

## HISTÓRICO E PERSPECTIVAS DA PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS DE TÓRIO NO IPEN

Paulo E. O. Lainetti, A. Abrão, Antônio A. Freitas, Fátima M. S. de Carvalho, Vanderlei S. Bergamaschi, Edgar F. Cunha, Jamil M. S. Ayoub, Ana C. Mindrisz

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Travessa R, no. 400 C. Universitária . S. Oliveira S. Paulo - SP  
Caixa Postal 11049  
Tel. 816-9331, São Paulo, Brasil  
e-mail [lainetti@net.ipen.br](mailto:lainetti@net.ipen.br)

### RESUMO

A produção e a purificação de compostos de tório vem sendo realizada no IPEN há 15 anos. As matérias primas utilizadas têm sido alguns concentrados de tório obtidos a partir da industrialização da monazita, processo este realizado em S. Paulo entre 1948 e 1994 em escala industrial. Neste período, o principal produto comercializado foi o nitrato de tório com elevada pureza (grau nuclear), tendo sido produzidas mais de 160 toneladas deste material no período, por meio de extração por solventes. Este nitrato de tório tem sido fornecido à indústria nacional, empregado particularmente na fabricação de camisinhas de lampiões portáteis (Welsbach mantle). Atualmente, o processo produtivo vem passando por uma série de alterações e uma nova unidade piloto foi projetada. A construção da nova instalação permitirá a recuperação da capacidade de produção, a racionalização e simplificação do processo, além da redução dos custos operacionais. Ainda que os compostos de tório produzidos não venham sendo empregados na área nuclear, diversos estudos foram realizados com vistas à conversão do nitrato nuclearmente puro a óxido de tório adequado à fabricação de pastilhas. A manutenção desta atividade tem uma importância estratégica, seja pela dimensão das reservas brasileiras de tório, seja pelo ressurgimento do interesse do uso de tório em reatores, em particular nos reatores PWR. Este trabalho apresenta uma breve revisão da tecnologia do tório no IPEN, além das perspectivas da atividade.

**Palavras-chave:** Th, nitrato de tório, purificação, iluminação, instalações.

### I. INTRODUÇÃO

A maioria dos reatores nucleares em operação no mundo utiliza combustível no qual o urânio é enriquecido em  $^{235}\text{U}$ , o único isótopo termicamente físsil de ocorrência natural. A captura neutrônica pelo isótopo fértil  $^{238}\text{U}$  produz plutônio. Contudo, já vem de longo tempo o interesse em utilizar tório como material fértil, para produzir  $^{233}\text{U}$ , o isótopo de urânio com melhores propriedades neutrônicas como combustível em um reator térmico. Além disso, o tório é muito mais abundante que urânio na natureza.

Apesar da utilização de tório em reatores ter sido estudada nos últimos 30 anos, ela ocorreu em escala menor que para os ciclos do urânio ou do urânio/plutônio. Ainda que seja possível empregar combustíveis a base de tório em todos os tipos de reatores de operacionalidade comprovada (como, por exemplo, os PWRs, os BWRs, os HWRs, os FBRs e os HTGRs), bem como em possíveis conceitos

futuros de reatores (sais fundidos ou suspensão aquosa homogênea), será necessário, no futuro, um investimento considerável para atingir o mesmo status industrial já alcançado pelo ciclo U/Pu. Os incentivos para que o ciclo do tório seja implantado advêm das preocupações com os grandes estoques de plutônio existentes, e os conseqüentes riscos de proliferação, além da possibilidade de redução da quantidade de rejeitos radioativos de longa vida [1].

### II. HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO NO IPEN

O interesse do IPEN pela tecnologia de purificação de compostos de tório remonta aos anos 60. A matéria prima era proveniente da industrialização das areias monazíticas brasileiras. O ataque alcalino da monazita vinha sendo praticado em S. Paulo, em escala industrial, desde 1948

pelas Indústrias Químicas ORQUIMA[2], então uma organização particular, cujo nome foi alterado posteriormente para NUCLEMON, sendo que a industrialização passou a ser controlada pela Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN. O processamento das areias monazíticas deu origem a um concentrado de tório, na forma de um hidróxido impuro, conhecido como Torta II. Contudo, também foram obtidos produtos de melhor qualidade, na forma de oxicarbonato de tório, conhecido como OCTO (Oxicarbonato de Tório). O concentrado de tório resultante deste processo constitui um excelente material de partida para a purificação de tório por meio da extração por solventes. Posteriormente, um terceiro concentrado, na forma de um sulfato cristalizado, de qualidades químicas e purezas muito boas, também pôde ser utilizado, este último proveniente da NUCLEMON [3,4].

A Unidade de Produção de Nitrato de Tório do IPEN tem operado desde Janeiro de 1985 e se manteve até o presente. De fato, durante este período, a instalação foi a única unidade disponível para suprir as necessidades de nitrato de tório no País. Desde então, ocorreu apenas uma interrupção da produção, para modificação no sistema de coleta de efluentes da unidade, com duração de cerca de 13 meses, sendo a operação reiniciada em agosto de 1996. A

A unidade foi muito exigida no sentido de atender a demanda existente durante seus 15 anos de operação, além de não ter havido um investimento adequado na manutenção das instalações e equipamentos. Ao longo desse período, a produção de nitrato de tório chegou a atingir um ritmo de até 2.000 kg/mês, tendo sido produzidas mais de 160 t do composto. Em consequência dos problemas enfrentados pela instalação, pela falta de manutenção e de novos investimentos, a produção de nitrato de tório vem caindo gradualmente, como pode ser observado na figura 1.

### III. PRODUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO

O processo de obtenção de nitrato de tório atualmente empregado baseia-se na dissolução do sulfato de tório em água quente. Esta operação vem sendo realizada em bateladas de 60 kg, em função das características do reator de dissolução atual. Com a adição de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), precipita-se o oxicarbonato de tório.

A etapa subsequente é a lavagem do oxicarbonato

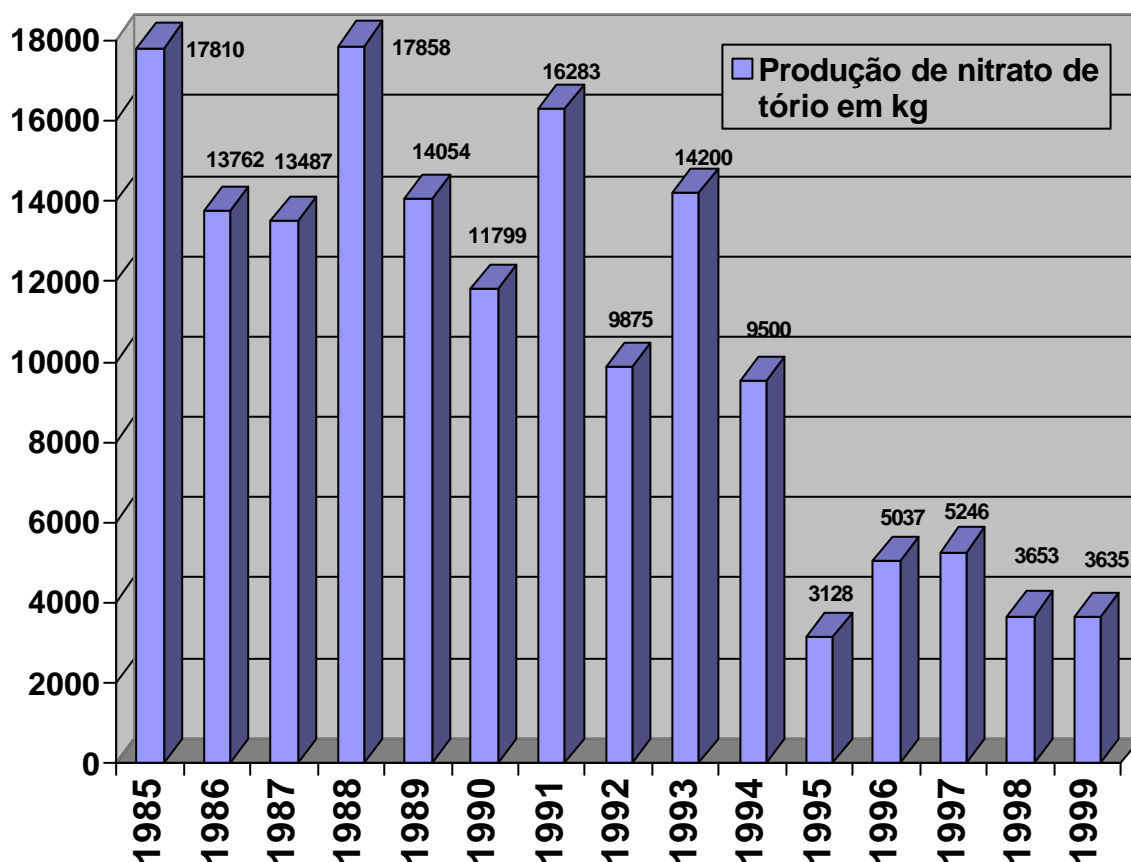


Figura 1: Comportamento da Produção de Nitrato de Tório no IPEN.

principal aplicação, em termos de volume de material fornecido, foi na indústria de camisas incandescentes para lâmpões portáteis.

de tório para remoção dos íons sulfato remanescentes. Os íons sulfato interferem na eventual extração do tório e na qualidade do produto final. Atualmente, esta operação vem sendo realizada manualmente (com utilização intensiva de mão-de-obra, para preenchimento, esvaziamento e

colocação dos agitadores mecânicos em cada bombona) em bombonas com capacidade de 100 litros, nos quais são lavados 30 kg por batelada. São necessárias 10 lavagens com água quente, com um período de agitação de uma hora/lavagem para cada batelada de 30 kg. Entre cada lavagem é necessário um período de 2 hs para decantação. Todas as águas de lavagem são filtradas a vácuo. O número de bombonas processado simultaneamente na instalação é limitado, para reduzir a exposição radiológica dos operadores. Após a última operação de lavagem/filtração a torta de oxicarbonato é transferida para o reator de dissolução com ácido nítrico. Convém ressaltar que atualmente parte das operações é realizada em um prédio (dissolução a oxicarbonato e lavagens) e parte em outro (filtrações e dissolução com ácido nítrico), com dificuldades operacionais evidentes. O filtrado de todas as operações de lavagem é desprezado, executando-se um controle da presença de tório para garantir-se a inexistência de tório nos efluentes.

Para obtenção de nitrato de tório, o oxicarbonato de tório é dissolvido com ácido nítrico. A operação é realizada sob aquecimento e com agitação constante. São realizadas operações com cerca de 160 kg de oxicarbonato. A solução de nitrato de tório obtida é filtrada a vácuo, para remoção de eventuais resíduos sólidos.

No processo tradicional utilizado no IPEN para obtenção de nitrato de tório com grau de pureza de  $99,5 \pm 0,3$  %, a solução é submetida à purificação por extração por solventes (TBP/Varsol em colunas pulsadas). Além dos custos envolvidos nesta operação, devidos principalmente aos solventes orgânicos utilizados, manutenção de bombas especiais (pulsantes e dosadoras) e à mão-de-obra necessária, há a geração de RETOTER (Resíduo de Tório e Terras Raras), que constitui um passivo ambiental importante. Desde o início das operações em 1985, foram geradas, no processo de purificação por extração por solventes, cerca de 25 toneladas do resíduo, distribuídas em 149 tambores de aço e bombonas de plástico, que estão estocadas no IPEN, e que serão utilizadas futuramente como matéria prima, seja para a produção de nitrato de tório, como também de concentrados de Terras Raras. O RETOTER é gerado pela precipitação, com hidróxido de sódio, do material em solução na fase aquosa oriunda da extração por solventes (parcela desprezada na extração). O pH do rejeito é bastante básico (pH 11 a 12).

### III. PROJETO DAS NOVAS INSTALAÇÕES

Para solucionar não só os problemas crônicos de manutenção da unidade de produção, mas também racionalizar e otimizar os processos utilizados, uma nova instalação foi projetada e está sendo montada. O laboratório ocupará uma área de cerca de 240 m<sup>2</sup> de onde serão removidos os equipamentos existentes. Entre o laboratório e o restante do prédio será instalada uma divisória metálica com 6 m de altura, que isolará o laboratório mas permitirá a livre movimentação da ponte rolante. O vestiário será dividido em uma ala quente e uma ala fria, o piso será

monolítico (resina epoxi) e será refeita a rede de efluentes, em conformidade com as exigências da proteção radiológica.

Para evitar a geração de RETOTER, a etapa de purificação adicional por extração por solventes, seguinte ao processo descrito acima, será suprimida na nova configuração da unidade. Com a nova unidade, será utilizado um reator de dissolução cuja capacidade por batelada será aumentada para cerca de 100 kg. As lavagens serão realizadas em dois tanques de aço inoxidável com mil litros de capacidade cada. As condições de lavagem serão alteradas, com redução do número de lavagens, do tempo de decantação e, conseqüentemente, do tempo total de operação. O preenchimento, o esvaziamento e a agitação dos tanques terão intervenção mínima dos operadores. Um diagrama esquemático das principais operações do processo da nova unidade é mostrado na figura 2.

Paralelamente, um processo alternativo à extração por solventes, por meio de precipitação seletiva, vem sendo desenvolvido. Já foi demonstrado, inclusive em testes com quantidades significativas (bateladas de 25 kg), ser possível atingir purezas da ordem de  $99,5 \pm 0,2$  % (% em massa de ThO<sub>2</sub>) com o novo método.

### IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

A instalação do novo laboratório é imprescindível para a continuidade das operações de produção de nitrato de tório. Apesar do prazo de implantação ser relativamente longo, ou seja, de 150 a 180 dias, manter-se-á a produção, apesar das dificuldades. Estão sendo providenciadas manutenções localizadas, em caráter emergencial, de forma a permitir a continuidade da operação e do fornecimento até a entrada em operação da nova unidade.

Estão sendo introduzidas modificações no processo atual que permitirão obter o nitrato de tório com grau de pureza  $98,5 \pm 0,5$  % sem a etapa de extração por solventes. Há um ganho geral de eficiência, evitando-se a geração de RETOTER e a conseqüente perda de tório no resíduo (excluindo-se a água, o tório é o principal componente do resíduo). Com o processo de purificação por precipitação seletiva a pureza atingirá 99,5 % (% em massa de ThO<sub>2</sub>).

Com a implantação do novo laboratório, e com algum investimento no futuro, o RETOTER também poderá ser tratado, além de outros concentrados de Th, com recuperação do tório contido e a geração de um subproduto na forma de um concentrado de terras raras isento de tório.

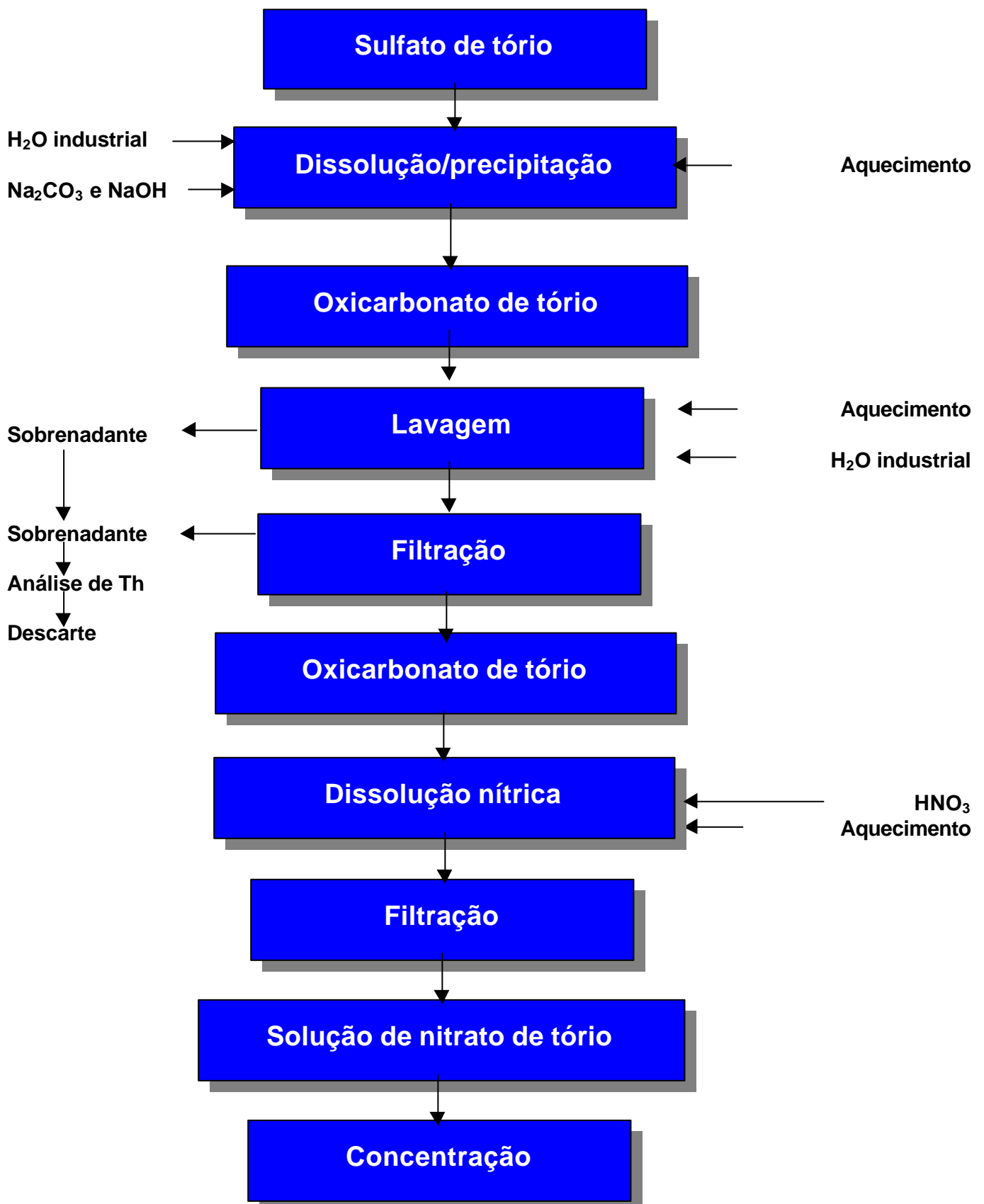


Figura 2: Principais Operações para Obtenção do Nitrato de Tório a Partir do seu Sulfato.

O faturamento futuro poderá ser mais elevado se existir um mecanismo de indexação do preço. Já foi constatada também a existência de uma demanda reprimida, pelas dificuldades vivenciadas pela instalação nos últimos anos, que poderá permitir, no futuro, uma expansão da produção e da entrada de recursos. Associado a um aumento de escala de produção (com novos clientes), haverá uma redução dos custos operacionais. O subproduto concentrado de terras raras, do tratamento do RETOTER, também poderá contribuir para o faturamento.

## REFERÊNCIAS

- [1] **"Thorium Based Fuel Options for the Generation of Electricity: Developments in the 1990s"**, IAEA-TECDOC-1155, Viena, Maio 2000.
- [2] Bril, K. J. e Krumoltz, P.: **"Produção de Óxido de Tório Nuclearmente Puro"**, Publicação IEA No. 115, Dez. 1965.
- [3] Ikuta, A. **"Tecnologia de Purificação de Concentrados de Tório e sua Transformação em Produtos de Pureza Nuclear. Estudo do Sistema Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-TBP-Varsol"**, Dissert. Mestrado - EPUSP, São Paulo, Junho 1976.
- [4] Martins, Elaine A. J. **"Reaproveitamento de Valores nos Efluentes Líquidos das Unidades-Piloto de Urânio e Tório"**, Dissert. Mestrado, IPEN-USP, São Paulo, 1990.

## ABSTRACT

The production and purification of some thorium compounds has been performed in the IPEN in the last 15 years. Some raw materials have been employed in this production, obtained from the monazite exploitation in industrial scale that it was performed in S. Paulo during the period 1948 until 1994. More than 160 t of high purity thorium nitrate were produced, purified by the solvent extraction process. The thorium nitrate has been supplied for the Brazilian portable gaslight industry to the production of Welsbach Mantle. Nowadays, a new facility is being designed and built. The main concern is the recovering of the production capacity, lost after some years of operation without suitable maintenance. This activity has an important strategic role, considering the huge Brazilian thorium resources and the renewed interest in thorium fuel cycle. This paper describes a brief historical background of thorium activities in the IPEN as well as their perspectives.