordem fosfórico <fosfônico< fosfínico em condições semelhantes. Portanto, o melhor desempenho do Cyanex 572 era esperado por ser uma mistura de ácidos fosfônico e fosfínico, e atuar como um potencial agente orgânico seletivo para separar o Th dos demais elementos presentes na solução. Porém, o Cyanex 272 é capaz de aumentar a porcentagem de extração de Th aumentando a concentração do extratante para 10% e adicionando mais uma etapa de extração. Aumentar a concentração de Cyanex 272 na fase orgânica de 1,25 para 10% aumenta a eficiência de extração e o valor máximo é obtido em uma concentração de 10% (concentração máxima realizada neste experimento). Os resultados revelam que o aumento da concentração de Cyanex 272 pode ser benéfico para aumentar a

extração de Th (IV). Isso ocorre porque o aumento da concentração de Cyanex 272 na fase orgânica leva a um aumento no coeficiente de distribuição de íons metálicos entre as fases doadoras e a fase orgânica. Esses resultados estão de acordo com um estudo de SWAIN e OUT, 2011. Para ETR leve, há forte competição em pH mais baixo e baixa concentração de Cyanex 272, o que não é o caso com uma alta concentração de Cyanex 272 e um pH de equilíbrio mais alto. Este efeito é provavelmente devido ao mecanismo de troca catiônica e ao fato de os ácidos organofosforados terem uma forte afinidade pela formação de dímeros na fase orgânica.

A Figura 5.10 mostra que o Cyanex 272 tem um desempenho melhor que o Cyanex 572 na separação Th/La, portanto podemos definir condições operacionais para maximizar a separação Th-La, como $\text{pH} < 2$ e concentração de 10%. O cálculo do fator de enriquecimento foi realizado comparando o pH (Figura 5.10a) e a concentração (Figura 5.10b) em ambos os casos é possível observar que o Cyanex 272 apresenta melhor desempenho.



(a)

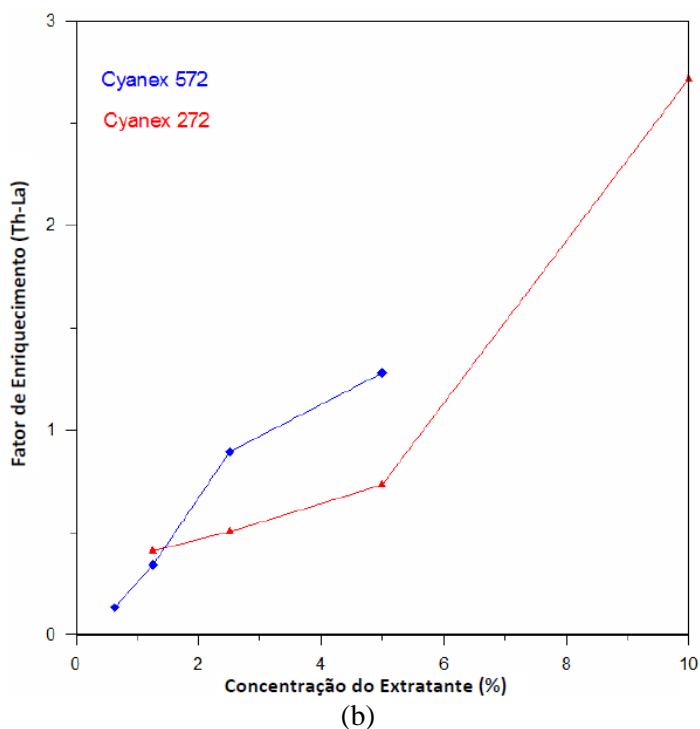


Figura 5.10. Fator de enriquecimento, (porcentagem de extração de Th/porcentagem de extração de La) para Cyanex 572 e Cyanex 272 em pH 3.

A isoterma de extração do Th (Figura 5.11) foi construída a partir de resultados experimentais obtidos variando a razão O/A, de 0,25 a 5. Ela mostra que o Cyanex 572 apresenta valores dominantes na fase orgânica; no entanto, é importante notar que os valores de extração do Cyanex 272 não são desprezíveis. O Cyanex 272 é um extratante comparativamente mais barato e mais acessível, sendo capaz de atingir uma elevada extração numa segunda etapa. A coextração de ETR usando este extratante é relativamente baixa em comparação com o Cyanex 572 em meio clorídrico abaixo de pH 2,0.

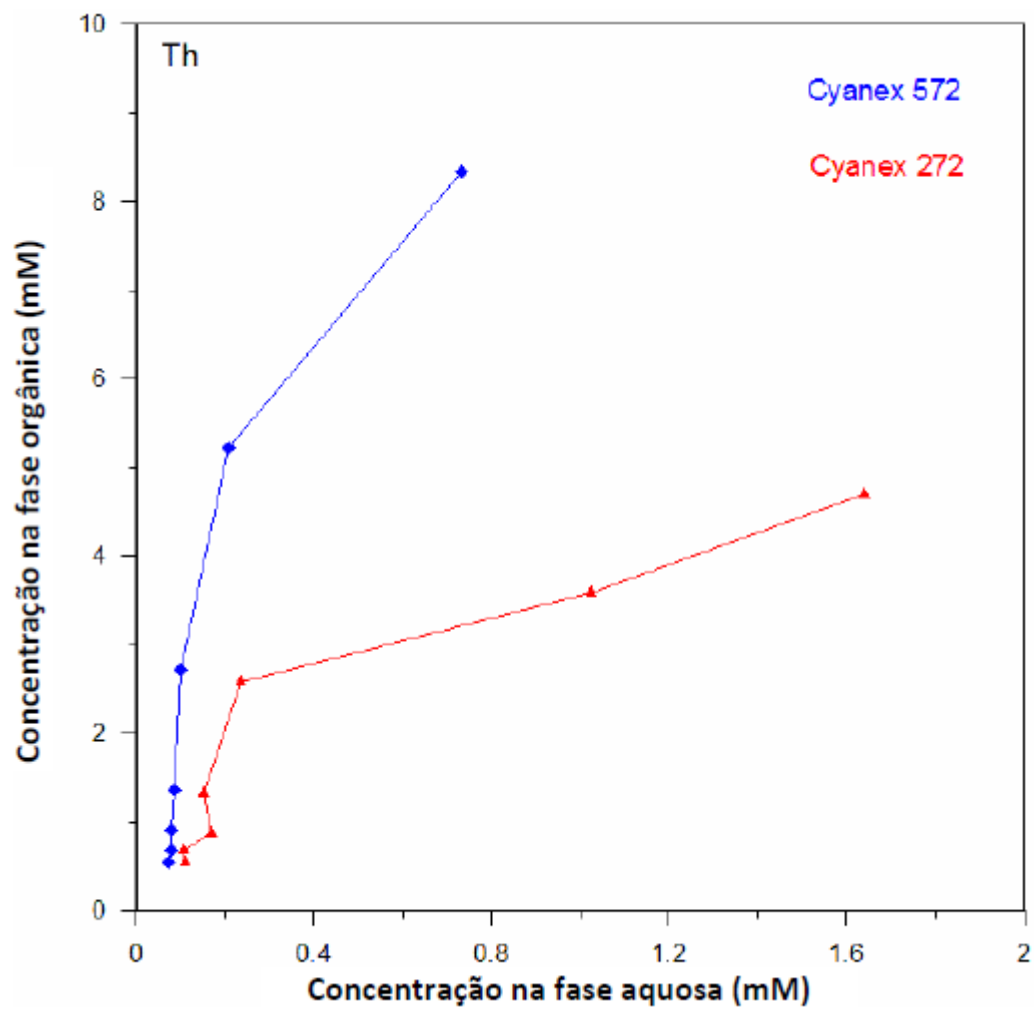


Figura 5.11. Isotermas de extração para o Cyanex 572 e Cyanex 272 em pH 0,6 e concentração do extratante de 0,3 mol/L em querosene.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Monazita é um dos principais minerais de terras raras leves e está sempre associada com tório ((Ce,La,Pr,Nd,Sm,Th)PO₄). Convencionalmente, o tratamento de concentrados de monazita ocorre por digestão ácida ou alcalina, visando a dissolução dos elementos terras raras, a remoção do tório e a produção de compostos dos elementos das terras raras, principalmente óxidos de alta pureza. O presente trabalho usou um método alternativo às rotas convencionais, com a fusão alcalina com NaOH.

Uma avaliação termodinâmica, com base na variação da energia livre de Gibbs, de reações da fusão alcalina da monazita foi realizada, usando diferentes reagentes e temperaturas no processo de desfosfatização de um concentrado industrial de monazita, verificando sua espontaneidade. A avaliação pode ser usada para otimizar as técnicas de pre-tratamento ideais para a transformação desse elementos. Verificou-se que o NaOH é um reagente adequado para o processo de fusão alcalina, dentro do intervalo de até 1500°C, quando se favorece a formação dos óxidos e hidróxidos de terras raras. Os reagentes KOH e CaO, também se apresentaram adequados para a fusão alcalina da monazita, sendo possível a transformação dos elementos terras raras, no intervalo de temperatura proposto. Os reagentes Mg(OH)₂ e Na₂CO₃, podem ser utilizados em temperaturas intermediárias (a partir de 500°C), enquanto o cloreto de sódio, não é adequado em nenhum intervalo de temperatura proposto.

Os testes de lixiviação subsequentes com HCl, se mostraram eficazes, uma vez que o resíduo obtido é rico em zirconita. Conclui-se que esse é um método simples e eficaz, permitindo a abertura da amostra em baixa temperatura, com o uso de reagente e equipamentos simples.

O trabalho investigou também as interferências espectrais nas raias dos elementos predominantes usando padrões individuais dos elementos potencialmente presentes, como: terras raras, tório, urânio, ferro, titânio e outros. O estudo forneceu novos dados sobre as interferências espectrais das terras raras e do tório. As melhores linhas de análise são influenciadas não apenas pela intensidade, mas também pela ausência de interferências de outras linhas. O alto nível de interferência de linha restringe os limites de detecção a níveis significativamente altos, em comparação com os limites de detecção reportados na literatura ou informado pelos fabricantes dos equipamentos analíticos. Foram escolhidas as seguintes raias para os elementos predominantes: Ce 456,236 nm, Th 283,730 nm, La 384,902 nm, Nd 430,058 nm, Pr 390,844 nm, e Sm 428.079 nm. A lixívia obtida após a lixiviação ácida dos hidróxidos de terras raras foi analisada por este método e as concentrações dos elementos predominantes (em g/L) foram: Ce 32,81, Th 14,76, La 8,58, Nd 3,35, Pr 3,02 e Sm 1,28.

Experimentos de extração com solvente para separar o tório da solução de cloreto contendo elementos terras raras foram realizados com Cyanex 572, 272, 921, 923 e misturas. A extração com solventes com Cyanex 572 e suas misturas extraem preferencialmente o tório em comparação com os elementos terras raras da solução clorídrica. A partir do uso de diferentes diluentes, conclui-se que diluentes apolares são apropriados para separação do tório dos elementos terras raras com Cyanex 572, enquanto o uso de diluentes aromáticos resultou em uma diminuição de 30% na extração. O Cyanex 572 e suas misturas são capazes de extrair 90% do tório em seu primeiro estágio. O Cyanex 272 apresenta uma extração relevante do tório e, por se tratar de um extratante barato, pode alcançar uma extração desejável em um segundo estágio, enquanto, o Cyanex 923 não se mostrou adequado para a separação do tório dos elementos terras raras.

Foi realizado um detalhamento da extração por solvente com Cyanex 572 e 272 para separar Th de ETRs em solução de cloreto. Foram avaliados os efeitos da razão O/A, pH

e concentração, na eficiência de separação de Th dos ETRs leve. Os resultados mostraram que Cyanex 572 extrai mais de 90% do Th em sua primeira etapa, porém, aumentando a concentração de Cyanex 272 a extração pode ser aumentada. Os resultados também mostraram que Cyanex 572 e Cyanex 272 têm um bom potencial para a separação seletiva de Th de terras raras leves. O fator de enriquecimento mostra que o Cyanex 272 tem desempenho melhor que o Cyanex 572. O Cyanex 272 foi capaz de separar 60% do Th, necessitando de mais uma etapa de extração. No entanto, é um extratante mais barato e acessível quando comparado ao Cyanex 572.

CONTRIBUIÇÕES AO CONHECIMENTO

As contribuições ao conhecimento deste trabalho foram:

- Definição de condições analíticas para separação do Th dos ETR leves.
- Definição de faixas de temperaturas adequadas para desfosfatização de monazita com diferentes reagentes.
- Avaliação da aplicabilidade de reagentes comerciais (Cyanex) para separação de Th e ETR leves visando seu aproveitamento
- Definição de variáveis operacionais adequadas para separação de Th e ETR leves com Cyanex 272 e 572.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Detalhar a separação do Th e ETR com Cyanex 272, usando vários estágios de separação, estudar a cinética, reextração. Fazer teste piloto, teste contínuo.
- Detalhar a separação do Th e ETR com Cyanex 572, usando vários estágios de separação, estudar a cinética, reextração. Fazer teste piloto, teste contínuo.
- Avaliar experimentalmente a desfosfatização da monazita com vários reagentes

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. Química e Tecnologia das terras raras. Série Tecnologia Mineral, 66, CETEM/ CNPq, Rio de Janeiro/Brasil, 1994.

ABREU, R. D. Estudo do fracionamento de terras raras a partir da monazita: separação do cério por oxidação e precipitação e do térbio por extração por solvente. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, Belo Horizonte, 2011.

AGARWAL, V., SAFARZADEH, M. S., BENDLER, J. T. Solvent extraction of Eu (III) from hydrochloric acid solutions using PC88A and Cyanex 572 in kerosene. Hydrometallurgy, V177, 152-160, 2018.

AKBARI-JEYHOUNI, R., OCHBELAGH, D. R., MAIORINO, J. R., AURIA, F. D., STEFANI, G. L. The utilization of thorium in small modular reactors – part I: neutronic assessment, Annals of Nuclear Energy, 2018.

AMARAL, C. D. B., MACHADO, R. C., BARROS, J. A. V. A., VIRGILIO, A., SCHIAVO, D., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A. Determination of rare earth elements in geological samples using the Agilent SVDV ICP-OES, Application note, Agilent Technologies, Inc, 2016.

AMARAL, C. D. B., MACHADO, R. C., BARROS, J. A. V. A., VIRGILIO, A., SCHIAVO, D., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A. Determination of rare earth elements in geological and agricultural samples by ICP-OES, Spectroscopy, 32: 32-36, 2017.

AMER, T.E., ABDELLA, W.M., WAHAB, G.M.A., El-SHEIKH, E.M. A suggested alternative procedure for processing of monazite mineral concentrate. Int. J. Miner. Process 125, 106–111, 2013.

ANDREEV, P. A., ABRAMOV, V.V., MAKAROVA, S. F. Optimal conditions for complexometric determination of the concentration of rare-earth elements in glasses. Glass and Ceramics 31 (11), 824 - 826, 1974.

APERGIS, E., APERGIS, N. The role of rare earth prices in renewable energy consumption: The actual driver for a renewable energy world. Energy Economics, 62, 33–42, 2017.

AULT, T., KRAHN, S., CROFF, A. Thorium fuel cycle research and literature: trends and insights from eight decades of diverse projects and evolving priorities, Annals Nuclear Energy, 2017.

BALARAM, V. Developments and trends in inductively coupled plasma mass spectrometry and its influence on the recent advances in trace element analysis. Current Science 69, 640 - 649, 1995.

BALARAM, V., ANJALIAH, K.V., REDDY, M.R.P. A comparative study on the trace and rare earth element analysis of an Indian polymetallic nodule reference sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* 120, 1401-1406, 1995.

BARBOSA, J. P., MONHEMIUS, A. J., SILVA, F. T., OGASAWARA, T. Digestão sulfúrica do concentrado de xenotima do pitinga. In: XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. V. II. p. 31-44, 1995.

BARGHUSEN, J., SMUTZ, M. Processing of monazite sands. *Industrial and Engineering Chemistry*, 50:1754, 1958.

BAUER, D. J. e LINDSTROM, R.E. Naphthenic acid solvent extraction of rare earth sulfates, Report RI 6396, Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior, Washington, 1964.

BIANCHI, S. R. Avaliação de estratégias analíticas para reduzir interferências em ICP – MS e ICP OES. Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-graduação em Química, São Paulo, 2011.

BIONDI, J. C. Brazilian mineral deposits associated with alkaline and alkaline-carbonatite complexes. In: Comin-Chiaramonti P, Gomes CB, editors. Mesozoic to cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian platform. p. 707–50, 2005.

BOCHINSKI, J., SMUTZ, M., SPEDDING, F.H. Separation of monazite rare earths by solvent extraction, *Ind. Eng. Chem.*, 50: 157–160, 1958.

BOTELHO, J. A. B., JIMENEZ, C. M. M., ESPINHOSA, D. C. R., TEM, J. A. S. Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. *Braz J Chem Eng.* 35(4):1241- 1248, 2018.

BROWN, C.G., SHERRINGTON, L. G. Solvent extraction used in separation of industrial rare earths. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 29, 193–209, 1979.

CALLOW, R. J. *The Industrial Chemistry of Lanthanum, Yttrium, Thorium and Uranium*, pp. 108–119, Pergamon, New York, 1967.

CHARALAMPIDES, G., VATALIS, K.I., APOSTOPLOS, B., PLOUTARCHNIKOLAS, B. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe. *Procedia Econ. Finance* 24, 126–135, 2015.

CHAUDHURY, D., SEN U., SAHOO, B. K., BHAT, N., KUMARA, S., KARUNAKARA, N., BISWAS, S., SHENOY, S., BOSE, B. Thorium promotes lung, liver and kidney damage in BALB/c mouse via alterations in antioxidant systems. *Chemico-Biological Interactions*, V 363, 109977, 2022.

CHEN, Z. H. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *J. Rare Earths* 29 (1), 1–6, 2011.

CHEPCANOFF, V. Desenvolvimento de uma metodologia para a separação de samário e európio a partir de mistura de óxidos de terras raras por redução eletroquímica/precipitação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

CHOPPIN, G. R., RAYDBERG, J. Nuclear Chemistry: Theory and Applications, Pergamon Press, 1980.

DATTA, D., KUMAR, S., USLU, H. Status of the Reactive Extraction as a Method of Separation. *Journal Chemistry*, 42: 1–16, 2015.

DASHTI, S., SHAKIBANIA, S., RASHCHI, F., GHahreMAN, A. Synergistic of ionquest 801 and Cyanex 572 on the solvent extraction of rare Earth elements (Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, and Er) from a chloride medium. *Separation and Purification Technology*, 279 – 119797, 2021.

DE SOUZA, A. C. S., DE ANDRADE LIMA, L. R. P. Tratamento térmico para desfosfatização de monazita e recuperação dos elementos das terras raras. *Tecnol. Metal. Mater. Min.*, Vol 19, e2637, 2022.

DE SOUZA, A. C. S., DE ANDRADE LIMA, L. R. P. Separation of thorium from light rare-earth elements from monazite chloride leach liquor. *Journal of Nuclear and Engineering*, 2023 (in press).

ELLINGHAM, H. J. T. Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes. *J. Soc. Chem. Ind.*, London, 63 (5): 125, 1994.

ERIKSSON, G. An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria. *Analytica Chimica Acta*; 112: 375–383, 1979.

ESTANISLAU, F. B., COSTA, A. L., VELÁSQUEZ, C.E., PEREIRA C. Integrated analysis of the Brazilian nuclear energy system. *International Journal of Energy Research*, 2021.

ESTANISLAU, F. B., VELÁSQUEZ, C. E., A. L., COSTA, A. L., PEREIRA, C. Evaluation of the Brazilian nuclear energy system based on once through and closed nuclear fuel cycles, *Proceeding of the INAC, International Nuclear Atlantic Conference, Nuclear new horizons: fueling our future*, 2019.

FORTINI, A., MONTEIRO, F. B. A., SCARI, M. E., DA SILVA, F. C., SOUSA, R.V., DA SILVA, C. A. M., COSTA, A.L., PEREIRA, C., VELOSO, M. A. F. Recent advances on the use of reprocessed fuels and combined thorium fuel cycles in HTR systems, *Progress in Nuclear Energy*, 2015.

GALDINO, C. M. A importância das terras raras no mercado brasileiro e internacional. ULBRA, 2015.

GREENFIELD, S., JONES, I.L.I., BERRY, C.T. High pressure plasmas as spectroscopic emission sources. *Analyst* 89, 713 - 720, 1964.

GSCHNEIDNER, K.A. Rare earth speciality inorganic chemicals. In: Symposium on Speciality Inorganic Chemicals, Salford. Proceedings. The Royal Society of Chemistry, London, pp. 403–443, 1980.

GUPTA, C. K., MALIK, B. P. Deep A. Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separations and recovery from monazite. *J. Radioanal. Nucl. Chem*; 251 (3), 451–456, 2002.

GUPTA, C. K. e KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, *International Materials Reviews*, 37 (5), pp. 197 – 248, 1992.

GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, 2004.

GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.

HABASHI, F. Principles of extraction metallurgy, vol. 2, Gordon e Breach, New York, 1969.

HABASHI, F. Handbook of Extrative Metallurgy, vol. IV, New York, 1997.

HUANG, B., WANG, X., YANG, P., YING, H., GU, S., ZHANG, Z., ZHUANG, Z., SUN, Z., LI, B. An atlas of high resolution spectra of rare earth elements for inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, The Royal Society of Chemistry, 2000.

HUGHES, K.C., SINGH, R. The isolation of thorium from monazite by solvent extraction. Part I, *Hydrometallurgy*, 1980.

IAEA. Thorium fuel cycle-potential benefits and challenges, IAEA-TECDOC1450. Technical Report, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2005.

JORDENS, A., CHENG, Y. P., WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Miner. Eng.*, 41, pp. 97-114, 2013.

JUNIOR, A. B. B., ESPINHOSA, D. C. R., TENORIO, J. A. S. Selective separation of Sc(III) and Zr(IV) from the leaching of bauxite residue using trialkylphosphine acids, tertiary amine, tri-butyl phosphate and their mixtures. *Separation and Purification Technology* 279, 119798, 2021.

JHA, K., KUMARI, A., PANDA, R., KUMAR, R., YOO, K., LEE, Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, V 165, Part 1, 2 – 26, 2016.

KARADJOV, M. VELITCHKOVA, N. VELEVA, O. VELICHKOV, S. MARKOV, P. DASKALOVA, N. Spectral interferences in the determination of rhenium in molybdenum and copper concentrates by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), *Spectrochim. Acta Part B* 119, 76–82, 2016.

KING, H.M. REE: Rare Earth Elements and their Uses. *Geol. News*, 2017.

KUMAR, A.R., RIYAZUDDIN, P. Chemical interferences in atomic spectrometry. *Trends Anal. Chem.*, 29, 2010.

KUMARI, A., PANDA, R., JHA, M., LEE, J., KUMARI, J., KUMAR, V. Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 696–703, 2015.

KUMARI, A., PANDA, R., JHA, M. K., KUMAR, J. R., LEE, J. Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review, *Minerals Engineering*; 79:102-115, 2015.

KUMARI, A., JHA, M., YOO, K., PANDA, R., LEE, J., KUMAR, V., PATHAK, R. Advanced process to dephosphorize monazite for effective leaching of rare earth metals (REMs). *Hydrometallurgy*. 187, 203–211, 2019.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V. O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM; 204p, 2013.

LAPIDUS, G. T., DOYLE, F. M. Selective thorium and uranium extraction from monazite: I. Single-stage oxalate leaching, *Hydrometallurgy*, 2015.

LAPIDUS, G. T., DOYLE, F. M. Selective thorium and uranium extraction from monazite: II. Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants, *Hydrometallurgy*, 2015.

LEROUX, I. N., FERREIRA, A. P. S., SILVA, J. P., BEZERRA, F. F., SILVA, F. F., SALLES, F. J., LUZ, M. S., ASSUNÇÃO, N. A., CARDOSO, M. R. A., OLYMPIO, K. P. K. Lead exposure from households and school settings: influence of diet on blood lead levels. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 25, 31535–31542, 2018.

LI, D., ZUO, Y., MENG, S. Separation of thorium (IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method. *J. Alloy. Compd.* 374, 431–433, 2004.

DE LIMA, I. B., LEAL, W. F. *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*. Elsevier, 2015.

MANCHERI, N., MARUKAWA, T. *Rare Earth Elements China and Japan in Industry, Trade and Value Chain*, 2016.

MENZIES, I. A., RIGBY, F. Separation of thorium from uranium and rare- earth elements by solvent extraction with tri-n-butylphosphate-xylene. *J. Appl. Chem.* 11, 104–113, 1961.

MERRITT, R. R. High temperature methods for processing monazite: I Reaction with calcium chloride and calcium carbonate, *J. Less Common Metals*, 166: 197–210, 1990a.

MCGILL, I. Rare earth elements. In Elvers, B., Hawkins, S., Russey, W., and Schulz, G. (eds.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol., A22, pp. 607–649, VCH, Weinheim, 1993.

MOELLER, T. *The Chemistry of the Lanthanides- Chapter 44 of Comprehensive Inorganic Chemistry*. Oxford, Pergamon Press, 1975.

MORAIS, C. A.; CIMINELLI, V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, v. 73, p. 237 – 244, 2004.

MOURA, V.V., SANTOS, T., PEREIRA, C. “Study of aluminothermic slag leaching for uranium and thorium recovery” *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 2022.

MU, R., CHEN, J., ZOU, D., LI, K., LI, D. Liquid-liquid extraction and recovery of Cerium(IV) and Phosphorus from sulfuric acid solution using Cyanex 923. *Separation and Purification Technology*, V 209, 351-358, 2019.

MUTCHUCHAMY, S., NAIR, V. R., MATHARANA, L. N. Application of solvent extraction technique for the separation of rare earths, thorium and uranium. In: *Proceedings of International Symposium on Solvent Extraction*. September 26–27, Bhubaneswar, India, 2002.

NAGAOSA, Y., BINGHUA, Y. Solvent extraction of rare-earth metals with bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid. *Fresenius' J. Analyt. Chem*; 357, 635–641, 1997.

NAVARRO, M.S., ULBRIC, H H.H.G.J., ANDRADE S., JANASI, V.A. A daptation of ICP–OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks. *Journal of Alloys and Compounds* 344, 40–45, 2002.

NICOLAU, A. S., PINHEIRO, V. H. C., SCHIRRU, R., SILVA, M. C., MELLO, A. S., LIMA, A. M. M. Deep neural networks for estimation of temperature values for thermal ageing evaluation of nuclear power plant equipment. *Progress in Nuclear Energy*, 2023.

NIE, H., WANG, Y., WANG, Y., ZHAO, Z., DONG, Y., SUN, X. Recovery of scandium from leaching solutions of tungsten residue using solvent extraction with Cyanex 572. *Hydrometallurgy*, V 175, 117-123, 2018.

NOLTE, J. *ICP emission Spectrometry, A pratical Guide: weinheim*, 2003.

NOLTE, J. *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, 2nd Edition, Wile VCH, 288p, 2021.

PEPPARD, D. F. FARRIS, J. P., MASON, G. W. Study of the solvente extraction of the transition elements. I., Order and degree of fractionation of the trivalente rare earth. *Journal of Physical Chemistry* 57, 294 – 301, 1953.

PEPPARD, D. F., DRISCOLL, W. J., SIROMEN, S. J., MASON, G. W. Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 4, 334–343, 1957.

PRESTON, J. S., DU PREEZ, A. C. Solvent extraction processes for the separation of rare earths metals, In: *Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC 90)*, Japan, vol. 1, p. 883, 1990.

PANDA, R., KUMARI, A., JHA, M.K., HAIT, J., KUMAR, V., LEE, J. Y., Kumar, J. R. *Ind. Eng.*, 2013.

PANDA, R., KUMARI, A., JHA, M. K., HAIT, J., KUMAR, V., LEE, J. Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review. *Miner. Eng.* 79, 102–115, 2015.

PANDA, R., KUMARI, A., JHA, M. K., HAIT, J., KUMAR, V., LEE, J. Y. Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. *Miner. Eng.* 79, 102–115, 2014.

PINHEIRO, R. B. Grupo do Tório – Breve Histórico, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Departamento de Tecnologia de Reatores. *NUCLEBRÁS*, 1979.

PRASAD, K. K., RAY, H. S., ABRAHAM, K.P. *Chemical and Metallurgical Thermodynamics. An Easy Reckoner*, New Age, ISBN: 812241978X, 2007.

PRADHAN, S., SWAIN, N., PRUSTY, S., SAHU, K., MISHRA, S. Role of extractants and diluents in recovery of rare earths from waste materials. *Materialstoday: Proceedings*, V 30, Part 2, 239-245, 2020.

PUIGDOMENECH, I. *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)*. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2013.

REICHARDT, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, third ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

RITCEY, G. M. *Solvent extraction-Principles and applications to process metallurgy, Uranium*. Vol. 2, G.M. Ritcey & Associates Incorporated, Ottawa, Canada (Chapter 3.25), 2006.

RYDBERG, J., COX, M., MUSIKAS, C., CHOPPIN, G. R. *Solvent Extraction: Principles and Practice*, New York, Marcel Dekkar Inc., 2004.

SAH, D. N. VISWANATHAN, U. K., RAMADASAN, E. UNNIKISHNAN, K. ANANTHARAMAN, S. Post irradiation examination of thermal reactor fuels. *J. Nucl. Mater.* 383, 45e53, 2008.

SANDINO, A., RUN, J. The solubility of $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (S) and the formation of U(VI) phosphate complexes: their influence in uranium speciation in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4135–4145, 1992.

SATO, T. Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy* 22, 121–140, 1989.

SATO, T. The extraction of uranium (VI) from sulphuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 699–706, 1962.

SENGUPTA, A., AIRAN, Y., THULASIDAS, S.K., NATARAJAN, V. Appraising the spectral interference of dysprosium on 27 analytes using capacitively coupled device detector-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometry without physical/chemical separation, *At. Spectrosc.* 37, 50–60, 2016.

SILVA, F. T.; OGASAWARA, T e PRETTI, L. A. Decomposição da Xenotima por Fusão Salina com Carbonato de Sódio. *Anais do Encontro de Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Volume Tecnologia Mineral I, Parte B*, pp. 96-107, 1992.

SILVA, F. T., BARBOSA, L. A. D. Decomposição alcalina de um concentrado de xenotima em autoclave – *Anais do Encontro do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Volume Tecnologia Mineral I, Parte B*, pp 96-107, 1992.

SUNDARAM, C. V. Chemistry and metallurgy of rare Earth metal extraction and applications. *Trans. Indian Inst. Met.* 40 (6), 457–477, 1987.

SUN, S., WU, Z., BIAN, X., GAO, B., WU, W., TU, G. F. J. *Rare Earths* 25 (6), 779, 2007.

SURAMPALLY, R., BATCHU, N. K., MANNEPALLI, L. K. Studies on solvent extraction of Dy(III) and separation possibilities of rare earths using PC-88A from phosphoric acid solutions. *J Taiwan Inst Chem E.* 43: 839 – 844, 2012.

STEFANI, G. L., MAIORINO, J. R., MOREIRA, J. M. L. The AP-Th – An advanced concept to use MOX of thorium in closed fuel cycle. *Internacional Journal of Energy Research*, 2020.

SWAIN, B., OUT, E. O. Competitive extraction of lanthanides by solvent extraction using Cyanex 272: Analysis, classification and mechanism. *Separation and Purification Technology*, V 83, pp 82 – 90 2011.

TONG, H., WANG, Y., LIAO, W., LI, D. Synergistic extraction of Ce (IV) and Th (IV) with mixtures of Cyanex 923 and organophosphorus acids in sulfuric acid media. *Sep. Purif. Technol* 118, 487–491, 2013.

UNAK, T. What is the potential use of thorium in the future energy production technology? *Progress in Nuclear Energy*, V37, 137-144, 2000.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries 2023: U.S. Geological Survey, 210p., 2023. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Rare earths. Mineral Commodity Summaries – U.S. Geological Survey, pp. 132–3, 2019.

VASCONCELLOS, M. E. Resolução da mistura tório e terras raras por precipitação fracionada e tecnologia de troca iônica. Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

VIJAYALAKSHMI, R., MISHRA, S. L., SINGH, H., GUPTA, C. K. Processing of xenotime concentrate by sulfuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths, India. *Hydrometallurgy*, 75–80, 2001.

VIJAYAN, P. K., SHIVAKUMAR, V., BASU, S., SINHA, R. K. Role of thorium in the Indian nuclear power programme. *Progress in Nuclear Energy*, V 101, part A, 43-52, 2017.

WANG, L. e LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare Earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.*23, 11330–11338, 2016.

WANG, L., HUANG, X., YU, Y., ZHAO, L., WANG, C., FENG, Z., CUI, D., LONG, Z. Towards cleaner production of rare earth elements from bastnaesite in China, *J. Clean. Prod.* 165, 231e242, 2017.

WANG, J., WEI, B., LI, X., YANG, W., ZHANG, C., MIAN, I., TAN, H., MA, F. Study on reduction characteristics of Fe species in coal ash under SNCR condition. *Fuel*, v277, 118231, 2020.

WANG, Y. L., HUANG, C., LI, F. J., DONG, Y. M., SUN, X. Q. Process for the separation of thorium and rare earth elements from radioactive waste residues using Cyanex® 572 as a new extractant. *Hydrometallurgy*, 169-158, 2017.

WEAVER, B. MARINSKY, A., MARCUS, Y. Exchange and Solvent Extraction, pp. 196–210, Marcel Dekker, New York, 1974.

WEAVER, B., KAPPELMANN, F.A., TOPP, A. C. Quantitative separation of rare earths by liquid–liquid extraction. I. The first kilogram of gadolinium oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 75: 3943–3945, 1953.

WEST, M., ELLIS, A. T., POTTS, P. J., STRELI, C., VANHOOF, C., WEGRZYNEK, D., WOBRAUSCHEK, P. Atomic spectrometry update–X-ray fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 1503, 2010.

WU, W. Y., BIAN, X., WU, Z. Y., SUN, S. C., TU, G. F. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 17 (4), 864, 2007.

XING, P. F., ZHUANG, Y. X., TU, G. F., JING, G. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 20, 2392, 2010.

XU, Y., LIU, H., MENG, Z., CUI, J., ZHAO, W., LI, L. *J. Rare Earths* 30 (2), 155, 2012.

YAN, C. H., JIA, J. T., LIAO, C. S., WU, S., XU, G. X., Rare earth separation in China. *Tsinghua Sci. Technol.* 11 (2), 241–247, 2006.

ZAWISZA, B., PYTLAKOWSKA, K., FEIST, B., POLOWNIAK, M., KITA, A., SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26:2373-2390, 2011.

ZHANG, C. Mixed rare earth production from Baotou rare earth ore by roasting with concentrated sulphuric acid and thorium removal from carbonate precipitate. *Chin. Rare Earth* 01, 27–32, 1982.

ZHANG, W., HONAKER, R. Calcination pretreatment effects on acid leaching characteristics of rare earth elements from middlings and coarse refuse material associated with a bituminous coal source. *Fuel*; 249: 130 – 145, 2019.

ZHANG, H. W., WANG, X. Y., TANG, J., GUO, Y. Q. The impact of international rare earth trade competition on global value chain upgrading from the industrial chain perspective. *Ecol. Econ.* 198, 107472, 2022.

ZHU, Z., CHENG, C. Y. A review of uranium solvent extraction: its present status and future trends. ALTA 2011 Uranium Conference, May 26-27. Burswood Convention Centre, Perth, Australia, 2011.

ZHU, Z. W., PRANOLO, Y., CHENG, C. Y. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – a review. *Miner Eng*; 77: 185-196, 2015.

ZHOU, H., DONGA, Y., WANGA, Y., ZHAOA, Z., XIAOA, Y., SUNA, X. Recovery of Th (IV) from leaching solutions of rare earth residues using a synergistic solvent extraction system consisting of Cyanex 572 and n-octyl diphenyl phosphate (ODP), *Hydrometallurgy*, 183, 186–192, 2019.

ANEXO: PRECIPITAÇÃO SELETIVA

SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS LEVES EM SOLUÇÕES CLORÍDRICAS COM PRECIPITAÇÃO SELETIVA

Para a separação do Th dos ETR, foram realizados experimentos de precipitação seletiva utilizando oxalato e iodato. A precipitação com iodato ocorreu em soluções de cloreto na faixa de pH ácido. Os ETR precipitam neste meio na faixa ácida e neutra. Com oxalato, a precipitação do Th e dos ETR ocorre em meio ácido. Neste trabalho foram realizados experimentos de precipitação na faixa ácida e com altas concentrações de iodato de potássio e oxalato de sódio. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada. O pH da solução foi ajustado de 0 a 3 com NaOH.

A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo de tratamento de concentrado de monazita, utilizando extração com solvente e precipitação seletiva para separação do tório dos elementos terras raras.

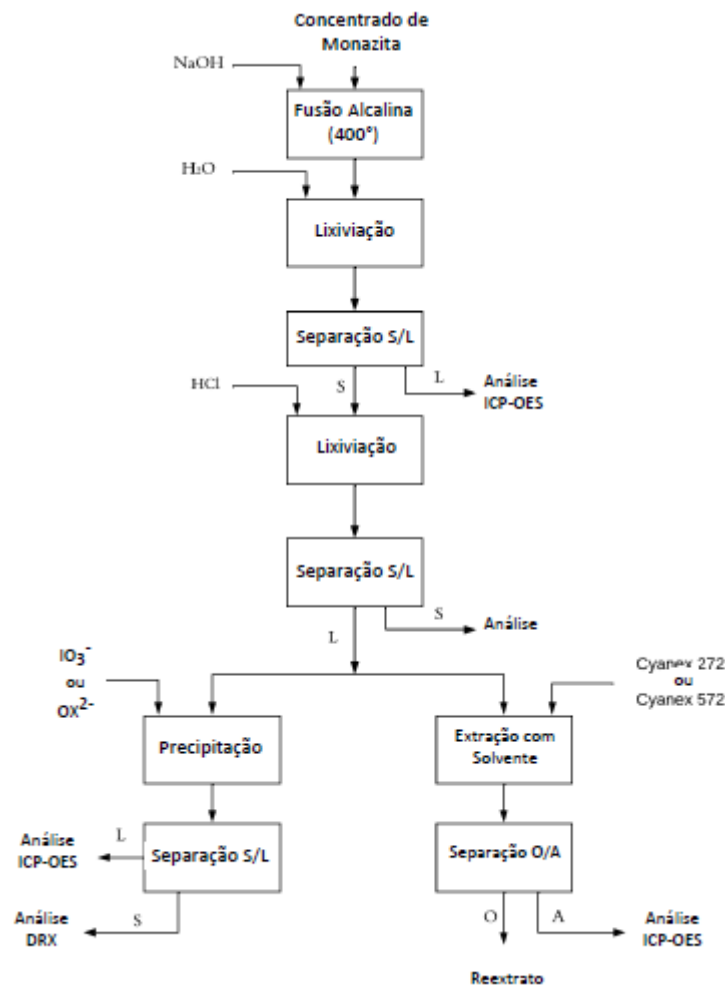


Figura 1. Fluxograma do processo de tratamento de concentrado de monazita.

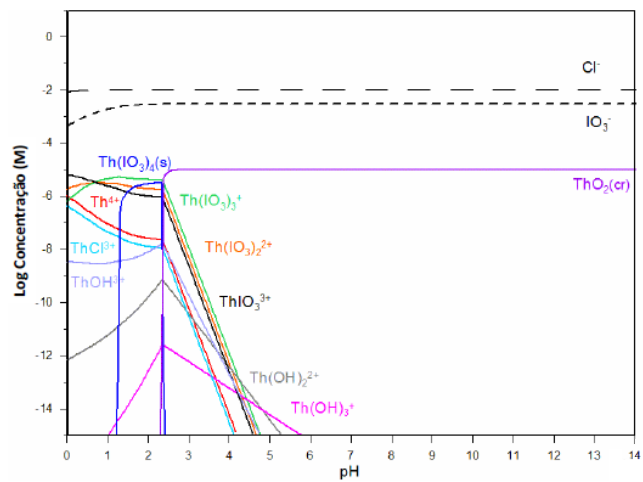
1. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO

O software Spana (PUIGDOMENECH, 2013) foi usado para gerar diagramas de equilíbrio das misturas: tório, cério, ou cloreto-iodato de lantânio e tório, cério, ou cloreto-oxalato de lantânio e assim entender o efeito da concentração e pH na precipitação seletiva. Os diagramas de equilíbrio gerados foram calculados utilizando algoritmos baseados na minimização da energia livre e no princípio de equilíbrio simultâneo relatado por ERIKSSON, 1979. Para prever como ocorre a separação do tório dos elementos de terras raras, utilizando oxalato ou iodato, foram realizadas simulações dentro do software. Inicialmente foi inserida a composição química do sistema em estudo. O software calcula as propriedades termodinâmicas

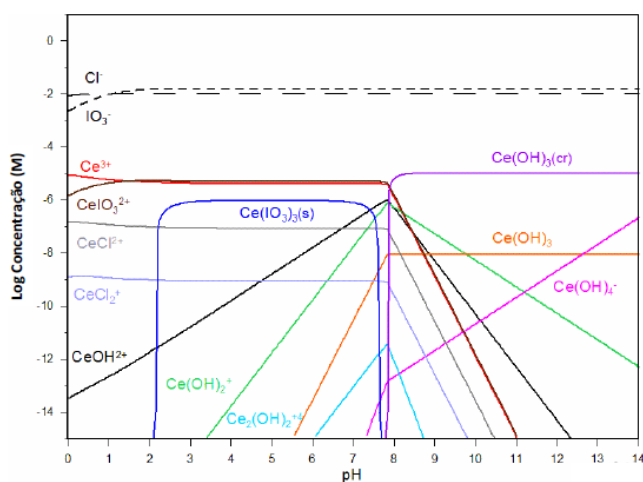
das diferentes fases que podem existir no sistema, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de cada fase. Em seguida, utiliza seu algoritmo para calcular as condições de equilíbrio para cada fase do sistema, levando em consideração fatores como temperatura, força iônica, concentração, composição e pH. A força iônica e a temperatura foram fixadas pelo programa no valor de: 0.0 mol/(kg H₂O) e 25 °C respectivamente. A concentração total do Th⁺⁴, Cl⁻, NO₃, Ce⁺³, Ce⁺⁴, La⁺³, IO₃⁻, OX²⁻, foram definidas em: Th⁺⁴ = 1.0E-5, Cl⁻ =0.01, NO₃=0.01, Ce⁺³=1.0E-5, Ce⁺⁴=1.0E-5, La⁺³=1.0E-5, IO₃⁻=0.01, OX²⁻=0.01. Os eixos do diagrama variaram em função do log da concentração e do pH. O pH variou de 1 a 7. O diagrama mostra as regiões de estabilidade de cada fase em função da temperatura e da composição. Os diagramas de equilíbrio gerados podem ser usados para prever o comportamento de materiais sob diferentes condições. Para essas simulações, as concentrações de oxalato e iodato foram variadas. O comportamento foi observado variando as concentrações de iodato e oxalato entre 0,5 mM e 15 mM. Porém, o trabalho apresenta os resultados da simulação apenas na concentração onde aparece a espécie sólida.

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

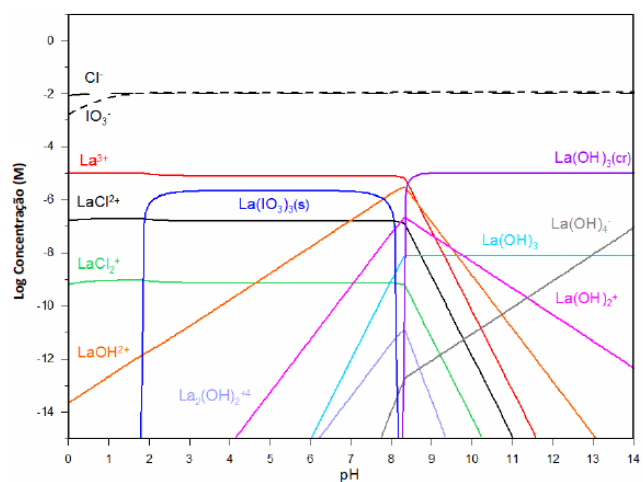
Embora a precipitação seja um conhecido método para recuperação de Th e ETR, as reações foram teoricamente analisadas em função do pH e da concentração para compreender as condições de extração dos elementos de interesse. A análise foi realizada utilizando o software de equilíbrio químico SPANA (PUIGDOMENECH, 2013). As Figuras 2 e 3 mostram os resultados da simulação onde as espécies insolúveis de Th, Ce e La aparecem no meio clorídrico utilizando diferentes concentrações de iodato e oxalato. Observou-se que a precipitação pode ocorrer em diferentes valores de concentração, mas, para este trabalho optou-se por utilizar o menor valor observado. A Figura 2 apresenta o diagrama de equilíbrio com as concentrações de iodato de tório, cério e lantânio, onde surgem as espécies insolúveis desses elementos.



(a)



(b)

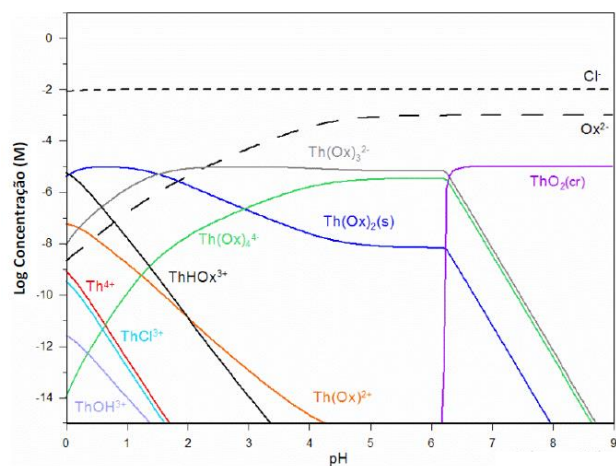


(c)

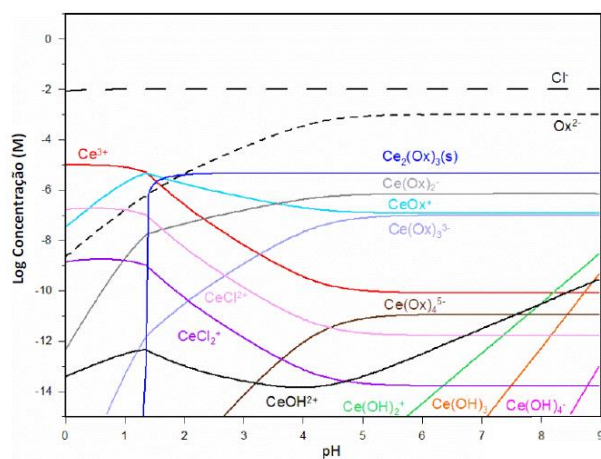
Figura 2. Diagramas de equilíbrio em meio cloreto e iodato (IO_3^-) a 25°C , $[\text{Cl}^-] = 10.00\text{mM}$ e $[\text{Metal}] = 10.00\mu\text{M}$: a) Th ($[\text{IO}_3^-] = 3.00\text{mM}$), b) Ce ($[\text{IO}_3^-] = 15.00\text{mM}$), c) La ($[\text{IO}_3^-] = 11.00\text{mM}$).

Observou-se que a espécie insolúvel de $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ foi identificada em baixa concentração de iodato (3 mM) e acidez muito baixa (entre pH 1 - 3) (Figura 2a). Através da simulação, observou-se que em $\text{pH} > 3$ predominam as espécies solúveis de iodatos de tório, $\text{Th}(\text{IO}_3)^{+3}$, $\text{Th}(\text{IO}_3)_2^{2+}$ e $\text{Th}(\text{IO}_3)_3^{3+}$. Analogamente para Ce e La (Figura 2b e 2c), as espécies insolúveis, $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ e $\text{La}(\text{IO}_3)_3$, aparecem em altas concentrações de iodato (> 10 mM), na faixa de pH entre 2,0 a 8,0. Assim, a alta concentração adotada nos experimentos tornou a precipitação com iodato ineficiente, pois permitiu a extração parcial de todos os elementos de interesse. Além disso, a faixa de pH ácida utilizada no trabalho torna a separação extremamente difícil, pois na região entre 1 - 2 podem aparecer as espécies insolúveis de interesse, como visto na Figura 2.

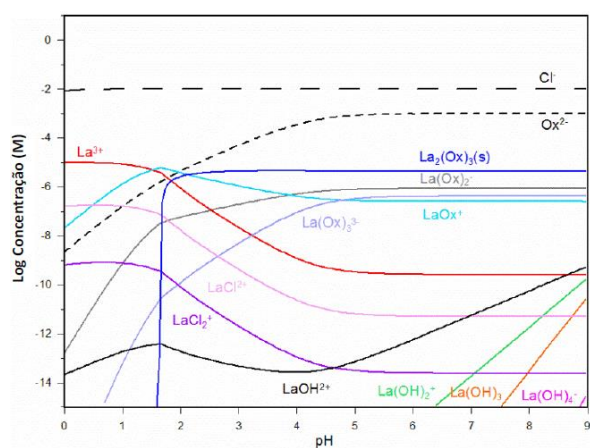
A Figura 3 apresenta o diagrama de equilíbrio com as concentrações de oxalato de tório (Ox), cério e lantânio, onde aparecem as espécies insolúveis desses elementos. A espécie insolúvel, $\text{Th}(\text{Ox})_2$ (Figura 3a) foi identificada em baixas concentrações (1 mM) de oxalato em pH ácido a neutro. Assim como o tório, as terras raras são insolúveis em soluções de oxalato. As Figuras 3b e 3c mostram os diagramas de equilíbrio com baixas concentrações de oxalato (Ox) nos quais aparecem as espécies insolúveis de cério e lantânio, principais componentes da monazita utilizada no trabalho experimental. Apenas as espécies sólidas, $\text{Ce}_2(\text{Ox})_3(\text{s})$ e $\text{La}_2(\text{Ox})_3(\text{s})$, predominam na faixa de pH de 0 a 8. Isto não é surpreendente, pois o oxalato é usado em muitos processos de separação de terras raras. A extensa faixa de ação do pH e a concentração adotada não permitiram a separação efetiva dos elementos, utilizando a estratégia de precipitação seletiva.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Diagramas de equilíbrio em meio cloreto e oxalato (Ox²⁻) a 25°C, [Cl⁻] = 10.00mM, [Ox²⁻] = 1.00 mM e [Metal] = 10.00µM: a) Th, b) Ce, c) La.

Os resultados preliminares da precipitação experimental usando oxalato e iodato estão resumidos na Tabela 1. Pode-se observar que ocorreu a extração de tório e elementos terras raras e que seria difícil separar Th dos ETR por meio de precipitação com oxalato ou iodato.



Tabela 1. Testes de precipitação usando oxalato e iodato.

Elemento	Licor da lixiviação (mg/L)	Extração com Iodato (%)	Extração com oxalato (%)
La	1095.59	60.6	99.7
Ce	3190.05	89.5	99.8
Nd	1277.17	78	99.8
Sm	606.44	72.8	99.7
Pr	603.85	51.4	99.6
Th	331.11	95	99.9

A avaliação termodinâmica da precipitação seletiva utilizando oxalato ou iodato em meio clorídrico mostrou que este método requer um controle rigoroso de pH e concentração para ser eficiente. Caso contrário, Th, Ce e La irão formar simultaneamente compostos insolúveis. Os resultados experimentais indicam que quase 100% do Th e ETRs precipitaram em uma solução ácida usando iodato, enquanto 60% precipitaram quando se usou oxalato.

ANEXO: ARTIGOS PUBLICADOS

Tratamento térmico para desfosfatização de monazita e recuperação dos elementos das terras raras

Ana Carolina Santos de Souza¹ 
Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima^{1*} 

Resumo

O Brasil tem a segunda maior reserva de monazita, que é um dos três principais minerais contendo elementos das terras raras. Neste estudo foi utilizado um concentrado de monazita, oriundo da ocorrência de minerais pesados nas faixas costeiras dos estados da Bahia e do Espírito Santos. Foi avaliada também a melhor forma de análise das soluções aquosas ricas em terras raras por ICP-OES. Neste trabalho as etapas usadas para obter uma solução aquosa rica em terras raras oriundos do concentrado de monazita envolveram as seguintes etapas: adição de NaOH ao concentrado, aquecimento a temperatura de 400 °C por 3 horas, lavagem com água e posterior lixiviação do rejeito com HCl. Foram realizadas caracterizações químicas e mineralógicas nos produtos deste processo e os resultados indicaram que o concentrado inicial é rico em terras raras leves, o produto da fusão alcalina é composto predominantemente por hidróxidos de terras raras e livre de NaOH. O rejeito da lixiviação ácida mostrou-se rico em zirconita, indicando que a dissolução dos hidróxidos de terras raras formados na etapa anterior foi completa. As interferências espectrais nas raiais dos elementos predominantes foram consideradas nas análises por ICP-OES usando padrões individuais destes elementos. Foram definidas as seguintes raiais para os elementos predominantes: Ce 456,236 nm, Th 283,730 nm, La 384,902 nm, Nd 430,058 nm, Pr 390,844 nm, e Sm 428,079 nm. A lixívia obtida após a lixiviação ácida dos hidróxidos de terras raras foi analisada por este método e as concentrações dos elementos predominantes (em g/L) foram: Ce 32,81, Th 14,76, La 8,58, Nd 3,35, Pr 3,02 e Sm 1,28.

Palavras-chave: Terras raras; Monazita; ICP-OES; Lixiviação.

Thermal treatment for monazite defostatization and rare earth recovery

Abstract

Brazil has the second largest reserve of monazite, which is one of the three main minerals bearing of rare earth elements. In this study, a monazite concentrate, derived from the occurrence of heavy minerals in the coastal strips of the states of Bahia and Espírito Santos, was used. The best way to analyze aqueous solutions rich in rare earths by ICP-OES was also evaluated. In this work, the steps used to obtain an aqueous solution rich in rare earths from the monazite concentrate involved the following steps: addition of NaOH to the concentrate, heating at 400 °C for 3 hours, washing with water and subsequent leaching of the remaining solid phase with HCl. Chemical and mineralogical characterizations were accomplished on the products of this process and the results indicated that the initial concentrate is rich in light rare earths, the alkaline fusion product is predominantly composed of rare earth hydroxides and free of NaOH. The acid leaching tailings showed to be rich in zirconite, indicating that the dissolution of the rare earth hydroxides formed in the previous step was complete. Spectral interferences in the lines of the predominant elements were considered in the ICP-OES analysis using individual patterns of these elements. The following lines were defined for the predominant elements: Ce 456.236 nm, Th 283.730 nm, La 384.902 nm, Nd 430.058 nm, Pr 390.844 nm, and Sm 428,079 nm. The leachate obtained after acid leaching of rare earth hydroxides was analyzed by this method and the concentrations of the predominant elements (in g/L) were: Ce 32.81, Th 14.76, La 8.58, Nd 3.35, Pr 3.02, and Sm 1.28

Keywords: Rare earth; Monazite; ICO-OES; Leaching.



¹Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil.

*Autor correspondente: lelo@ufba.br



2176-1523 © 2022. de Souza e de Andrade Lima. Publicado pela ABM. Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

Separação de tório de elementos terras raras leves em soluções clorídricas por extração por solvente

Ana Carolina Santos de Souza¹ 
Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima^{1*} 

Resumo

Monazita é um dos principais minerais de elementos terras raras leves e está sempre associada à presença de tório. Isto traz desafios no processamento devido à forte radiação, mas o aproveitamento do tório para uso como combustível nuclear após a transformação de ²³²Th em ²³³U. Portanto, a separação do tório dos elementos terras raras, após a lixiviação da monazita, é uma etapa imprescindível que precisa ser otimizada. Neste estudo, é abordado o tratamento de uma solução de lixiviação em meio clorídrico obtida a partir de monazita desfosforizada. A separação do tório dos elementos terras raras leves é realizada por extração com solventes como Cyanex 572, 272, 923, 921 e misturas. Foi realizada uma modelagem teórica utilizando os programas SPANA e DATABASE para comparar as condições nos meios nítricos e clorídrico. As amostras da fase aquosa foram analisadas por ICP-OES. Os resultados mostram que a capacidade de extração pode ser melhorada utilizando diluentes de cadeia longa. Observou-se que o Cyanex 572 e suas misturas extraem preferencialmente o tório em um único estágio, enquanto as extrações dos elementos terras raras por Cyanex 272 e 572 foram desprezíveis. Os resultados mostram que o tório pode ser separado dos ETR leves em meio clorídrico, tanto por Cyanex 272 quanto por Cyanex 572, sendo necessário um estágio adicional de extração ao utilizar o Cyanex 272. Os demais extratantes não apresentaram resultados satisfatório na separação.

Palavras-chave: Elementos terras raras; Separação do tório; Extração por solvente; Cyanex.

Separation of thorium from light rare earth elements in hydrochloric solutions by solvent extraction

Abstract

Monazite is one of the main minerals of light rare earth elements and is always associated with the presence of thorium. This brings challenges in processing due to strong radiation but allows for the utilization of thorium as nuclear fuel after the transformation of ²³²Th into ²³³U. Therefore, the separation of thorium from rare earth elements, after the leaching of monazite, is an essential step that needs to be optimized. This study addresses the treatment of a leaching solution in a chloride medium obtained from desphosphorized monazite. The separation of thorium from light rare earth elements is performed by solvent extraction using Cyanex 572, 272, 923, 921, and their mixtures. Theoretical modeling using the SPANA and DATABASE software was conducted to compare nitric and chloride media conditions. The samples from the aqueous phase were analyzed by ICP-OES. The results show that the extraction capacity can be improved by using long-chain diluents. It was observed that Cyanex 572 and its mixtures preferentially extract thorium in a single stage, while the extractions of light rare earth elements by Cyanex 272 and 572 were negligible. The results demonstrate that thorium can be separated from light rare earth elements in a chloride medium by Cyanex 272 and Cyanex 572, requiring an additional extraction stage when using Cyanex 272. The other extractants did not yield satisfactory results in the separation.

Keywords: Rare earth; Thorium separation; Solvent extraction; Cyanex.

¹Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.

*Autor correspondente: lelo@ufba.br





Separation of Thorium from Light Rare Earth Elements from Monazite Chloride Leach Liquor

Ana Carolina Santos de Souza^{ORCID} and Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima^{ORCID}*

Department of Materials Science and Technology, Federal University of Bahia, Salvador, Bahia, 40210-630, Brazil

Received September 7, 2022

Accepted for Publication June 8, 2023

Abstract — Monazite is one of the main light rare earth element (REE) minerals and is associated with the presence of Th. This poses challenges in processing due to the strong radiation present in this mineral. However, the use of Th as a nuclear fuel, after the transformation of ^{232}Th into ^{233}U , has been considered a better option than the currently more widespread use of ^{235}U . Therefore, the separation of Th from the REE after leaching is an essential step that requires optimization.

In this study, the treatment of a leach solution in a hydrochloric medium from dephosphorized monazite is addressed. The separation of Th from light REEs was performed by solvent extraction with Cyanex 572 or 272. The tests considered included (1) the ratio of the monazite leaching liquor and organic solution, (2) the initial pH values, and (3) the concentration of the extractants. The aqueous-phase samples were analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy (ICP-OES). It was observed that at low pH, 60% of the Th was extracted by Cyanex 272 and 90% by Cyanex 572 in one single step. Acidity had little effect on Th extraction. The extractions of light REEs by Cyanex 272 and 572 were negligible in most cases, but for pH values greater than 2, Cyanex 272 extracted a considerable fraction of these elements, which did not occur with Cyanex 572. The results show that Th can be easily separated from light REEs in an acidic and hydrochloric medium by both Cyanex 272 and Cyanex 572.

Keywords — Rare earth, thorium, thorium separation, solvent extraction, Cyanex 572/272.

Note — Some figures may be in color only in the electronic version.

I. INTRODUCTION

Monazite is an important source of light rare earth elements (REEs) (Ce, La, Nd, Pr, and Sm), and it occurs associated with Th, which poses a serious inconvenience in its processing due to radiation. Recently, the use of Th as a substitute for uranium in nuclear reactors, after transformation into ^{232}Th , has aroused interest.^[1] The separation and recovery of Th from monazite leach liquor therefore contributes to the elimination of radioactive sources in the production of REEs and is an important source of this element for use in the nuclear industry.

In Brazil, due to the progressive depletion of privileged areas for the use of hydroelectric energy, the use of

nuclear energy has been gaining prominence, as it is the most economical means of generating electricity.^[2–4] Brazil seeks to develop and dominate nuclear technology as a way to guarantee the balance and versatility of its energy matrix. As a result, thorium has been identified as a strategic resource.^[5] This recognition has led to greater investment in thorium-related research involving modeling for the development of new reactors, efficiency, the effect of neutrinos on nuclear reactions, and assessments of their aging.^[6–10]

Pretreatment techniques are essential for the extraction of metals from monazite, and sodium hydroxide and sulfuric acid are used commercially.^[11] Different methods have been used to dephosphorize the monazite. Pressure leaching using sulfuric acid to remove phosphoric acid has the disadvantage of generating large amounts of

*E-mail: lolo@ufba.br

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

