

RECUPERAÇÃO DE CHUMBO-208 RADIOGÊNICO DE RESÍDUO CONTENDO TÓRIO E TERRAS RARAS

J. C. Ferreira*, A. A. de Freitas; J. A. Seneda, F. M. S. de Carvalho, A. Abrão
Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Centro de Química e Meio Ambiente
Av Professor Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, São Paulo - SP,
CEP 05508-900. Brazil
jcferrei@ipen.br

RESUMO

Em meados dos anos 70 teve início no IPEN, pelo projeto conversão e purificação de urânio e tório, a produção de nitrato de tório em escala piloto a partir de diferentes compostos de Tório. Esta instalação produziu nitrato de tório para comercialização nacional, atendendo a indústria de camisas incandescentes para iluminação a gás. O método utilizado por esta instalação foi o da purificação por extração com solventes em colunas pulsadas. O tório ficava na fase orgânica, de onde era revertido como nitrato de tório com um alto grau de pureza. A fase aquosa deste processo químico, contendo impurezas, algum tório não extraído e praticamente todas as terras raras era precipitada na forma de um hidróxido. Este hidróxido foi denominado RETOTER (Resíduo de Tório e Terras raras). Este resíduo contendo tório, terras raras e algumas impurezas como o chumbo-208 produto do decaimento do tório-232 foram armazenados no galpão da salvaguarda do IPEN para posterior recuperação do tório e das terras raras. Neste trabalho foi estudada a recuperação do chumbo-208, material de interesse nuclear, separando-o pela técnica de cementação, onde se adiciona zinco metálico a uma solução ácida de RETOTER, retendo-se o chumbo sobre a superfície metálica do zinco.

Palavras chaves: Retoter, Chumbo-208, Zinco Metálico

INTRODUÇÃO

Tecnologia do Tório no Brasil

O Brasil tem uma longa tradição na tecnologia do tório, desde a mineração da monazita até a obtenção de compostos de tório de pureza nuclear. Na década de 40 deu-se início no Brasil ao processamento das areias monazíticas, tendo em vista a exportação das terras raras, urânio e tório, com os trabalhos de Krumholz e colaboradores [1-3]. Nesta época, a então Orquima S/A entrou em plena produção de uranato de sódio e carbonato básico de terras raras, comprados pelo Governo Federal e de cloretos de TR, para exportação.

Em 1969 teve início, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), um projeto para a instalação de uma usina piloto para a purificação de compostos de tório, que se enquadrassem nos padrões de pureza exigidos pela tecnologia nuclear, aplicando-se a técnica de extração com solventes e usando-se o concentrado de tório proveniente da industrialização das areias monazíticas.

Como consequência da operação de uma unidade de purificação de tório, para a produção de nitrato de tório puro, acumulou-se uma pasta residual obtida da alcalinização dos efluentes, rica em terras raras contendo ainda tório e pequeno teor de urânio. Este resíduo é registrado como **RETOTER** (Resíduo de Tório e Terras Raras).

Este resíduo contém, ainda, impurezas como sódio, titânio, zircônio, háfnio, ferro, sílica, fosfato e os radioisótopos naturais das séries do urânio e do tório. Contribuição radioativa significativa é dada pelos descendentes do tório, especialmente o rádio-228 ($T_{1/2} = 5,7$ anos) comumente conhecido como “mesotório” e o tório-228 ($T_{1/2} = 1,90$ anos). Outros radioisótopos descendentes da família do tório, como chumbo-212, bismuto-212 e polônio-210 também estão presentes. Um descendente do tório de muito interesse e presente com teor razoável é o chumbo-208, um isótopo estável.

Chumbo-208

Os isótopos do chumbo são usados pelos geoquímicos para a datação de minerais e para prospecção geológica. Neste caso a abundância do isótopo

uranogênico (formado pela cadeia de desintegração do urânio) ou toriogênico (originado pela desintegração do tório) é determinada, podendo-se identificar os isótopos chumbo-206, chumbo-207 e chumbo-208. O teor de chumbo-204 é fixado pela quantidade originalmente presente de chumbo na rocha, mas os teores de chumbo-206, chumbo-207 e chumbo-208 variam de acordo com o teor original em subsequente decaimento radioativo de urânio-238, urânio-235 e tório-232.

Uma das aplicações relevantes do chumbo-208 é na identificação de projéteis. A origem de um determinado projétil, como uma bala de revólver, pode ser identificada pela análise da presença e quantificação do chumbo isotópico, neste caso chumbo-208. Este tipo de análise é muito útil nos processos forenses para se conhecer a origem da munição. Considerando-se a variação isotópica do chumbo no mineral, pode-se esperar alguma variação do chumbo presente numa munição, a qual depende do fabricante ou do país de origem. Assim, examinando-se várias munições é possível observar as diferentes composições isotópicas, por análises feitas por espectrometria de massa.

O grupo de *“Síntese e Purificação de Compostos de Interesse Nuclear”* do IPEN vem desenvolvendo pesquisas para o aproveitamento de tório, terras raras e do chumbo-208 (radiogênico). Neste trabalho descreve-se um processo para a separação e recuperação do chumbo-208 a partir do RETOTER. Neste processo lixivia-se o RETOTER com ácido nítrico e em seguida separa-se o chumbo, tratando-se a lixívia com zinco metálico granulado. Desta forma ocorre a cementação do chumbo. Usa-se a fluorescência de raios-x (EDXRF) e espectrometria de massa (ICP-MS) para a caracterização deste concentrado de chumbo. A abundância isotópica do ^{208}Pb foi de 88,34%. Discutem-se aqui os principais parâmetros do processo.

Na figura 1 mostra-se a série de decaimento natural do ^{232}Th [4].

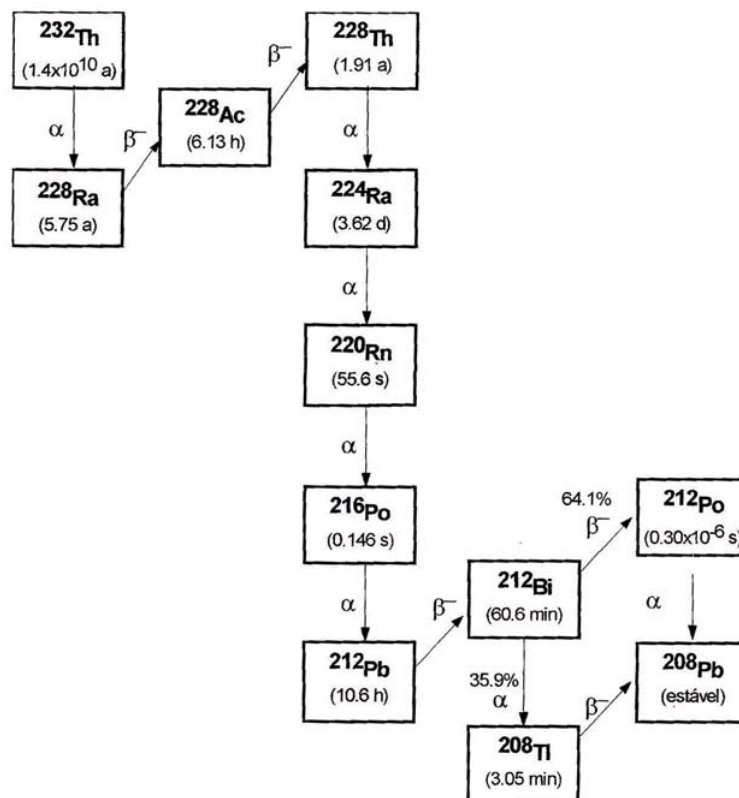


Figura 1 - Série de decaimento natural do ^{232}Th (IAEA, 2000).

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para a recuperação do chumbo-208 (radiogênico) contido no RETOTER, um resíduo originado da produção de nitrato de tório puro.

MATERIAIS E MÉTODOS

Fez-se a separação e recuperação de chumbo-208 a partir de uma torta alcalina residual, denominada **RETOTER**. Este resíduo foi tratado com ácido nítrico, separando-se o chumbo por lixiviação. A lixívia, levemente ácida, foi tratada com zinco metálico granulado. Com este processo fez-se a cementação do chumbo. Usou-se a fluorescência de raios-x (EDXRF) e espectrometria de massa (ICP-MS) para a caracterização deste concentrado.

Caracterização química do RETOTER

O RETOTER encontra-se armazenado em bombonas contendo, em média, 150 quilos do material úmido, sendo que sua composição química varia levemente de acordo com o lote. Recolheram-se amostras aproximadamente iguais de oito bombonas coletando-se, no total, 33 kg de amostra.

Estas amostras foram colocadas em um recipiente, no qual se fez uma homogeneização mecânica constante e eficiente. O processo de homogeneização foi realizado por um período de 26 horas. O material apresentou-se com o aspecto pastoso, bastante uniforme e com coloração marrom. Após a preparação da amostra fez-se a determinação de umidade no laboratório analítico de processos químicos e encaminhou-se uma amostra para o laboratório de espectrometria de fluorescência de Raios-X para a determinação dos teores dos elementos constituintes. Monitorou-se o material coletado, sendo a medida da taxa de exposição, próxima à amostra, de 800 μ sievert/hora.

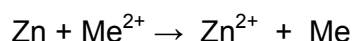
Lixiviação do RETORTER

O RETOTER é um resíduo que apresenta baixa solubilidade para sua dissolução com ácidos ^[5]. Fez-se a escolha do ácido entre HCl, HNO₃ e H₂SO₄. Para este trabalho escolheu-se o ácido nítrico. O ácido sulfúrico foi considerado inconveniente porque conduz à precipitação do sulfato de tório. Evitou-se também o ácido clorídrico, uma vez que a tecnologia a ser desenvolvida pode ser colocada em prática na indústria. Geralmente as indústrias desconsideram o ácido clorídrico para esta finalidade por ser corrosivo.

Cementação do Chumbo

Em trabalhos hidrometalúrgicos geralmente resultam soluções contendo pequenas concentrações de alguns elementos metálicos indesejáveis ao processo. Estas impurezas podem ser removidas por vários processos, como precipitação seletiva, extração líquido-líquido, troca iônica, eletrólise e cementação. O processo de cementação é conhecido há muito tempo. Foi extensivamente usado para a coleta de ouro. Os metais mais usados como redutor, no caso do ouro, foram ferro,

zinco e cobre. Neste processo usa-se a série da força eletromotriz na qual um elemento mais eletropositivo é depositado num elemento mais eletronegativo. Exemplos de usos práticos são as deposições de cádmio, cobre, níquel, prata, ouro e metais do grupo da platina em zinco metálico. As reações correspondentes podem ser simplificadas na equação seguinte:



Fez-se a deposição do chumbo usando-se operação em batelada (copo). Sobre uma quantidade de zinco granulado adicionou-se a solução levemente ácida contendo o chumbo (lixívia do RETORTER). Estudou-se o efeito do pH da solução, o tempo e a temperatura de reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo da acidez, tempo e temperatura do processo de cementação

Para o estudo da melhor acidez para a cementação utilizaram-se soluções com pHs variando de 1,0 a 3,0,. Pode-se notar que concentrações elevadas de ácido prejudicam a cementação do chumbo e pH acima de 3,5 precipita as terras raras.

Nos diversos experimentos, o tempo de cementação variou de 30 a 120 minutos. Testou-se o processo em temperaturas ambiente e de 40 a 60 °C. Pode-se observar que, de preferência, a cementação se dá melhor à temperatura ambiente.

Teor de umidade do RETOTER

Uma porção da amostra de RETOTER foi secada em estufa à temperatura de 120 °C até peso constante e encontrou-se o teor de umidade igual a 68,18% da massa inicial.

Caracterização radioativa do RETOTER

Na Tabela 1 apresentam-se as energias gama e intensidades dos radionuclídeos analisados.

Tabela 1 - Energias gama e intensidades dos radionuclídeos analisados

Nuclídeo	Energia gama (keV)	Intensidade (%)
214Pb	295,21	18,7
	351,93	35,8
214Bi	609,32	45
228Ac	911,07	27,8
	968,90	16,7
40K	1460,83	10,7
230 Th	76	-
210 Pb	46,54	4,1
234mPa	1004	-

Pode-se notar que se trata de um rejeito bastante radioativo sendo necessário, portanto, o seu tratamento.

Determinação por fluorescência de Raios-X (WDXRF)

Os teores dos elementos foram determinados por espectrometria de fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), em amostra seca.

Na Tabela 2 encontram-se os teores dos elementos determinados por este método.

Tabela 2– Resultados da análise dos elementos no RETOTER por espectrometria de fluorescência de raios-X

Constituinte	Teor %	Constituinte	Teor %
ThO ₂	67,90	U ₃ O ₈	0,30
P ₂ O ₅	3,40	Nd ₂ O ₃	0,40
SiO ₂	0,67	CaO	1,20
Na ₂ O	18,40	PbO	1,20
Fe ₂ O ₃	1,50	ZrO ₂	0,67
SO ₃	1,00	Cl	0,43
CeO ₂	0,83	MgO	0,67
TiO ₂	1,20	NiO	0,09
Al ₂ O ₃	0,13	ZnO	0,03

Os resultados mostram que a quantidade de chumbo no RETOTER é relevante para o estudo. Usando o processo de cementação, como descrito acima extraiu-se 98% do chumbo. O chumbo extraído apresenta um pequeno excesso de zinco, cuja separação entre os dois elementos será realizado em estudo posterior.

CONCLUSÃO

O RETOTER, é um resíduo de tório e terras raras, que se acumulou durante o passar dos anos e que precisa ser tratado, tendo em vista a radiação do tório e principalmente de seus descendentes.

Obteve-se, por meio de um processo relativamente simples, de cementação, a redução dos íons de Pb(II) usando-se o zinco como o metal redutor. Encontrou-se uma abundância isotópica de ^{208}Pb de 88,34%.

Industrialmente a solução final contém ainda zinco dissolvido na forma de seu cátion Zn^{2+} . O zinco é então reaproveitado sendo recuperado por redução eletrolítica ou então cristalizado como $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. No caso de ser aplicada a cristalização, esta não precisa ser completa. Após a separação dos cristais de sulfato de zinco sobra uma solução com certa concentração de zinco, a qual tem aplicação na agricultura como tal.

O produto contendo o chumbo-208 apresentou-se com pequeno excesso de zinco metálico. A operação seguinte será a de se encontrar um processo para a separação dos dois metais. Pensa-se na fusão fracionada, uma vez que o chumbo tem ponto de fusão relativamente baixo (380oC).e poderia, assim, ser separado do zinco. Os experimentos estão em andamento.

REFERÊNCIAS

1. BRIL, K. J.; KRUMHOLZ, P. ***Produção de Óxidos de Tório Nuclearmente Puro***. São Paulo, 1965 (IEA-PUB-115).
2. IKUTA, A. ***Tecnologia de Purificação de Concentrados de Tório e sua Transformação em Produtos de Pureza Nuclear. Estudo do Sistema Th (NO₃)₄ – HNO₃ - NaNO₃ - TBP – VARSOL***, 1977, Dissertação (Mestrado em Química) – Escola Politécnica, USP, 1976. (IEA-PUB-035).
3. SENEDA, J. A.; ***Separação e Recuperação de Chumbo-208 dos Resíduos de Tório e Terras Raras Gerados na Unidade Piloto de Purificação de Nitrato de Tório***. 2006, Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
4. FREITAS, A. A. ***Recuperação De Tório E Terras Raras Via Peróxido Do Resíduo Originado Na Unidade De Purificação De Tório***. 2008, Dissertação

(Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

5. FREITAS, A. A.; CARVALHO, M. S.; FERREIRA, J. C.; ABRÃO. A. ***Transformação via peróxido de um hidróxido de tório bruto em nitrato para camisas de lampião.*** 2002, VI ENAN, Rio de Janeiro, CDROM.

RECOVERY OF LEAD-208 RADIOGENIC OF RESIDUES OF THORIUM WITH RARE EARTH

ABSTRACT

In the middle of the years 1970 in IPEN, considerable work for the purification and conversion of uranium and thorium project, the production of thorium nitrate, a pilot scale from different compounds of Thorium was accomplished.; . This installation of thorium nitrate produced for national marketing, given the industry of incandescent lighting gas mangles.. The method used by this installation was the purification by solvent extraction with pulsed columns.. The thorium was in the organic phase, which was reversed as of thorium nitrate with a high degree of purity. The aqueous phase of this chemical process, containing impurities, some not extracted thorium and virtually all rare earths was precipitated in the form of a hydroxide. This was called RETOTER hydroxide (residue of Thorium and Rare Earth). This residue containing thorium, rare earth and some impurities such as lead-208 product of the decay of thorium-232 were stored in the shed of safeguarding IPEN for further recovery of thorium and rare earth. In this work was studied the recovery of lead-208, nuclear material of interest, separating it by the technique of cementation , where it adds zinc metallic to an acid solution of RETOTER, holding up the lead on the surface of the metallic zinc.

Keywords: Retorter, Lead-208, Zinc Metallic