

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

Ana Carolina Santos de Souza ¹ 
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 ^{232}Th em ^{233}U . 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 ^{232}Th into ^{233}U . 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



2176-1523 © 2023. Souza et al. 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.

1 Introdução

Os elementos terras raras (ETRs) são amplamente utilizados na produção de materiais avançados, incluído os da indústria ótica e eletrônica. Esses elementos são encontrados em uma quantidade apreciável de minerais, como bastnaesita, monazita, íons adsorvidos em argilas, xenotima e apatita. A produção mineral de elementos terras raras é controlada pela China, responsável por mais de 95% da produção, seguida pela Índia com cerca de 3%. O Brasil é um dos países com a maior reserva de elementos terras raras, embora sua produção atualmente não seja expressiva. A maior parte das reservas brasileiras estão na forma de monazita, rica em elementos terras raras leves (La, Ce, Pr, Nd, e Sm), mas que contém uma quantidade significativa de tório (aproximadamente 12%) [1], o que torna o seu processamento complexo [2]. A lama vermelha e o fosfogesso se destacam como uma fonte secundária [3]. O aproveitamento do tório tem recebido considerável atenção recentemente, sobretudo devido à crescente demanda por energia e ao seu possível aproveitamento em reatores nucleares, mais eficientes e mais limpos. O tório é três vezes mais abundante na natureza que urânio e é encontrado quase exclusivamente como um isótopo (^{232}Th), que embora não seja fissionável, ou seja, não possa ser usado na obtenção de outros elementos por reações de fissão nuclear, é um reprodutor de outro fissil, o ^{233}U . O ^{233}U apresenta fator de fissão maior do que o ^{235}U e ^{239}Pu , o que significa que ele pode se tornar um importante combustível em reatores nucleares [4].

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 [5]. Xing et al. [6] 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 °C. Kumari et al. [7] mostraram que a fusão com NaOH a 400 °C por 2 horas é eficaz para a desfosforização completa da monazita. Zhang e Honaker [8] avaliaram os benefícios da calcinação por 2 horas a 600 °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 [9] 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.

Para o tratamento dos licores obtidos na lixiviação de elementos terras raras, a extração por solventes tem sido a principal técnica para separação, recuperação e purificação desses elementos. Vários extratores orgânicos têm sido empregados para esse propósito, tais como fosfato de tributílica (TBP), ácidos organofosforados incluindo D2EHPA e EHEHPA, ácido carboxílico, aminas, Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico), Cyanex 923 (óxidos de trialkilfosfina) e Cyanex 572 (uma mistura de ácidos fosfônicos

e fosfínicos) [10]. Estes extratantes são descritos também como eficazes para a separação de elementos radioativos presentes nos licores [11-21]. O D2EHPA extrai elementos terras raras leves em pH baixo, usando querosene como diluente. O Th também é extraído em soluções altamente ácidas e sua extração é melhor em meio nitrato do que clorídrico, apesar da difícil posterior remoção da fase orgânica. O EHEHPA é usado para separação de elementos terras raras médias em meio cloreto e soluções ácidas e também extrai Th, entretanto em soluções moderadamente ácidas a extração é difícil. O TBP é um dos extratores mais estudados para a separação do tório, e a rota tradicional de extração do tório usa meio nítrico com 40% de TBP em querosene. O Cyanex 272 pode extrair Th em soluções concentradas de HNO_3 , e a extração de elementos terras raras neste caso é inferior a 5%. A separação de tório e elementos terras raras com Cyanex 923 não é efetiva, apresentando baixo fator de separação. Estudos mostraram que Cyanex 923 se apresenta mais seletivo para elementos terras raras pesadas [22]. Cyanex 572 é um extrator ácido, destinado à extração de elementos terras raras, no entanto, apresentou resultados promissores para extração de Th de resíduos radioativos lixiviados em meio clorídrico.

O fator de separação de tório e elementos terras raras foi >80 quando a concentração de HCl foi superior a 0,3 mol/L. Com a adição de isooctanol ao extrator, o fator de separação aumentou em aproximadamente 3 vezes.

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 extratores 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 extrator deve ser altamente seletivo em relação ao metal de interesse, ser quimicamente estável, possuir uma viscosidade moderada e baixa tensão superficial [23]. Com base no mecanismo de extração, eles são classificados em três grupos: extratores ácidos, neutros e básicos. Cyanex 272 e Cyanex 572 são extratores ácidos, cujo mecanismo de extração ocorre por troca do íon H^+ . Enquanto Cyanex 921 e Cyanex 923 são extratores neutros, cujo mecanismo de extração ocorre por solvatação. Este trabalho tem como objetivo avaliar de forma exploratória o desempenho de extratores comerciais e misturas destes para tratar licores obtidos a partir da monazita desfosfatizada na separação de elementos terras raras leves do tório.

2 Materiais e métodos

Foi utilizada uma amostra de concentrado de monazita fornecida pela Indústrias Nucleares do Brasil (INB) oriunda da faixa costeira do sul dos estados da Bahia e do Espírito

Santos. A amostra de 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. 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 rejeito foi usado para lixiviação com ácido clorídrico concentrado 36%. Posteriormente a solução foi filtrada, a lixívia clorídrica recolhida em um balão volumétrico para os testes de extração por solvente e o rejeito sólido encaminhado para análise mineralógica.

Os programas SPANA e DATABASE, que são versões mais atuais dos programas MEDUSA e HYDRA [24], foram usados para gerar diagramas de equilíbrio dos elementos: tório, cério e ETR leves e desta forma, compreender o efeito da concentração e pH na separação destes elementos. Os diagramas de equilíbrio gerados foram calculados utilizando algoritmos baseados na minimização da energia livre e no princípio de equilíbrio simultâneo relatado por Eriksson [25].

As extrações com solvente foram feitas à temperatura ambiente. Foram utilizados os extratores comerciais Cyanex 572, 272, 921 e 923, bem como misturas destes (Tabela 1). Esses extratantes foram fornecidos pela Solvay. Foram

utilizados como diluente dos extratantes: hexano, heptano, duodecano e querosene.

As extrações com Cyanex 572 utilizaram hexano, heptano, duodecano e querosene como diluente (Tabela 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. Por fim, as soluções foram mantidas em repouso com a finalidade de se obter a separação das fases. As demais extrações, com Cyanex 272, 921, 923 e misturas ocorreram de forma análoga, mas, utilizaram somente heptano como diluente (Tabela 3). O pH foi mantido em 0,62.

Para os procedimentos analíticos, foi utilizado um ICP-OES, PerkinElmer 3000DV, equipado com um nebulizador de fluxo cruzado, um injetor de alumina de 2,0 mm de diâmetro e uma câmara de pulverização Rytan Scott. As curvas de calibração foram obtidas a partir de um branco e padrões preparados em laboratório a partir de padrões de 1000 mg/L 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 L/min, 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.

Tabela 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	Quelante à base de fósforo altamente estável	Líquido	310	0,93
Cyanex 921	Óxido de trioctilfosfina puro	Líquido	348	0,88
Cyanex 923	Óxidos de trialkilfosfina Grupos octil	Sólido	386	-

Tabela 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 alifático	50	0,62	50	45	5,0

Tabela 3. Condição dos testes de extração por solvente da lixívia clorídrica de monazita com extratantes e misturas

Extratante	Diluente	Fase – aquosa (ml)	pH	Fase – orgânica (ml)	Diluente (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

3 Resultados e discussão

3.1 Estudo do equilíbrio iônico

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 [26,27].

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 1, 2 e 3 resumem os resultados de especiação para Th e ETR leves.

A Figura 1 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 de ácido a moderadamente ácido. Observa-se que em meio nitrato existe mais espécies, o que impõem diferentes mecanismos de precipitação, em comparação com o meio cloreto.

A Figura 2 apresenta o diagrama de equilíbrio para cério em meio cloreto e nitrato, aqui observa-se que, em altas concentrações de cloreto e nitrato, existem mais espécies solúveis no meio nitrato do que no meio cloreto,

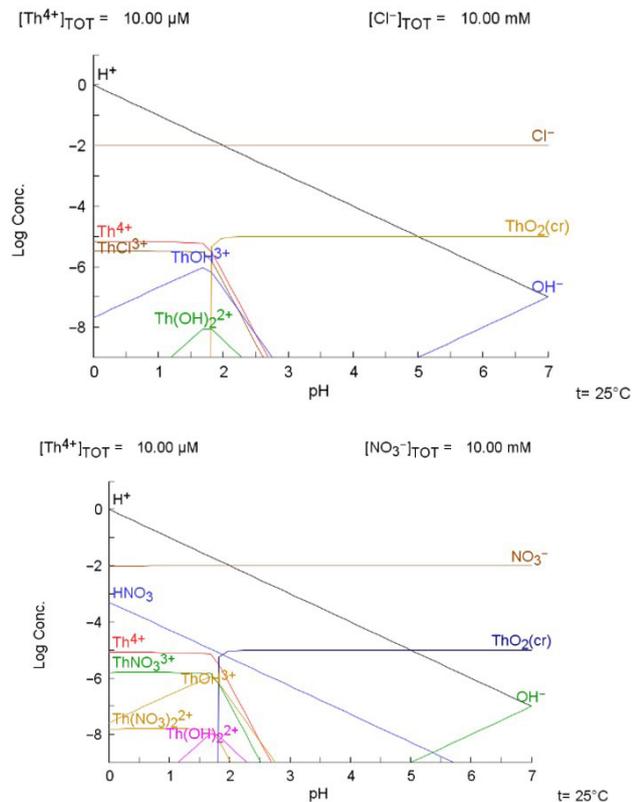


Figura 1. Diagrama de equilíbrio para tório em meio cloreto e nitrato.

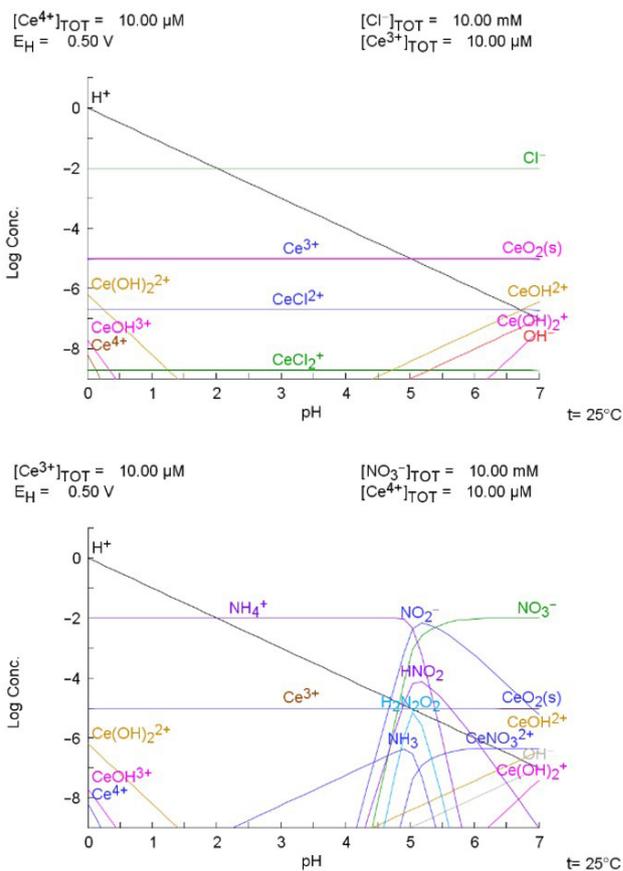


Figura 2. Diagrama de equilíbrio para cério em meio cloreto e nitrato.

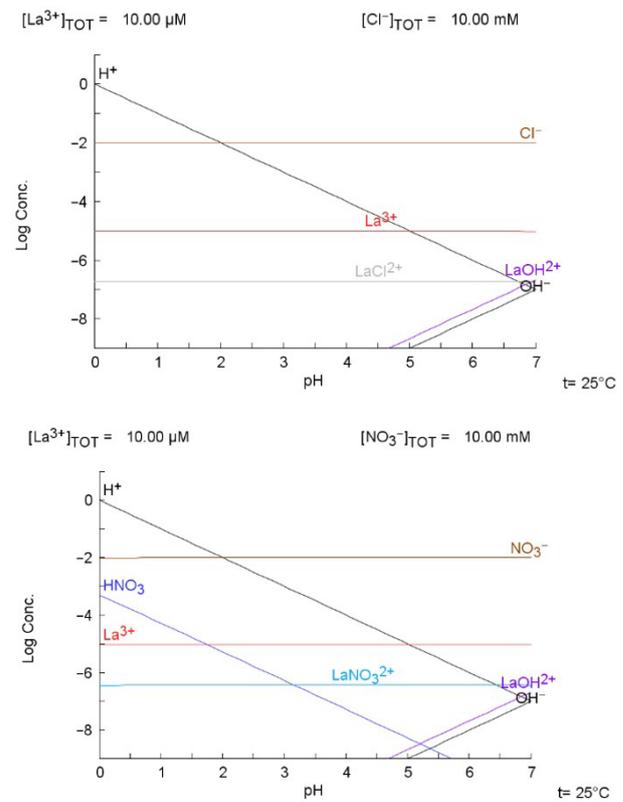


Figura 3. Diagrama de equilíbrio para lantânio em meio cloreto e nitrato.

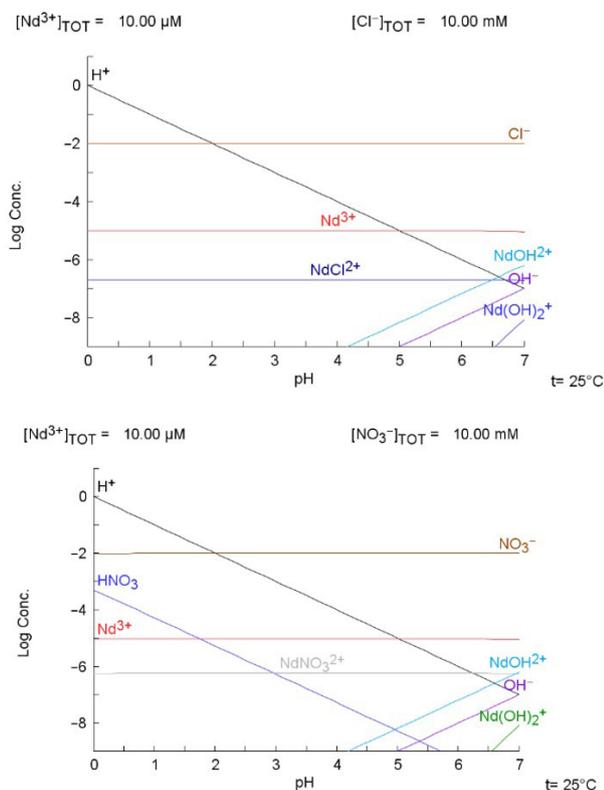


Figura 4. Diagrama de equilíbrio para neodímio em meio cloreto e nitrato.

que predominam entre pH de ácido a neutro. Assim como no meio nitrato, o meio cloreto apresenta uma única espécie insolúvel, entre pH ácido a neutro.

Os demais elementos terras raras leves apresentaram comportamento semelhante (Figuras 3 e 4). 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.

3.2 Seleção dos extratores e diluentes

A etapa de lixiviação desse trabalho é baseada no trabalho desenvolvido por de Souza e de Andrade Lima [5], 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 extrator é baseada na concentração do cloreto. Em baixa concentração, os extratores solvatantes apresentam melhor eficiência. Os íons cloreto são ligantes muito bons, o que os torna 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 extratores catiônicos são preferidos. A escolha do extratante com base no estágio 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 [28].

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 extratores por meio da interação dipolo-dipolo e os extratores ficam menos disponíveis, o que por sua vez diminui a extração [29].

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.

3.3 Separação de tório de ETR usando Cyanex 572

Os resultados dos ensaios de extração do tório dos elementos terras raras utilizando o extrator Cyanex 572 em diferentes diluentes como, querosene, hexano, heptano e duodecano estão sumarizados na Tabela 4. 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 [9]. 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 [30], o que poderia deprimir a dispersão da fase orgânica e consequentemente diminuir a porcentagem de extração de metais. O uso de diluentes aromáticos levou a uma diminuição de 30 a 45% na extração. Foi observado que a capacidade de extração de Cyanex 572 em vários diluentes para os elementos terras raras aumentou discretamente na ordem: querosene < duodecano < heptano < hexano.

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). Cyanex 572 diluído em querosene indicou ser eficaz na separação do tório dos elementos terras raras.

3.4 Separação do tório dos ETR a partir de diferentes extratores em heptano

A Tabela 6 apresenta os resultados das concentrações na solução aquosa após um estágio de extração usando heptano como diluente. Foram testados diferentes extratores 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 [5].

Foi verificada também a distribuição dos elementos na fase orgânica a partir dos diferentes extratores usando heptano (Tabela 7). O uso do heptano como diluente apresentou distribuições muito próximas, não sendo possível selecionar a separação mais eficaz. No entanto, podemos considerar o Cyanex 572 como mais seletivo, sendo seguido pelo Cyanex 272.

Tabela 4. Extração (% mássica) usando Cyanex 572 (A/O =1, concentração do extratante = 0,3 mol/L, pH = 0,62)

Extratante	Diluente	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

Tabela 5. Distribuição na fase orgânica e aquosa após um estágio de extração com Cyanex 572 (A/O =1, concentração do extratante = 0,3 mol/L, pH = 0,62)

Extratante	Diluente	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 linfático	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	22,2

Tabela 6. Extração (% mássica) após um estágio de extração (A/O=1, concentração do extratante = 0,3 mol/L, 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

Tabela 7. Distribuição na fase orgânica e aquosa m após um estágio de extração (A/O=1, concentração do extratante = 0,3 mol/L, pH= 0,62)

Extratante	Diluente	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

4 Conclusões

Monazita é uma importante fonte de elementos terras raras leves e de tório, cuja separação é essencial para viabilizar diversas aplicações industriais, incluindo a aplicação do tório como combustível nuclear. A solução aquosa rica em elementos terras raras e tório utilizada neste estudo foi obtida a partir da lixiviação clorídrica de concentrado de areia monazítica, previamente tratada termicamente com hidróxido de sódio para desfosfotização. Estudo de especiação mostrou que existe semelhança entre os meios nitrato e cloreto, no entanto o meio cloreto apresenta mais complexos de elementos terras raras em pH baixo, o que afeta a extração. 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.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processos CNPq n. 407914/2022-6, 407784/2021-7 e 313912/2018-1).

Referências

- 1 Amorin JC, Ferreira ALO, Mendonça AMGD, Barros B No, Silva AB, Santos TO, et al. Mineral monazita, fonte de elementos terras raras, numa jazida importante da Paraíba. *Desvendando a Engenharia: Sua Abrangência e Multidisciplinaridade*. 2021;2:340-353.
- 2 Wang G. Suggestion to reduce the environment pollution during rare earth mining, beneficiation and metallurgy in China. *Sichuan Rare Earth*. 2006;3:2-8.
- 3 Gomes RC, Bardano BMM, Nascimento M. Potencial de aproveitamento de fontes secundárias para terras raras. In: *Associação Paulista de Engenheiros de Minas. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*; 2015 out 18-22; Poços de Caldas, Brazil. São Paulo: APEMI; 2015. p. 1-9.
- 4 Choppin GR, Raydberg J. *Nuclear chemistry: theory and applications*. Oxford: Pergamon Press; 1980.
- 5 de Souza, ACS, de Andrade Lima, LRP. Tratamento térmico para desfosfatização de monazita e recuperação dos elementos das terras raras. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2022;19:e2637.
- 6 Xing P, Zhuang Y, Tu G, Guo J. High temperature dephosphorization behavior of monazite concentrate with charred coal. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010;20:2392-2396.
- 7 Kumari A, Panda R, Jha MK, Lee JY, Kumar R. Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;21:696-703.
- 8 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*. 2019;249:130-145.
- 9 de Souza, ACS, de Andrade Lima, LRP. Separation of thorium from light rare-earth elements from monazite chloride leach liquor. *Journal of Nuclear and Engineering*. 2023. In press.
- 10 Ritcey GM. *Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy*. Vol. 2. Ottawa: Editora [G.M. Ritcey & Associates]; 2006.
- 11 Zhu ZW, Pranolo Y, Cheng CY. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – a review. *Minerals Engineering*. 2015;77:185-196.
- 12 Nagaosa Y, Binghua Y. Solvent extraction of rare-earth metals with bis(2- ethylhexyl)phosphinic acid. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1997;357:635-641.
- 13 Panda R, Kumari A, Jha MK, Hait J, Kumar V, Kumar JR, et al. Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20:2035-2042.
- 14 Sato T. The extraction of uranium (VI) from sulphuric acid solutions by di-(2- ethyl hexyl)-phosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1962;24:699-706.

- 15 Swain B, Otu EO. Competitive extraction of lanthanides by solvent extraction using Cyanex 272: analysis, classification and mechanism. *Separation and Purification Technology*. 2011;83:82-90.
- 16 Gupta CK, Malik BP, Deep A. Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: their separations and recovery from monazite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002;251(3):451-456.
- 17 Habashi F. *Handbook of extractive metallurgy*. Vol. 4. Nova York: Editora [Wiley VCH]; 1997.
- 18 Dashti S, Shakibania S, Rashchi F, Ghahreman A. Synergistic effects 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*. 2021;279(3):119797.
- 19 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. *Separation and Purification Technology*. 2013;118:487-491.
- 20 Wang YL, Huang C, Li FJ, Dong YM, Sun XQ. Process for the separation of thorium and rare earth elements from radioactive waste residues using Cyanex® 572 as a new extractant. *Hydrometallurgy*. 2017;169:158-64.
- 21 Zhou H, Donga Y, Wang Y, Zhao Z, Xiaoy Y, Sun 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*. 2019;183:186-192.
- 22 Botelho AB Jr, Espinosa DCR, Tenório JAS. 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*. 2021;279:119798.
- 23 Rydberg J, Cox M, Musikas C, Choppin GR. *Solvent extraction: principles and practice*. New York: Marcel Dekker Inc.; 2004.
- 24 Puigdomenech I. *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)*. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2013.
- 25 Eriksson G. An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria. *Analytica Chimica Acta*. 1979;112:375-383.
- 26 Botelho AB Jr, Correa MMJ, Espinosa DCR, Tenório JAS. Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2018;35(4):1241-1248.
- 27 Botelho AB Jr, Espinosa DCR, Tenório JAS. The use of computational thermodynamic for yttrium recovery from rare earth elements-bearing residue. *Journal of Rare Earths*. 2021;39:201-207.
- 28 Reichardt C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2003.
- 29 Datta D, Kumar S, Uslu H. Status of the reactive extraction as a method of separation. *Journal of Chemistry*. 2015;42:1-16.
- 30 Surampally R, Batchu NK, Mannepalli LK. Studies on solvent extraction of Dy(III) and separation possibilities of rare earths using PC-88A from phosphoric acid solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012;43:839-844.

Recebido em: 16 Jun. 2022

Aceito em: 12 Jul. 2023