

Série Tecnologia Mineral

Breve Revisão Sobre a Recuperação de Tório por Precipitação no Processamento Químico de Terras-Raras

Vanessa Monteiro Ribeiro

Nice de Vasconcelos Coimbra

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

**Breve Revisão Sobre a Recuperação de Tório
por Precipitação no Processamento Químico de
Terras-Raras**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário-Executivo

Paulo Roberto Pertusi

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais
da Secretaria Executiva

Luiz Henrique da Silva Borda

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações
Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN 0103-7382

ISBN 978-85-8261-065-7

STM - 97

Breve Revisão Sobre a Recuperação de Tório por Precipitação no Processamento Químico de Terras-Raras

Vanessa Monteiro Ribeiro

Bacharel em Química Industrial, MSc. em Química, Bolsista
PCI do SEPMB/COPMA - CETEM/MCTIC

Nice de Vasconcelos Coimbra

Engenheira Química, MSc. em Química, Bolsista PCI do
SETEL/COPMA - CETEM/MCTIC

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Engenheiro Químico, MSc. Engenharia Metalúrgica e
Materiais, Pesquisador Titular do CETEM/MCTIC

CETEM/MCTIC

2016

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Marisa Bezerra de Mello Monte

Editora

Cláudio Luiz Schneider

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto (CETEM), Fernando A. Freitas Lins (CETEM), Regina Coeli C. Carrisso, (CETEM), Reiner Neumann (CETEM), Ronaldo Luiz C. dos Santos (CETEM), Achilles Junqueira B. Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino R. de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da S. Ramos (CVRD), Mário Rui M. Leite (IGM-PORTUGAL) e Maurício L. Torem (PUC-RIO).

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Revisão

Ribeiro, Vanessa Monteiro

Breve revisão sobre a recuperação de tório por precipitação no processamento químico de terras-raras / Vanessa Monteiro Ribeiro [et al.]. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016.

44p.: il. (Série Tecnologia Mineral, 97)

1. Tório. 2. Terras-raras. 3. Precipitação. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Coimbra, Nice de Vasconcelos. III. Santos, Ronaldo Luiz Corrêa dos. IV. Título. V. Série.

CDD – 622.77

SUMÁRIO

RESUMO _____	7
ABSTRACT _____	8
1 INTRODUÇÃO _____	9
2 SEPARAÇÃO DE TÓRIO NO PROCESSAMENTO QUÍMICO DE CONCENTRADOS DE BASTNAESITA E MONAZITA _____	14
2.1 Separação de Tório a partir da Rota Ácida do Processamento de Bastnaesita e/ou Monazita _____	14
2.2 Separação de Tório a partir da Rota Alcalina de Processamento de Bastnaesita e/ou Monazita _____	17
2.3 Separação de Tório no Processamento Químico de Bastnaesita _____	21
2.4 Separação de Tório no Processamento Químico de Concentrado de Terras-Raras obtido a partir de Areias Monazíticas _____	24
3 OUTROS ASPECTOS RELEVANTES SOBRE A PRECIPITAÇÃO DE TÓRIO _____	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	39

RESUMO

A partir de 2009, o interesse e a demanda por terras-raras cresceu acentuadamente. As razões são atribuídas ao que se denominou como o Efeito China. Os fatos que motivaram esse crescimento aconteceram a partir de uma decisão do governo chinês, por meio da qual o fornecimento que era, até então, contínuo das *commodities* desses elementos passou por mudanças bruscas. Essas mudanças consistiram num aumento exagerado de preços, mas também na adoção de cotas mais restritivas de fornecimento. É sabido que as terras-raras representam um papel importante no cenário mundial, em razão de suas várias aplicações em materiais avançados e de alta tecnologia. Da mesma forma, é bem conhecida a ocorrência dos elementos radioativos urânio e tório em associação aos minerais portadores de terras-raras. A separação de tório e urânio, tem sido objeto de preocupação das indústrias que produzem terras-raras, em razão de questões relacionadas à gestão ambiental, mas também da pureza desses produtos, em função de sua aplicação final. Esse texto apresenta, uma breve revisão crítica dos processos de separação de tório das terras-raras, tomando como referência as operações unitárias de precipitação química que vem, até então, sendo praticadas por algumas das principais unidades industriais ora em operação.

Palavras-chave

Precipitação, tório, terras-raras.

ABSTRACT

Recently, from 2009, the interest and demand for rare earths grew sharply. Reasons for that are known and attributed to what is termed as the China effect. The facts that motivated this abrupt growth came from a decision of the Chinese government, through which the supply that until then was continuous of commodities of these elements underwent abrupt changes. These changes consisted of an exaggerated increase in prices, as well in the adoption of supplying restrictive quotas. It is known that rare earths represent an important role in world scenario, due to so many uses in advanced materials and high technology application. Likewise, occurrence of radioactive elements such as uranium and thorium in association with rare earth minerals is well known. Separation of thorium and uranium has been a matter of concern for industries which produce rare earths caused by issues related to environmental management as well purity of those products, depending on final application. This paper presents a brief critical review of the thorium separation processes from rare earths, taking as reference unit operations of chemical precipitation that so far have been practiced by some of the main industrial plants still in operation.

Keywords

Precipitation, thorium, rare earths.

1 | INTRODUÇÃO

Dentre os minerais portadores de elementos das terras-raras está bem estabelecido, até então, que os de maior destaque industrial são: a bastnaesita $(RE_2)(CO_3)_3$, a monazita $(U,Th)(REPO_4)$ e a xenotima (YPO_4) (LOUREIRO, *et al.*, 2013 e XIE, *et al.*, 2014) (British Geological Survey, USGS).

A bastnaesita e a monazita são as principais fontes das terras-raras leves; lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), representando, normalmente, mais de 90% do total das terras-raras presentes nesses minerais.

Por outro lado, o principal elemento constituinte da xenotima, geralmente é o Y que, via de regra, compõe mais de 60% do conteúdo total de terras-raras nesse mineral. Os demais elementos representativos da xenotima, com relativo alto conteúdo, são: gadolínio (Gd), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), térbio (Tb) e itérbio (Yb). Urânio e tório em razão de uma estrutura química que se assemelha à dos elementos de terras-raras, estão geralmente associados a esses elementos, em função de substituições que ocorreram na estrutura do mineral monazita, resultando na possibilidade de emissão de radiação durante, principalmente, o beneficiamento físico desses minerais) (LAPIDO-LOUREIRO, 2013, KANAZAWA e KATAMI, 2006).

Jordens *et al.* (2013) apresentaram, em recente trabalho, a distribuição percentual das terras-raras, tório e urânio, em algumas amostras minerais, conforme a Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Distribuição percentual das terras-raras, tório e urânio, em algumas amostras minerais industriais.

Mineral	FórmulaQuímica	Composição (%)		
		OTR	ThO ₂	UO ₂
Bastnaesita	(Ce,La)(CO ₃)F(La,Ce)(CO ₃)FY(CO ₃)F	70-74	0 - 0,3	0,09
Monazita	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄ (La,Ce,Nd,Th)PO ₄ (Nd,Ce,La,Th)PO ₄	35-71	0-20	0-16
Xenotima-Y	YPO ₄	52-67	-	0-5

Fonte: Extraído e adaptado de Zhu *et al.* 2015.

Na Tabela 1 acima pode-se observar que as maiores proporções de tório (até 20%) estão presentes na monazita, tendo sido significativamente menor a sua composição nas amostras de bastnaesita e de xenotima.

Ainda na Tabela 1, pode-se ver que a proporção de urânio nas amostras de bastnaesita, também apresentou uma concentração considerada alta (até 16%), sendo, entretanto, significativamente mais baixa nas amostras de xenotima (até 5%) (JORDENS *et al.*, 2013).

Em razão da presença de elementos radioativos nos minérios mais comumente usados pelas indústrias para produzir terras-raras, necessário se faz usar métodos eficazes e eficientes para separá-los desses elementos. Essa ação se justifica, de maneira a ter um gerenciamento ambiental e ocupacional correto, mas também para que se evite acontaminação das *commodities* de terras-raras (SOLDENHOFF, 2013).

No caso do urânio, se a sua recuperação for econômica, é possível que seja aproveitado como uma *commodity*, resultante do beneficiamento dos minérios de terras-raras. A presença de tório, por outro lado, tem sido, até então, o motivo da maior preocupação ambiental da indústria que beneficia, extrai e produz *commodities* de terras-raras.

O tório, por volta dos anos 1940-1950, foi objeto de especial interesse de recuperação a partir da monazita. Desde aquela época já era proposta a possibilidade de uso de tório no ciclo dos combustíveis nucleares (International Atomic Energy Agency – TECDOC-1450, 2005). O tório é um metal prateado denso ($11,7 \text{ g/cm}^3$), com ponto de fusão elevado (1750°C). Praticamente, todo o tório encontrado na natureza está na forma de seu isótopo 232. É um elemento que apresenta baixa radioatividade, não é fissil, podendo ser transformado no interior de reatores nucleares no isótopo 233.

Uma vez que tório está presente na crosta terrestre, numa proporção 3:1 em relação ao urânio, essa sua propriedade fértil fortalece as possibilidades de uso como combustível nos reatores nucleares de quarta geração, segundo estudos (International Atomic Energy Agency – TECDOC-1450, 2005). Para que essa possibilidade se transforme em realidade se faz necessário que, do ponto de vista de sua extração e recuperação os custos sejam competitivos.

Há atualmente um considerável número de artigos relacionados com os recursos, a produção e a aplicação de terras-raras. Porém, não foram tantos os que, recentemente, tiveram foco na separação de tório das terras-raras. Dentre eles citamos Abreu e Morais (2010), Huang *et al.* (2014), que estão consoantes com os trabalhos iniciais de Barghausen *et al.* (1957) e Shawn *et al.* (1953), da Universidade de Yow a que embasaram praticamente todos os demais subsequentes.

É sabido que a operação unitária de precipitação fracionada possibilita a separação de elementos quimicamente semelhantes. O uso da técnica de precipitação para separar tório dos ETRs baseia-se na diferença de solubilidade entre esses elementos e os demais em solução. Está bem estabelecido que a solubilidade dos ETRs decresce com o aumento da temperatura e cresce com o número atômico, desde o lantânio ao lutécio (MOELLER, 1963). Isso permite, preferencialmente, a remoção de parte considerável dos ETRs da solução pela adição de um reagente químico, ocasionando a formação de um novo composto de terras-raras menos solúvel. Os ETRs que permaneceram na solução poderão ser recuperados por uma precipitação adicional, utilizando o mesmo reagente ou, ainda, outros compostos redutores.

Uma grande variedade de reagentes foi estudada para separar ETRs de tório e outros elementos usando a precipitação fracionada. Os hidróxidos de sódio e amônia, assim como sulfato de sódio, em particular, têm sido preferencialmente utilizados para essa precipitação. Entre os elementos de terras-raras, a hidrólise ocorre em menor intensidade para o lantânio, que permanece em maior proporção em solução. Para operações em grande escala, amônia pode ser utilizada para precipitar soluções de nitrato ou cloreto de terras-raras. O enriquecimento preliminar dos ETRs pertencentes ao grupo do ítrio, para posterior concentração também é possível de ser feita por esse método.

Uma das patentes mais representativas do uso do método de precipitação (US2,823,976), descreve a separação do urânio e tório dos ETRs contidos em uma areia monazítica, que apresentava cerca de 60% de ETRs. A quantidade de U e Th nesse material era respectivamente 0,3% de U_3O_8 e 6,3% ThO_2 . Ainda se encontravam presentes os óxidos de titânio, ferro e silício. O método propõe que o material seja tratado com solução concentrada a quente de hidróxido de sódio, levando à formação de um hidróxido misto de Th, U, ETRs,

Fe, Ti e Si. Após ressuspensão em água e separação em duas frações, a mais leve apresentava U, Th, ETRs, enquanto a mais pesada continha Fe, Ti e Si. A mais leve foi dissolvida com ácido nítrico ou clorídrico. A maior parte dos ETRs foi removida dessa solução através da adição de um carbonato alcalino em excesso. Os ETRs remanescentes foram, então, precipitados junto com o Th. Em seguida, foi adicionado peróxido de hidrogênio à solução que foi mantida em pH 9. O urânio permaneceu em solução. Após filtração, a quantidade de ETRs extraída atingiu 98%, a de Th 99,6%, enquanto o urânio presente no filtrado correspondeu a 90%. O filtrado foi, em seguida, tratado para uma nova recuperação do tório remanescente na solução.

Esse trabalho apresenta, a seguir, uma síntese crítica de alguns dos mais relevantes processos de separação de tório das soluções resultantes da solubilização de minérios ou concentrados de terras-raras. Incorpora, ainda, ao final uma análise sobre vantagens e desvantagens de seu emprego, observando diferentes práticas industriais, que foram usadas como referência nessa análise.

2 | SEPARAÇÃO DE TÓRIO NO PROCESSAMENTO QUÍMICO DE CONCENTRADOS DE BASTNAESITA E MONAZITA

2.1 | Separação de Tório a partir da Rota Ácida do Processamento de Bastnaesita e/ou Monazita

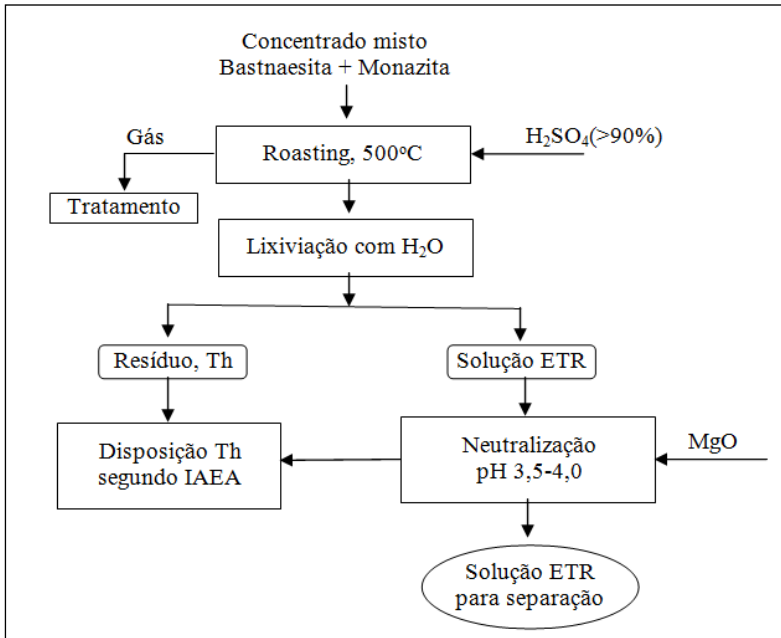
Os depósitos de terras-raras mais conhecidos contendo bastnaesita e monazita, são dos os de Mountain Pass (EUA) e de Bayan Obo (China), segundo o British Geological Survey (2010) e Lapido-Loureiro (2012).

A despeito da recente paralização das atividades industriais em Mountain Pass (2015), por conta das oscilações dos preços das *commodities* de terras-raras, a presença de tório sempre foi uma preocupação para a empresa, assim como para as agências ambientais fiscalizadoras por todo o mundo.

O depósito de Bayan Obo, é reconhecido até os dias atuais, como sendo o maior em termos de reservas mundiais Wang *et al.* (2006), Du *et al.* (2010), British Geological Survey, 2010. O minério é uma mistura de bastnaesita e monazita, variando na proporção (m/m) entre 1:0,1 e 1:0,5, conforme, Huang, *et al.* (2014).

Nessa planta, em geral, os concentrados obtidos após o beneficiamento físico contém de 50-60% em termos de óxidos totais de terras-raras (OTR). Apresenta, ainda, cerca de 0,2 a 0,3% de óxido de tório (ThO_2) e traços muito baixos de urânio (U_3O_8), que poderiam ser considerados desprezíveis do ponto de vista econômico, segundo esses mesmos autores.

O diagrama de blocos a seguir mostra o processamento químico simplificado do concentrado de Bayan Obo, conforme compilado por Zhu *et al.* (2015).



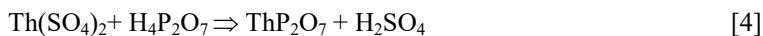
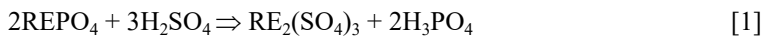
Fonte: Extraído e adaptado de Zhu *et al.* 2015.

Figura 1. Diagrama esquemático de blocos para separação de tório da solução de ETR.

O ataque químico, em forno rotativo, do ácido sulfúrico sobre o concentrado de bastnaesita, antecede uma lixiviação que é feita com água, resultando na conseqüente formação de ácido fosfórico (H₃PO₄), o qual após passar por uma etapa de desidratação resulta no ácido pirofosfórico (H₄P₂O₇).

O tório presente no concentrado reage primeiro com o ácido sulfúrico para formar sulfato de tório (Th(SO₄)₂), que irá reagir com o ácido pirofosfórico. Dessa reação resulta a formação de pirofosfato de tório (ThP₂O₇), que é insolúvel, resultando, ainda, numa solução concentrada de ácido sulfúrico.

As reações globais características da etapa de *roasting* com ácido sulfúrico estão mostradas abaixo nas equações de [1 a 4].



Esse conjunto de operações resulta, portanto, num procedimento adequado para separar tório dos elementos de terras-raras. De tal sorte se mostra adequado e tem sido praticado em escala industrial para processar os concentrados mistos de bastnaesita e monazita, que são típicos de depósitos como os de Mountain Pass e Bayan Obo. Em geral, o teor de tório que permanece nas soluções é da ordem de 10ppm. A concentração remanescente de tório em solução, corresponde a uma relação entre os elementos de terras-raras e tório que é superior a 99%.

A etapa seguinte do processamento consiste na elevação do pH da solução resultante da lixiviação com água, para a faixa de 3,0 a 4,0, carreando para o precipitado as espécies de ferro.

Essas etapas permitem obter um licor, contendo sulfatos solúveis de terras-raras, praticamente, isentos de tório, ferro e/ou outras impurezas. Assim se eliminam as impurezas que poderiam comprometer a qualidade dos produtos de terras-raras passíveis de serem obtidos, em processamentos posteriores.

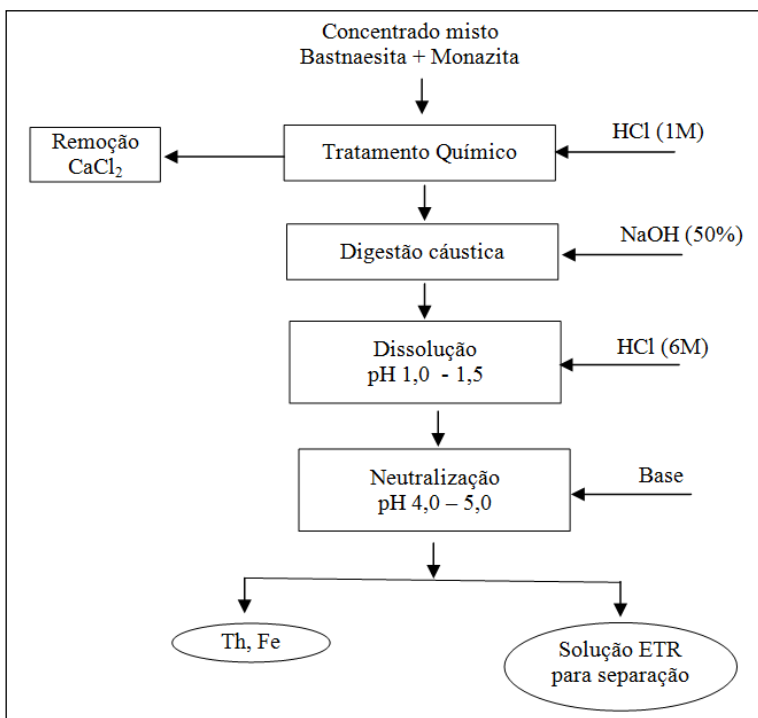
O tório precipitado dessa forma está numa condição segura de estabilidade, podendo, portanto, ser disposto em consonância com as recomendações da IAEA, sigla em inglês, que identifica a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, TECDOC-1450, 2005).

2.2 | Separação de Tório a partir da Rota Alcalina de Processamento de Bastnaesita e/ou Monazita

A rota alcalina de processamento de concentrados, sejam os mistos de bastnaesita e monazita ou, ainda, os concentrados de monazita, estão praticamente em desuso, embora tenham sido usados em larga escala desde os anos 1950.

A razão para o abandono dessa rota foi justificada pelo seu alto custo operacional, em relação ao emprego das rotas ácidas, incluindo, especialmente, as de *roasting* sulfúrico.

A rota alcalina de processamento de concentrados que permite a separação de tório dos elementos de terras-raras está mostrada, simplificada, no diagrama de blocos da Figura 2.



Fonte: Extraído e adaptado de Zhu *et al.* 2015.

Figura 2. Diagrama simplificado de blocos de separação de tório durante o processamento de concentrado de Bayan Obo, usando o pré-tratamento químico de digestão cáustica.

Do fluxograma se pode ver que o concentrado contendo terras-raras e tório é submetido, inicialmente, a uma lavagem ácida com ácido clorídrico 1 Molar. Essa lavagem objetiva eliminar algumas das impurezas, principalmente, as do grupo dos elementos alcalinos terrosos, a saber: cálcio e magnésio.

Em seguida o concentrado é submetido a uma digestão alcalina com NaOH (50 % m/v), em uma faixa de temperatura abaixo do ponto de ebulição da solução (< 140°C). Essa operação converte os fosfatos de terras-raras e de tório em seus hidróxidos.

Em seguida, a mistura de hidróxidos de terras-raras e tório é lixiviada com ácido clorídrico concentrado, até a dissolução completa dos hidróxidos.

A etapa seguinte consiste na neutralização parcial da solução com adição de uma base forte, até a faixa de pH entre 4 e 5, na qual precipitam o tório, o ferro, mas também uma pequena proporção de terras-raras.

Diante dessas condições, faz-se necessário aplicar outras etapas de tratamento, de maneira a eliminar tório da mistura de precipitados, contendo, ainda, ferro e terras-raras. Cheng e Hou (2007) referem que a proporção de tório nessa mistura, excede, geralmente, a proporção de 10% (m/m).

A partir da obtenção dessa mistura de hidróxidos, contendo tório, urânio e terras-raras, abrem-se outras possibilidades nas unidades de processamento. Zhu *et al.* (2015), relata que em trabalho anterior de Wang e Wang (2006), foi possível usar esse precipitado como matéria-prima do processo de lixiviação ácida.

Outra alternativa que se apresenta consiste em submeter o precipitado a uma dissolução seletiva das terras-raras, limitada à faixa de pH 4-5, de maneira que os hidróxidos de tório e de ferro permaneçam insolúveis, enquanto as terras-raras retornam para a solução.

Segundo Xu, G. (1995), se essa operação for efetuada na faixa recomendada será possível obter uma dissolução seletiva das terras-raras, sob a forma de cloreto, superior a 90%. O mesmo autor refere que nessas mesmas condições é possível atingir uma concentração total de terras-raras, em solução, da ordem de até 200g/L.

Após a dissolução seletiva da mistura de hidróxidos com ácido clorídrico o mesmo autor informa que permanecerá ainda insolúvel, cerca de 5% (m/m) do precipitado. Esse precipitado, retém quase todo o tório e, ainda, ferro sob a forma Fe_3O_4 . Nesse resíduo, em geral, resultam 30 a 40% de terras-raras (OTR), 0,3 a 0,5% de ThO_2 , 20 a 25% Fe, cerca de 5% de P e de 3% de F.

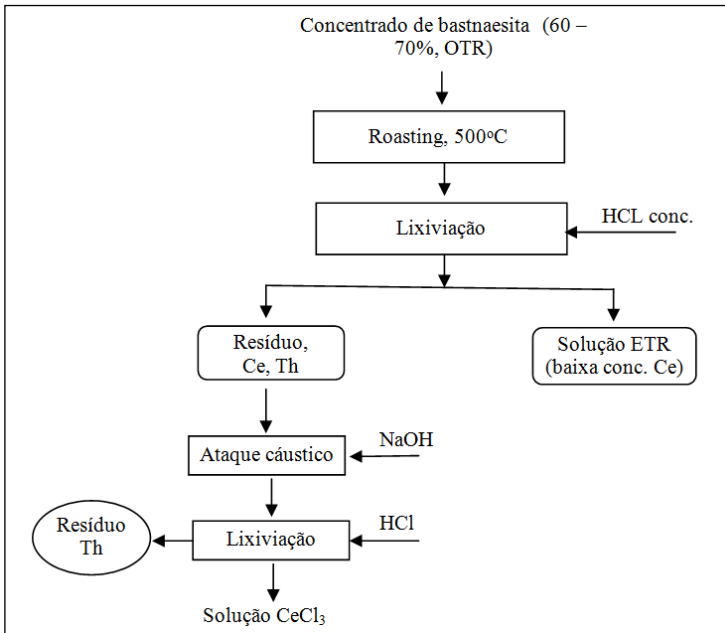
Esse resíduo, que deve representar cerca de 5% da massa global, em relação ao resíduo inicialmente tratado, deve ser estocado para uma futura recuperação de tório ou retornar para ser processado novamente pela rota ácida, em razão da concentração remanescente de terras-raras.

2.3 | Separação de Tório no Processamento Químico de Bastnaesita

Segundo Gupta, *et al.* (2002, 2003 e 2004), é usual que após as etapas de beneficiamento mineral de bastnaesita, ainda que originários de diferentes ambientes geológicos, sejam obtidos concentrados, contendo 60-65% de óxidos totais de terras-raras (OTR). Entretanto, esses concentrados geralmente apresentam teores variáveis de tório e urânio, que quase nunca extrapolam o limite de 1%.

Como já fora citado anteriormente, em razão das condicionantes do mercado que regulam a economicidade do aproveitamento do urânio, esse elemento, via de regra, juntamente com o tório tem sido separado das terras-raras para serem estocados e/ou processados numa oportunidade futura.

Assim, mostra-se obrigatória a separação desses elementos, de modo a garantir a pureza das *commodities* de terras-raras. Ainda, segundo o mesmo autor acima citado, a grande maioria de operações industriais que processam quimicamente concentrados de bastnaesita, utiliza a lixiviação com ácido clorídrico como etapa inicial, após a etapa de calcinação, para a solubilização das diferentes espécies mineralógicas competitivas presentes. Um diagrama de blocos simplificado do processamento químico, por *roasting*, de concentrados de bastnaesita pode ser visto na Figura 3 a seguir.



Fonte: Extraído e adaptado de Zhu *et al.* 2015.

Figura 3. Diagrama simplificado de blocos de separação de tório em concentrados de bastnaesita.

Alguns autores referem que em tempos mais recentes, praticamente todas as plantas que processam quimicamente os concentrados de bastnaesita utilizam fluxogramas similares aos da Figura acima (LIU, *et al.* 2009, HUANG, *et al.* 2011, WANG, *et al.* 2013).

Zhu *et al.* (2015), citando vários outros autores chineses, relata que a operação inicial de *roasting* deve ser efetuada às expensas de um volume considerável de oxigênio, para que mais de 95% do cério presente seja oxidado para a forma tetravalente. Nessas condições ThO_2 e CeO_2 , permanecerão no resíduo, após a lixiviação seletiva

usando ácido clorídrico. Passarão, portanto, para a solução os demais elementos trivalentes, assim como uma pequena proporção de tório e cério, que não foi totalmente oxidada.

A seguir, o tório presente no resíduo da lixiviação poderá ser separado, preferencialmente, por meio de um ataque sequencial cáustico, seguido de um novo ataque com ácido clorídrico.

Assim, após as etapas de lixiviação sequencial alcalina e a ácida, o tório resultará como um resíduo na forma de hidróxido ($\text{Th}(\text{OH})_4$), enquanto o cério passará para a solução na condição de cério trivalente (CeCl_3).

Os mesmos autores compilaram, ainda, trabalhos de outros pesquisadores chineses, que se referem a um processo, ora em desuso na China, empregando as seguintes operações unitárias, a saber:

- Calcinação do concentrado em atmosfera oxidante;
- Lixiviação com ácido sulfúrico;
- Precipitação dos sais duplos dos sulfatos de terras-raras;
- Lixiviação redutora e recuperação do cério pela re-precipitação do sal duplo do sulfato de cério.

Segundo Zhu (2015), esse processo deixou de ser usado na China por volta dos anos 1990, em razão das múltiplas etapas e da geração de uma quantidade significativa de resíduos.

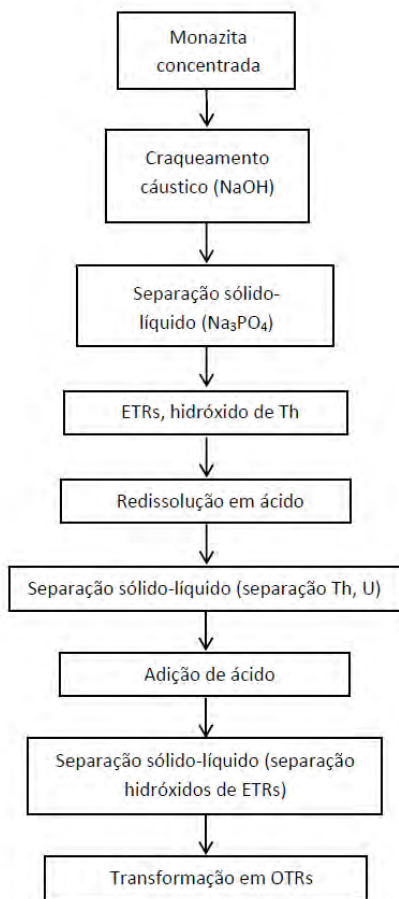
2.4 | Separação de Tório no Processamento Químico de Concentrado de Terras-Raras obtido a partir de Areias Monazíticas

É conhecido amplamente que após os vários processos de concentração física das areias monazíticas, é possível obter um concentrado que alimentará as unidades de processamento químico, resultando na obtenção de compostos de terras-raras.

Um caso especial brasileiro foi o do processamento efetuado pela NUCLEMON, que sucedeu a ORQUIMA. Na sua unidade de processamento químico, as terras-raras e/ou tório eram coprodutos resultantes da extração de areias monazíticas. O objetivo final da empresa consistia em recuperar urânio para uso como combustível nuclear (LAPIDO-LOUREIRO, 2012, SOUZA FILHO *et al.*, 2014).

Vasconcellos (2000), apresentou um detalhamento do processamento químico de uma monazita brasileira que era realizado nas instalações da NUCLEMON.

A Figura 4, a seguir, mostra um exemplo desse processamento químico. Durante o processo resultava a separação e recuperação de tório e urânio, utilizando, eminentemente, processos de dissolução, de precipitação e de redissolução/reprecipitação.



Fonte: Extraído e adaptado de DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-Gesellschaft mbH (ANZAPLAN 1).

Figura 4. Diagrama simplificado de blocos de separação de tório de um concentrado de monazita.

Segundo o mesmo autor, na unidade da NUCLEMON a monazita, preferencialmente com teor de 98 - 99,0%, era submetida à moagem até 270 mesh (0,053mm), em moinho de bolas. Em seguida, a monazita era transferida para uma autoclave, sendo submetida ao tratamento com hidróxido de sódio 50% (em massa) numa relação 1:1 (m/m) NaOH/minério, a uma temperatura, variando entre 175 - 200°C, por até 10 horas de reação.

Como resultado dessa etapa era obtida uma suspensão de hidróxidos de tório, terras-raras, urânio e, ainda, fosfato trissódico.

A polpa resultante era, então, submetida à lixiviação com uma nova solução de hidróxido de sódio, à temperatura de 60 a 90°C. Em seguida a polpa, ainda quente, era filtrada com o objetivo de separar os hidróxidos insolúveis da solução de fosfato trissódico, a qual cristalizava por resfriamento, à temperatura ambiente.

Após o resfriamento a mistura de hidróxidos era ressuspensa em água e redissolvida com ácido clorídrico concentrado, durante 2 - 3 horas. O pH era mantido em 4,0, mediante a adição de ácido clorídrico, sempre que necessário.

Nestas condições os hidróxidos de tório e urânio permanecem insolúveis, enquanto os elementos de terras-raras passam para a solução.

Posteriormente, a suspensão era submetida à uma filtração para separar a solução de cloretos de terras-raras dos hidróxidos insolúveis de tório e urânio. A solução de cloreto de terras-raras passava por uma etapa de evaporação/concentração e, em seguida, seguia para a etapa de cristalização, mediante lento resfriamento, à temperatura ambiente.

A separação de tório, urânio, terras-raras e demais impurezas residuais, era feita por meio da cristalização do sulfato de tório, em presença de etanol, a partir de uma solução supersaturada de sulfato de tório.

A solução supersaturada de sulfato de tório era preparada por meio de tratamentos sucessivos da mistura de hidróxidos, com ácido sulfúrico a 50% (massa/volume), à temperatura de 45 - 50°C, sendo submetida a várias etapas de decantação. Seguindo esse procedimento era possível recuperar 85% do tório, sob a forma de sulfato com grau de pureza técnica. Em seguida o sulfato de tório seguia para a etapa de cristalização.

O tório residual na solução de sulfato era precipitado como oxalato, após a remoção da maior parte do fosfato de titânio coprecipitado. Em seguida, o oxalato de tório era transformado em hidróxido por meio da digestão com hidróxido de sódio, sendo passível de ser reciclado no processo.

O urânio contido na solução-mãe era recuperado sob a forma de fosfato de urânio, em uma faixa de pH entre 5,0 e 5,5. Em seguida, se tornava possível extrair fosfato, mediante o contato com uma solução de carbonato de sódio quente. A suspensão era, em seguida, tratada com hidróxido de sódio, obtendo-se diuranato de sódio com uma pureza de até 97%.

Utilizando esse processo era possível recuperar cerca de 98-99% de tório, bem como recuperar de 95 a 97% do urânio, contido na mistura inicial de hidróxido de tório, urânio e terras-raras.

Em uma etapa seguinte era obtido o oxicarbonato de tório (OCT), mediante a reação do sulfato de tório como carbonato de sódio.

Como coprodutos desse processamento químico eram obtidos, portanto, fosfato trissódico cristalizado, cloretos cristalizados de terras-raras e diuranato de sódio (VASCONCELLOS, 2000).

3 | OUTROS ASPECTOS RELEVANTES SOBRE A PRECIPITAÇÃO DE TÓRIO

Estudos realizados pela IAEA desde 2000, cujos resultados foram agrupados no relatório técnico IAEA-TECDOC 1450 (2005), concluíram que há vários fatores positivos, para considerar o uso do tório como uma alternativa viável, no ciclo de produção de combustível nuclear.

Dentre alguns desses fatores é possível citar:

- Abundância de depósitos de monazita, que é a fonte mais comum de tório;
- Facilidade de beneficiamento;
- Relação custo-benefício favorável para esse beneficiamento;
- Baixíssima emissão de gases que contribuem para o efeito estufa (GEE), no caso de usar tório como combustível nuclear;
- Possibilidade de diminuir o passivo ambiental, com reflexo direto na demanda por estocagem de resíduos tóxicos radioativos, com menores tempos de decaimento, resultando, da mesma forma, na diminuição dos riscos de impactos ambientais.

Conforme foi relatado anteriormente nos tópicos 1 e 2 desse texto, a literatura especializada refere que há uma variedade de métodos de precipitação de tório, mas também de urânio, a partir de soluções contendo terras-raras.

As operações de oxidação e de redução que são utilizadas em conformidade com a técnica de precipitação fracionada, foram os únicos processos disponíveis para separação de ETRs até 1950.

Esses processos resultam, quase que via de regra, em um produto final de pureza inferior àquela obtida pelos métodos mais atuais de troca iônica e extração líquido-líquido.

É fato pois que, existem processos industriais para recuperar esses elementos das soluções contendo terras-raras, usando a precipitação. Isso ocorre com base em que há uma faixa bem definida de pH que favorece essa separação. Entretanto, o uso desse procedimento exige um controle muito rigoroso das condições operacionais empregadas.

A operação unitária química de precipitação significa, de maneira simples e objetiva, a formação de uma substância sólida, por meio da qual íons presentes nessa solução são convertidos a uma forma insolúvel, mediante a adição de um determinado composto/reagente.

Assim, se modificará a composição da solução original, em razão da diminuição da solubilidade dos íons que participam dessa reação.

Do ponto de vista da química fundamental e analítica, está bem sedimentado que os elementos das terras-raras apresentam uma basicidade relativamente alta, conforme Alcídio Abrão (1994).

Considerando a ocorrência conjunta de tório, urânio e escândio, com os elementos das terras-raras, é previsível que a basicidade relativa desses elementos tenha que ser considerada na definição das condições de pH, que regularão a precipitação seletiva de cada um desses elementos.

O mesmo Alcídio Abrão (1994) refere que embora esses elementos tenham propriedades fortemente básicas, há uma diferença, embora pequena, nos respectivos valores de pH de precipitação que permitem a sua separação.

A Tabela 2 a seguir, mostra os valores de pH de precipitação de terras-raras.

Tabela 2. Valores de pH de precipitação de ETR's trivalentes.

ETR's					Relação $(OH / R^{+3}) = 0,4$		
	NO ₃	Cl	Ac	SO ₄	NO ₃	Ac	SO ₄ ²
La	7,82	8,03	7,93	7,61	8,23	8,13	7,78
Ce	7,60	7,41	7,77	7,35	7,76	7,99	7,56
Pr	7,35	7,05	7,66	7,17	7,67	7,96	7,50
Nd	7,31	7,40	7,59	6,95	7,40	7,65	7,23
Sm	6,92	6,83	7,40	6,70	7,08	7,48	6,93
Eu	6,82		7,18	6,68	6,90	7,37	6,82
Gd	6,83		7,10	6,75	6,94	7,31	6,95
Y	6,95	6,78	6,83	6,83	6,90	7,15	6,90
Er	6,76		6,59	6,50	6,84	6,93	6,58
Tm	6,40		6,53	6,21	6,70	6,77	6,38
Yb	6,30		6,50	6,18	6,65	6,73	6,32
Lu	6,30		6,46	6,18	6,63	6,73	6,32
Sc			6,10				

Fonte: Extraído e adaptado de “Química e tecnologia de terras-raras”; Abrão Alcídio, 1994.

A Tabela 2 mostra que independentemente do meio ácido de solubilização, seja nítrico, clorídrico, sulfato ou acético, o lantânio é o elemento que apresenta a maior basicidade dentre os ETR. É o elemento que precipita numa faixa mais alcalina de pH, formando o seu hidróxido no intervalo entre 7,6 e 8,2.

Por outro lado, esse mesmo autor refere que Ce (IV) e Th precipitam em faixas de pH mais baixas. Como exemplo cita, ainda, que os sulfatos de cério (IV) e tório precipitam, respectivamente, como hidróxidos nas faixas de pH 2,6 a 2,8 e 3,9 a 4,2.

Assim, fica evidente que há uma janela suficientemente segura para que a precipitação de tório aconteça eficazmente. Isto significa que a precipitação acontecerá sem co-precipitar/carrear quantidades significativas dos elementos das terras-raras.

Na maioria dos processos avaliados nessa revisão, ficou evidente que se faz necessário realizar consecutivas etapas de precipitação, redissolução, reprecipitação e, em alguns casos, até cristalização, para que sejam atingidas eficiências elevadas de separação (da ordem de 98-99%).

Está bem estabelecido e a Tabela acima mostrou, que a precipitação dos hidróxidos trivalentes das terras-raras, com exceção para o escândio, ocorre na faixa entre pH 6,0 até 8,0, tanto para as soluções de cloreto como de sulfato.

A precipitação seletiva dos elementos das terras-raras acontece, entretanto, preferencialmente em grupos para os elementos da fração leve, em relação aos da fração pesada, conforme Abrão (1994).

Isso significa que numa dada faixa de pH precipitarão, preferencialmente, os elementos do grupo com menor basicidade (grupo do cério). Na sequência acontecerá a precipitação daqueles com maior basicidade (grupo do ítrio). Segundo Abrão (1994), a basicidade decresce segundo a ordem: La>Ce>Pr>Nd>Sm>Eu>Gd>Tb>Dy>Y>Ho>Er>Tm>Yb>Lu>Sc>Ce(IV)>Th.

Ressalte-se, entretanto, que quando se trata de soluções complexas naturais, como as resultantes dos processos de lixiviação, poderá acontecer alguma alteração nessa ordenação, em razão da múltipla influência dos cátions e ou ânions presentes na solução.

A Tabela 3 a seguir mostra os diferentes produtos de solubilidade dos hidróxidos de terras-raras e dos elementos mais comumente a eles associados.

Tabela 3. Valores dos produtos de solubilidade de alguns hidróxidos.

Hidróxido	pK_{ps}	Hidróxido	pK_{ps}	Hidróxido	pK_{ps}
Ce(OH) ₃	19,5	Th(OH) ₄	44	Sc(OH) ₃	29,4
Ce(OH) ₄	50,4	UO ₂ (OH) ₂	21,6	Tm(OH) ₃	23,5
Er(OH) ₃	23,4	Al(OH) ₃	21,6	Y(OH) ₃	22,8
Eu(OH) ₃	23,1	Be(OH) ₂	21,2	Yb(OH) ₃	23,6
La(OH) ₃	19	Fe(OH) ₂	14,7		
Lu(OH) ₃	23,7	Fe(OH) ₃	37,9		
Nd(OH) ₃	21,5	Hf(OH) ₄	25,4		
Pr(OH) ₃	21,2	ZrO(OH) ₂	47		

Fonte: Extraído e adaptado de “Química e tecnologia de terras-raras”; Abrão (1994).

Pawlick *et al.* (2013), refere que a precipitação de hidróxido de tório, em meio clorídrico, pode acontecer na faixa entre pH 2,5-5,5. Urânio (VI), por outro lado, precipita no mesmo meio clorídrico na faixa entre pH 5,5-7,0.

Kang *et al.* (2002), por outro lado, refere que a precipitação de urânio (VI), no meio nitrato, forma um composto insolúvel β -UO₂(OH)₂, na faixa de pH 6,0-7,5.

A Tabela 4 a seguir resume alguns dados referentes a unidades industriais de separação de tório de soluções, contendo terras-raras, assim como as respectivas eficiências de precipitação, em função do pH.

Tabela 4. Exemplos de condições operacionais industriais de precipitação de tório, urânio e ETR.

Origem das soluções	Reagente	pH final	% Precipitação			Refs
			U	Th	ETR	
Digestão cáustica de concentrado poliminerar, dissolução com HCL, resultando 20 g/L TRCl ₃ , Th e U não informados.	NaOH	5,5	50	≅ 100	2,2	(1)
Digestão sulfúrica de concentrado poliminerar, seguida de lixiviação com H ₂ O, resultado 22 g/L TR ₂ (SO ₄) ₃ , Th e U não informados.	CaO	5,5	nd	≅ 100	80	(1)
Digestão sulfúrica de concentrado de BayanObo, seguida de lixiviação com H ₂ O, resultado 50 g/L TR ₂ (SO ₄) ₃ , e 0,1 g/L Th.	MgO	4,0	nd	98	0,4	(2)
Digestão cáustica de cloreto de terras-raras, seguida dissolução com HCL, resultando em mistura de U, Th e ETR em solução.	NaOH	5,8	99,3	99,7	2,3	(2)
Digestão sulfúrica de xenotima, seguida de lixiviação com H ₂ O, resultando 7,25 g/L TR ₂ (SO ₄) ₃ e 0,3 g/L th.	NH ₃	1,5	nd	95	5,8	(3)

Fonte: Extraído e adaptado de Zhu *et al.* 2006.

Refs: 1) Pawlick (2013); 2) Zhu *et al.* (2015); 3) Vijayalakshmi *et al.* (2001); N.D. = não determinado.

Com base no que nos mostra a Tabela acima, os autores apontam que a precipitação de tório a partir de soluções de cloreto pode ser praticamente completa, na faixa de pH 4,8-5,5. Ressalte-se que nas condições apontadas a co-precipitação de terras-raras, praticamente inexistiu.

Esses resultados anteriores apontados por Pawlick *et al.* (2013) e Kang *et al.* (2002) estão em acordo com as informações compiladas por Alcidio Abrão (1994).

A Tabela acima mostra, portanto, alguns resultados de operações industriais, nas quais se observa distintos comportamentos de precipitação nas soluções clorídricas e sulfúricas. Especialmente se observa esse fato quando se usa CaO para fazer essa separação.

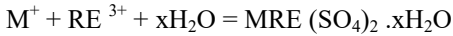
É possível perceber que a precipitação em meio sulfúrico se desloca para uma faixa de pH mais ácida, do que aquela verificada para o meio clorídrico. Sandino e Rien, (1992), bem como Fourest *et al.* (1999) justificam esse comportamento em razão da precipitação dos fosfatos de tório, urânio e terras-raras, os quais tem menor solubilidade do que os seus respectivos hidróxidos.

Ainda, percebe-se que ocorreu uma precipitação significativa de tório, a partir da digestão de uma amostra de xenotima, no pH 1,5, quando se utilizou amônia para essa precipitação (VIJAYALAKSHMI *et al.*, 2001).

Essa ampla variação na faixa de precipitação tanto de tório quanto de terras-raras, a qual aconteceu a partir de soluções de sulfato, pode ser atribuída às diferentes concentrações de fosfato e sulfato na solução, mas também às diferentes concentrações desses elementos.

Há referência, nesse sentido, que novos processos ainda utilizam essa técnica. Encontra-se citações recentes dos autores Kul *et al.* (2008); Abreu e Morais, (2010), Funfaro e Krebs, (2014) e Gauser *et al.* (2014).

Em acordo com esses autores, os elementos terras-raras na forma trivalente, formam sais duplos de terras-raras com íons de valência (+1), tais como: NH_4^+ ; Na^+ e K^+ em soluções de sulfato de elevada acidez, tomando como base a equação a seguir:



A precipitação de sais duplos foi usada intensamente na China para separar cério dos demais elementos trivalentes, após sua oxidação, com objetivo de baixar o custo operacional, nas unidades industriais de Bayan Obo.

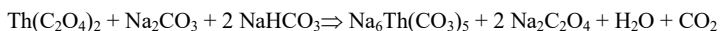
É sabido que tório não forma um sal duplo de sulfato com sódio. Entretanto, uma considerável proporção desse elemento pode co-precipitar com os sais de sulfatos duplos de terras-raras e sódio, segundo alguns autores (ZHU *et al.*, 2015).

Kul *et al.* (2008), relatou que de 25 a 30% (m/m) de tório foi coprecipitado com sais duplos de sulfato de terras-raras e sódio, a partir de uma solução resultante da lixiviação de bastnaesita, que continha 20 g/L em termos de terras-raras e cerca de 0,3 g/L de tório.

Gause *et al.* (2014) e Lockyer (2014), relatam que urânio (VI) têm uma tendência menor de ser co-precipitado junto com as terras-raras do que tório. Atribuem esse comportamento à grande diferença existente entre os tamanhos dos íons solvatados de UO_2^{2+} e ETR^{3+} . Os mesmos autores referem que num recente trabalho essa tendência foi confirmada. Entretanto, se urânio (IV) estiver presente a sua co-precipitação passará a ser significativa, segundo os mesmos autores.

Recentemente, Aimer *et al.* (2013) sugeriu a separação de tório, urânio e terras-raras, usando ácido oxálico como agente de precipitação, durante o processamento da monazita. Os autores informaram que foi possível precipitar 98% do tório de uma solução e 99% de terras-raras, à temperatura de 60°C, em pH de elevada acidez (pH=0,7), enquanto urânio permaneceu em solução.

A mistura de oxalato de tório e terras-raras foi subsequentemente dissolvida com solução concentrada a 150 g/L Na_2CO_3 e NaHCO_3 numa proporção 3:1, à 70°C, resultando na ressolubilização de tório, mediante a formação de um complexo com os íons carbonato, segundo a reação abaixo:



Por outro lado há referências (Zhu *et al.*, 2015) da possibilidade de remoção de até 98% da mistura de carbonato das terras-raras, por complexação de tório, usando uma solução concentrada de sódio ($\cong 220$ g/L), à temperatura de 20°C, com co-dissolução de ETR da ordem de 5%.

Em seguida incluímos algumas observações com o intuito de sumarizar o que foi tratado nesse texto, conforme a seguir:

- O mesmo Zhu *et al.* (2015) refere que em várias operações industriais na China, foi possível imobilizar tório sob uma forma estável, embora sendo um resíduo de baixa radioatividade - pirofosfato de tório, desde que o concentrado e/ou minério tenha sido pré-processado em fornos que operam em temperaturas variando entre 300-600°C.
- A precipitação seletiva de tório ou a dissolução seletiva de terras-raras por meio de solução de ácido clorídrico podem, da mesma forma, proporcionar uma separação eficiente de tório da mistura de hidróxido terras-raras e urânio.
- A faixa de pH recomendada para que tório permaneça estável sob a forma de um precipitado se situa entre 4,0 e 5,0, enquanto as terras-raras permanecem em solução.

- É possível iniciar a formação estável de hidróxido de tório, a partir do pH 1,5 até uma faixa entre 4,0-4,5, quando a precipitação ocorrer por meio da adição de íons amônio à solução, desde que se use uma quantidade 1,2 a 1,5 vezes superior àquela calculada com base na estequiometria da reação.
- A rota de obtenção do sal de sulfato duplo de terras-raras e sódio, tem sido usada, com frequência, em operações industriais para separar tório de terras-raras. Essa rota tem sido aplicada nos processos que usam como pré-tratamento o *roasting* sulfúrico em altas temperaturas. Esse pré-tratamento tem sido usado para tratar concentrados de terras-raras, mas também outros insumos poliminerálicos que contém esses elementos, embora em menores proporções, tais como os subprodutos do beneficiamento de tântalo, nióbio, fosfato e de outras espécies complexas.
- Mas também se poderia interpretar a opção pelo seu uso em razão do tório remanescente na solução mista de ácido fosfórico e sulfúrico, poder retornar à condição de um precipitado, sob a forma de fosfato de tório, mediante a adição de hidróxido de amônio. Alternativamente, a solução contendo ácido fosfórico, ácido sulfúrico, com a mistura de ETR, tório e urânio, poderá ser precipitada sob a forma de um hidróxido misto, mediante a adição de uma solução concentrada de hidróxido de sódio.
- Entretanto, há que se considerar sobre a viabilidade do seu uso nas soluções de sulfato, quando coexistirem concentrações significativas de íons fosfato, já que observa-se a possibilidade de um comportamento bem distinto, na precipitação de tório, com o risco de ocorrer a co-precipitação de um fosfato misto de tório e terras-raras.

- Está bem consolidado que a precipitação de tório das soluções contendo terras-raras não pode ser considerada como a melhor tecnologia disponível para esse fim. Entretanto, a técnica tem sido usada, até então, em razão de apresentar algumas vantagens, dentre as quais, assim entendemos: a) o fato de ser de baixo custo operacional (OPEX); b) de necessitar de baixo investimento de capital e equipamentos (CAPEX) e c) por uma característica peculiar de ser aplicada às soluções resultantes das rotas que processam monazita e outros insumos minerais contendo terras-raras, por meio do *baking* com ácido sulfúrico.
- A rota de precipitação em escala industrial acontece em detrimento da extração líquido-líquido, embora, via de regra, se tenha que usar mais de uma etapa de purificação.
- A necessidade de usar operações recorrentes de precipitação e dissolução, para obter um produto final purificado de tório, torna a técnica de precipitação laboriosa e de baixo rendimento em larga escala, principalmente se for comparada com a extração líquido-líquido, embora conforme mostram os recentes trabalhos de Zhu *et al.* (2015), assim como os de Vijayalakshmi *et al.* (2001) e Pawlick (2013).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. 1994. Química e tecnologia das terras raras. CETEM, Série 'Estudos e Documentos', nr. 66, 212 p.
- ABREU, D. R.; MORAIS, C. A., 2010. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Minerals Engineering*, vol. 23, pág. 536-540.
- AVIER, T. E., ABDELLA, W. C., WAHAB, G. M. A.; EL-SHEIKH, E. M., 2013. A suggested alternative procedure for processing of monazite mineral concentrate. *International Journal of Mineral Processing*, 125, 106-111.
- BARGHAUSEN, John Joseph Jr. 1957. Processing of monazite sands, Retrospective theses and dissertations. Paper 1935. <http://lib.dr.iastate.edu/rtd/1935>.
- BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2010. Rare earth elements/Rare earth project [www.MineralsUK.com].
- CALKINS, G. D., 1958. Recovery of thorium and uranium values from aqueous solutions. U.S. Patent 2 82 3976 A.
- CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F., 2012. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements* 8, 333-340.
- CHAVES, A. P. & CHIEREGATO, A. C., 2002. Estado-da-Arte em Tecnologia Mineral no Brasil em 2002. CGE, maio de 2002.
- CHENG, J., HOU, Y., 2007. Comprehensive exploitation of bayanobo rare earth resources. In: Proceedings of the conference for Chinese rare earth comprehensive exploitation and environment protection. 6-10 June, Haikou, Hainan China, 22-40 .
- CHRISTIE, T., BRATHWAIT & TULLOCH, A., 1998. Rare earth and related elements, USGS – Mineral Commodity Report 17.
- DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-Gesellschaft mbH (ANZAPLAN 1). REE-Extraction from phosphate minerals. <http://www.anzaplan.com/>. (acessado em: 3 de setembro de 2013).

- FUSFARO, D.; KREBS, D. G. I., 2014. Continues leaching of kvanfjeld concentrate. ACTA 2014. Uranium-rare earth conference, may 24-31, Perth, Australia.
- GAUSER, J.; NAPIER, A.; KYLE, J., WHITE, D.; JAYASEKERA, S., 2014. The nolans rare earth project – an update. ACTA 2014. Uranium-rare earth conference, may 24-31, Perth, Australia.
- GUPTA, C. K.; MALEK, B. P.; DEEP, A., 2002. Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923 their separations and recovery from monazite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 251(3), 451-456.
- GUPTA, C. K.; SINGH, H., 2003. Uranium resource processing: Secondary resource. Heidelberg, 2003, Springer-Verlag Berlin, Germany.
- GUPTA, C. K.; KRICHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2004.
- HAQUE, N.; HUGHES, A.; LIM, S.; VERNON, C., 2014. Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, issues, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3, 614-635.
- HOCQUARD, C., 2010. Ressources minérales, nouvelles frontières. Écolethématique CNRS-INSU.3-5 février 2010, Nancy. [www.mineralinfo.org/Lettres/L2010/CNRS-INSU-2010-B-2009.pdf].
- HUANG, X., ZHANG, Y., LI, H., 2011. Status and trend of development of exploitation and usage of rare earthre sources in China. *Chin. Acad. Fund* 3, 134-137 .
- HUANG, Y.; ZHANG, T.; DOU, Z.; LIU, J.; TANG, F. *Journal of rare earths*, vol. 32, n° 11, pp. 1043, 2014.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY 2005. Thorium fuel cycle – Potential benefits and challenges. IAEA-TECDOC 1450, Vienna, 2005.
- JORDENS, A.; CHEN, Y. P.; WATERS, K. E., 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114.

- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M., 2006. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1339-1343.
- KANG, M. J., HARI, B. E., HAHN, S., 2002. Precipitation and adsorption of U(VI) under various conditions. *Environmental and Engineering Research* 7(3), 149-157.
- KUL, M.; TOPKAYA, Y.; KARAKAYA, I., 2008. Rare earth double sulphates from pre concentrated bastnaesite. *Hydrometallurgy*, vol. 93, pág.129-135.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E., 2013. O Brasil e a reglobalização da indústria das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. 216 p.
- LIU, H., HO, B., LUO, X., 2009. Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy for Sichuanbastnasite. *China Nonferr. Metall.* 2009, 33-37.
- LOCKYER, G. 2004. Bridging the rare earth gaps. In: *Rare earths North American*, 2014. Conference, June 11, 2014, New York City, USA.
- MERSMANN, A., KIND, M. Chemical engineering aspects of precipitation from solution. *Chemical Eng. Technology*, 11(1988), p. 264-276.
- PAWLICK, C., 2013. Recovery of rare earth elements from complex and low grade deposits. *ACTA 2013. Uranium and REE Conference*, May 25 - June 1, Perth, Australia.
- SANDINO, A.; RIEN, J., 1992. The solubility of $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and their formation of U(VI) phosphate complexes: their influence in uranium speciation in natural waters. *Geochimica Acta* 56, 4135-4145.
- SHAW, KERNAL GLENN, 1953. A process for separating thorium compounds from monazite sands, *Retrospective Theses and Dissertations*, paper 12740.
- SOLDENHOFF, K., 2013. Challenges in rare earth processing. In: *ACTA 2013. Uranium and REE Conference*, May 25 - June 1, Perth, Australia.

- SOUZA FILHO, C. PAULO e SERRA, A. O. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas, acessado em 28/11/15, publicado na web em 21/03/2014, http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=89.
- USGS (2010). The principal rare earth elements deposits of the United State – A summary of domestic deposits and a global perspective. Scientific Investigations Report, 2010-5220.
- VASCONCELLOS, M. E., 2000. Dissolução da mistura tório e terras-raras por precipitação fracionada e tecnologia de troca iônica. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN.
- VIJAYALAKSHMI, R.; MISHRA, S. L.; SINGH, H.; GUPTA, C. K., 2001. Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths. Hydrometallurgy, vol. 61, pp. 75-8.
- WANG, J., WANG, X., 2006. Comprehensive exploitation and cleaning production technology of Bayan Obo rare earth ore. Chin. rare earth 27 (1), 103-105.
- WANG, M., ZENG, M., WANG, L., ZHOU, J., CUI, D., WANG, Q., WENG, R., CHEN, X., 2013. Catalytic leaching process of bastnasite with hydrochloric acid after oxidation no asting pretreatment. J. rare earths 23 (2), 148-154.
- WYLIE, A. W., 1947. Coprecipitation of uranous sulphate with rare earth double sulphates. Nature 160, 803.
- YAN, C. H.; JIA, J. T.; LIAO, C. S.; WU, S., XU, G. X., 2006. Rare earth separation in China. Tsinghua Sci Technol. 11 (2), 241-247.
- ZHU, ZHAOWU, YOKO PRONOLO, CHU YONG CHENG, 2015. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production a review. Minerals Engineering, 77, 185-196.
- XIE, F.; ZHANG, T. A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. Minerals Engineering, vol. 56,10-28, 2014.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2015, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 300 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Mineral

STM-96—Simulação de plantas de processamento mineral: Princípios básicos. R. Peter King e Claudio Luiz Schneider, 2016.

STM-95—Análise termodinâmica da solubilização de lantânio, neodímio e tório na lixiviação ácida da monazita. Felipe Ramalho Pombo e Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos, 2016.

STM-94—Separação de terras raras a partir da extração por solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados. Ysrael Marrero Vera, 2015.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

Weask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 38 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.