

PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DA “CONVERSÃO” DE URÂNIO NO IPEN

Alcídio Abrão
Paulo Miranda de Figueiredo Filho

Departamento de Engenharia Química e Ambiental
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP
Caixa Postal 11049
055422-970 São Paulo SP, Brasil

RESUMO

Faz-se neste trabalho uma descrição sucinta da evolução dos trabalhos desenvolvidos no IPEN que levaram ao domínio do ciclo do combustível, em especial o processo de conversão do urânio, culminando com o Projeto Conversão – PROCON, que produziu 34 toneladas de hexafluoreto de urânio transferidas ao Centro Tecnológico da Marinha – CTM/SP, para o enriquecimento isotópico.

Apresenta-se um resumo dos processos industriais mais utilizados para a produção de flúor elementar e de hexafluoreto de urânio.

Considera-se também a produção de nitrato de tório puro, via extração por solventes, em uso contínuo no IPEN, com vendas no País para uso em camisas incandescentes de lâmpada. A tecnologia de aproveitamento e purificação do tório por extração está dominada, podendo-se submetê-la ao projeto industrial quando necessário.

Finalmente apresenta-se um resumo dos procedimentos para o tratamento de soluções residuais e o reaproveitamento de rejeitos de urânio, tório, terras raras e reagentes usados nos ciclos do urânio e do tório, como nitratos e ácido nítrico.

Key Words: urânio, conversão, tório, purificação, flúor.

I. INTRODUÇÃO

A obtenção do combustível nuclear demanda muitas operações e processos, desde o tratamento do minério de urânio até se chegar a obter um material adequado para a fabricação de elementos combustíveis.

Partindo-se do minério que contém urânio preparam-se concentrados cuja concentração de urânio atinge 80%, sob forma de diuranato de sódio, de amônio ou de magnésio. Esse concentrado, conhecido como “yellow cake” é produzido comercialmente em 36 países. Nos últimos 50 anos tem havido um aumento na eficiência dos custos, na segurança ocupacional e ambiental e no número de opções técnicas disponíveis. As decisões de seguir este ou aquele método de lavra ou linha de processo de minério depende de fatores específicos do depósito. Este segmento da mineração é operado tanto pela iniciativa privada como por empresas dos governos de diversos países. Dos mineradores de urânio no mundo 43,1% são empresas governamentais e 56,9% são empresas privadas[1,2,3]. A literatura sobre o assunto é abundante sendo de domínio público.

A partir desta parte do ciclo as dificuldades para a obtenção do combustível nuclear aumenta exponencialmente, pois as tecnologias envolvem materiais

e técnicas cujo domínio é restrito a um número pequeno de empresas em um número menor de países.

Diferentemente dos processos de obtenção do “yellow cake”, nas décadas de 70 e 80 o conhecimento da tecnologia envolvida na conversão não estava disponível comercialmente e as informações sobre materiais, processos, procedimentos, equipamentos, custos e insumos também não estavam disponíveis. Além disso, eram interpostas dificuldades na importação de materiais e insumos necessários ao estudo e à construção de unidades pilotos ou semi-industriais, de modo que coube ao Instituto de Energia Atômica - IEA, sucedido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, desenvolver pesquisa básica e aplicada, tendo em conta as disponibilidades de materiais e a capacitação da indústria nacional.

ABRÃO [4] descreveu o desenvolvimento progressivo das várias atividades para a instalação do ciclo do urânio, desde o concentrado (*yellow cake*) até o hexafluoreto de urânio e, deste ao elemento combustível para o reator de pesquisas tipo piscina IEA R-1.

Os primeiros estudos em escala laboratorial para a purificação do urânio no IPEN (ex. IEA) iniciaram-se em 1959. O produto de partida era o diuranato de sódio(DUS), então produzido pelo processamento industrial da monazita na ORQUIMA, uma empresa privada posteriormente

estatizada e, em seqüência, transformada na empresa estatal NUCLEMON, hoje um departamento das Indústrias Nucleares do Brasil S.A.- INB.

O Projeto Conversão - PROCON- consolidou as pesquisas desenvolvidas pelas diversas equipes de Engenharia Química do IPEN ao longo de mais de vinte anos, tendo sido, no final de década de 80 e início da década de 90, o responsável pela produção nas usinas-piloto, do hexafluoreto de urânio a partir do “yellow cake”, compreendendo as operações de dissolução, de purificação, de produção de UO_3 , de redução e fluoretação para a obtenção do UF_4 , de produção eletrolítica de flúor elementar para a fluoração do UF_4 e obtenção do gás UF_6 , entregue ao Centro Tecnológico da Marinha - CTM para posterior enriquecimento de urânio.

Durante aquelas décadas de pesquisa o trabalho conjunto com a indústria nacional permitiu desenvolver equipamentos e materiais cuja tecnologia foi passada às indústrias participantes do esforço. O país ganhou experiência na tecnologia do ciclo e treinou mais de duas centenas de técnicos (engenheiros, químicos, físicos, tecnólogos, e outros) que hoje estão usando seu conhecimento tanto na área nuclear, como fora dela. O Brasil teve seu nome projetado, sendo reconhecido internacionalmente com nível de qualidade nuclear.

Os acidentes nucleares de Three Mile Island e de Chernobyl determinaram uma mudança no ritmo de construções de centrais nucleares, modificando as curvas de tendências de preços dos produtos de urânio, levando a um desaquecimento da produção e à formação de estoques. Esta tendência, delineada já em meados da década de 80, foi exponencializada com a desagregação do Bloco Comunista, que, além de colocar no mercado produtos não contabilizados nas expectativas anteriores, ajudou a reprimir a demanda já deprimida pelo fim da Guerra Fria, estabelecendo uma conjuntura de mercado nunca prevista em quaisquer dos cenários que serviam de base às projeções e à política. Deste modo, as empresas tiveram de se adaptar à nova conjuntura procurando manter seus mercados e diversificar as aplicações tecnológicas embutidas.

Foram intensificadas as gestões para salvaguardas das atividades nucleares aumentando a precisão das auditorias e da contabilidade do material nuclear, facilitando o comércio de materiais anteriormente restritos. Na conjuntura atual há uma disponibilidade para compra de UF_6 , seja natural, seja enriquecido, inimaginável dez anos atrás.

II. PROCESSOS INDUSTRIAIS MAIS UTILIZADOS PARA A FABRICAÇÃO DE UF_6

A análise dos processos utilizados por alguns dos principais operadores mundiais nas décadas de 70 e 80 [1,2], incluiu as empresas Allied Chemical Corp (USA), Kerr McGee Corp (USA), British Nuclear Fuels Ltd. (Grã-Bretanha) e Comurhex (França).

O processo utilizado pela Allied parte de um concentrado mais puro do que o utilizado pelos outros. O

concentrado é pelotizado, calcinado, reduzido, fluoretado, fluorado em reatores contínuos de leito fluidizado e purificado por destilação fracionada. A purificação é realizada no final do processo. A eficiência da conversão é de 92%.

O processo da Kerr-Mcgee começa pela purificação do concentrado com solventes. A seguir, faz a concentração do nitrato puro diluído até o hexahidrato. As próximas etapas incluem: a desnitração, que é feita em quatro fornos horizontais contínuos; a redução em reator de leito fluidizado de dois estágios; a fluoretação em dois reatores de leito fluidizado agitado mecanicamente; e a fluoração em um reator tipo torre. A capacidade nominal instalada era de 9000 toneladas métricas de urânio por ano.

A British Nuclear Fuels purifica o concentrado com solventes, concentra o nitrato puro diluído até hexahidrato, fazendo a desnitração em reator de leito fluidizado. A seguir passa pelas etapas de hidratação (para aumentar a reatividade em rosca dosadora). A redução e a fluoretação são executadas em fornos rotativos e a fluoração em leito fluidizado com leito de fluoreto de cálcio.

A Comurhex e a Eldorado começam pela purificação do concentrado com solventes. O nitrato diluído puro obtido é concentrado via precipitação do diuranato, seguindo-se a secagem e calcinação em fornos de esteira, redução e fluoretação em reator de leito móvel contínuo e a fluoração em reator de chama. As reações no reator de leito móvel são exotérmicas e os reatores industriais são sujeitos a instabilidade térmica, por isso a França espera, ainda na década de 90 reconstruir seus reatores de fluoração, sendo uma das alternativas a rota com forno rotativo. A Eldorado, do Canadá faz também a fluoretação via úmida. Recentemente a Allied-Signal e a Sequoya Fuel constituíram a “joint venture” chamada CoverDyn, com capacidade de processar 14000 toneladas de urânio por ano, que adota a conversão direta do concentrado de urânio para o UF_6 , seguida da purificação por destilação fracionada do UF_6 , o que possibilita a obtenção do UF_6 puro, sem a presença de voláteis como o HF.

O processo adotado pelo Projeto Conversão do IPEN é similar ao da Comurhex. O concentrado é inicialmente purificado por extração com solventes. O nitrato diluído puro assim obtido é concentrado por precipitação do diuranato. A seguir a secagem e calcinação é feita em um único e curto forno de esteira. O UO_3 é, então reduzido e fluoretado em reator de leito móvel contínuo em L. A fluoração do UF_4 com flúor elementar se dá em reator de chama. Foram também estudadas no IPEN rotas alternativas.

III. A PRODUÇÃO DE FLÚOR

A produção do flúor elementar é uma etapa comum a todos os processadores. O flúor é produzido por eletrólise do eletrólito fundido $KF.2HF$, numa temperatura de $85^\circ C$ a $95^\circ C$, numa célula eletrolítica, geralmente construída com monel usando ânodo de carbono amorfo e cátodo de aço carbono. O insumo básico é o fluoreto de hidrogênio anidro.

As principais instalações industriais nos Estados Unidos são da Air Products and Chemical Corp e da Kerr-McGee. A produção das plantas de Oak Ridge, Paducah e Portsmouth não é comercializada. No Canadá é a Eldorado Nuclear Fuels. As principais plantas comerciais para envasamento do flúor na Europa são: British Nuclear Fuels, Imperial Smelting Corp, na Inglaterra; Ugine-Khulman, na França; Montecatini-Edison, na Itália; e Kalie-Chemie, na Alemanha. No Japão a comercialização é feita pela Asahi Glass Co. Ltd. [2].

A Dissertação de Mestrado de SILVA [5], no IPEN, focalizando o comportamento do carbono amorfo usado para ânodo na célula de flúor fabricado pela indústria nacional em comparação com o importado, aborda também, de uma maneira completa, o desenvolvimento da célula de flúor elementar no IPEN, levantando problemas tecnológicos a serem pesquisados e resolvidos

A planta demonstração de produção de flúor no IPEN, com capacidade de produção de 3 kg de flúor por hora, contou com duas células eletrolíticas com capacidade nominal para 6000A (até hoje não foi operada a 6000A), uma unidade de preparação do eletrólito, um sistema de aquecimento/arrefecimento, um sistema de alimentação de HF e uma unidade de alimentação de energia elétrica. Presentemente para serem utilizadas carecem de investimento em manutenção e reposição de peças, bem como partes de uma das células.

IV. SOLUÇÕES E SÓLIDOS RESIDUÁRIOS NAS UNIDADES-PILOTO DO IPEN

O IPEN/CNEN/SP, trabalhando desde os anos 60 no ciclo do urânio [6] e mais tarde no ciclo do tório [7], estabeleceu uma tecnologia própria para estes dois elementos. Por muitos anos o material de partida, o “concentrado” de urânio e tório, era proveniente da industrialização das areias monazíticas brasileiras. Somente nos últimos anos passou o IPEN a usar o “yellow cake” produzido nas instalações de Poços de Caldas, MG. O “yellow cake” proveniente da monazita era um diuranato de sódio (DUS) e foi todo transformado nas unidades de purificação de urânio no IPEN. O “concentrado” de urânio recebido do complexo industrial de Poços de Caldas é um diuranato de amônio (DUA).

Os “concentrados” de tório são todos provenientes da monazita. A unidade de purificação de tório no IPEN operou usando um produto denominado OCTO (oxicarbonato de tório), cuja análise química está na Tabela 1 e mais recentemente passou a trabalhar com o sulfato de tório cristalizado. Fizeram-se também experimentos usando-se um produto bruto de tório denominado “Torta II”.

Para os dois elementos os trabalhos de purificação iniciam-se com a dissolução do “concentrado” com ácido nítrico para a obtenção dos correspondentes nitratos. A dissolução nítrica é feita a quente, seguida de digestão para a insolubilização de sílica, passando então por uma filtração. Para o urânio usa-se um agente sólido coadjuvante de filtração (celite), resultando um produto sólido

denominado internamente de “torta silicosa”. Esta é lavada para a remoção da quase totalidade do urânio, ficando um teor muito baixo em U. Esta torta está acondicionada em tambores e estocada. Não oferece qualquer risco ao meio ambiente e ao homem.

TABELA 1. Composição Química do Oxicarbonato de Tório(OCTO)

Componente	Teor (%)
ThO ₂	50-85
R ₂ O ₃ *	0,4 a 2
TiO ₂	0,08 a 0,12
SiO ₂	0,04 a 0,08
Fe ₂ O ₃	0,02 a 0,03
P ₂ O ₅	Até 0,06
SO ₄ ²⁻	Até 0,21
U	0,0005 a 0,002

* Óxidos Totais de Terras Raras

A purificação do nitrato de urânio(VI) e do nitrato de tório é feita pela tecnologia de extração por solventes usando-se fosfato de tri-n-butila (TBP) diluído em varsol. Nos dois casos usam-se colunas pulsadas [7,8]. Tanto na purificação do nitrato de urânio como na do nitrato de tório resulta, da coluna de extração, uma solução aquosa contendo as impurezas não extraídas e algum urânio e tório residuais. Estas soluções são conhecidas como refugado (“raffinate”) e contém, além das impurezas que acompanhavam o urânio e o tório, também nitratos e ácido nítrico livre. Estes refugados apresentam ainda uma leve radioatividade devido à presença de alguns descendentes das famílias naturais do tório e do urânio.

Na tecnologia de purificação do urânio, para a obtenção do produto nuclearmente puro, um dos produtos intermediários é o diuranato de amônio (DUA), de elevada pureza química, obtido pelo tratamento da solução de nitrato de urânio com amônia (NH₃). A separação do DUA após a precipitação é feita por filtração. O filtrado constitui uma solução de nitrato de amônio contendo apenas traços de urânio (2 a 20 mg/L) e muito fracamente radioativo.

As principais operações na unidade de demonstração de concentrado de urânio até o grau de pureza nuclear iniciam-se com o recebimento do “yellow cake” e terminam com a produção do trióxido de urânio. As principais operações são:

- 1) recebimento, pesagem, amostragem e análise do concentrado
- 2) dissolução e digestão a quente do concentrado com ácido nítrico
- 3) filtração e acerto da concentração de urânio e da acidez do nitrato de urânio
- 4) purificação por extração com TBP-varsol em colunas pulsadas
- 5) precipitação do urânio como diuranato de amônio (DUA)
- 6) filtração e secagem do DUA, seguida de calcinação a UO₃

Deste modo, na primeira fase do ciclo do combustível do urânio, da purificação do concentrado até a produção do UO₃, resultam três produtos residuários:

O primeiro é sólido e constituído pela torta silicosa gerada durante a digestão ácida do concentrado. Este resíduo contém principalmente silício na forma de SiO₂ desidratado, junto com o celite adicionado e outros elementos em menores teores. Esta torta eficientemente lavada com ácido nítrico e depois com água, para a eliminação do urânio e do ácido nítrico, não constitui problema, sendo seu teor de urânio muito baixo (<0.01%). Seu nível de radioatividade também é baixo, sendo a principal contribuição o tório- 234 (24,1 d de meia vida), o primeiro descendente do urânio-238.

TABELA 2. Torta Silicosa da Filtração do Nitrato de Urânio Determinação Espectrográfica

Elemento(%)	Torta E	Torta G
U	0,66	<0,01
Cr	<0,01	<0,01
Ca	0,20	0,015
Ti	<0,067	0,41
Th	0,21	<0,01
Fe	0,67	0,19
Ni	0,015	<0,01
Zr	0,59	0,35
Mn	0,016	0,036
Cu	0,028	0,020

O refugado de urânio é o segundo produto residuário, considerado o mais sério no ciclo do urânio, quer do ponto de vista econômico, quer ambiental, é a solução aquosa após a extração do urânio na primeira coluna pulsada. Este residuário contém algum urânio, todas as impurezas originalmente contidas no concentrado de urânio, entre elas ferro, sódio, amônio, terras raras e tório, cloreto, sulfato, fosfato e algum silício. A maior parte do urânio nesta solução residuária origina-se no início da operação da coluna de extração, quando o sistema de extração ainda não atingiu o equilíbrio e também no momento em que se interrompe a operação de extração. Este refugado contém também todos os descendentes da família natural do urânio que não foram separados durante a produção do “yellow cake” ou que se regeneraram parcialmente, especialmente o primeiro descendente do urânio-238, isto é, o tório-234.

O terceiro produto residuário é líquido e se constitui no filtrado do diuranato de amônio. Este filtrado contém principalmente nitrato de amônio e é levemente alcalino. A sua concentração de urânio varia de 2 a 20 mg/L. Nele não se encontram outros descendentes do urânio, pois ficaram no refugado da coluna de extração. A preocupação maior é o rádio-226, não detectado no filtrado do DUA, o que significa segurança na hipótese de seu uso como fertilizante.

Refugado do Tório.

Como mencionado anteriormente a unidade de purificação de tório opera com o mesmo princípio da unidade de purificação do urânio, isto é, sistema Th(NO₃)₄/HNO₃/TBP-varsol. Usa-se também nesta unidade a tecnologia de extração com colunas pulsadas, mas do tipo “coluna composta “[7] para as operações de extração e lavagem. O refugado da coluna de extração contém principalmente nitrato de sódio e ácido nítrico em excesso, nitrato de tório não extraído e, principalmente, as terras raras que acompanhavam o tório. Este refugado é trabalhado posteriormente para o reaproveitamento do tório e das terras raras. Para isto ele deve ser condicionado para ser submetido a nova extração com TBP-varsol. Uma opção é o tratamento do refugado com hidróxido de sódio para a precipitação dos hidróxidos de tório, terras raras, ferro e outras impurezas precipitáveis como hidróxidos. Segue-se a redissolução com ácido nítrico e reacerto das condições para a nova extração.

Reaproveitamento Atual de Urânio, Tório e Terras Raras Residuários.

Até agora, nas unidades de purificação de urânio e tório, o reaproveitamento destes elementos e mais as terras raras tem sido feito pela simples neutralização com hidróxido de sódio e precipitação dos correspondentes hidróxidos. Estes são armazenados para futuro tratamento químico. Os hidróxidos são filtrados e o nitrato de sódio correspondente é depositado comumente, o que significa uma perda do ácido nítrico e dos nitratos. Esta situação será completamente revertida usando-se o fluxograma já estudado no IPEN para o aproveitamento do ácido nítrico, do urânio, do tório e das terras raras.

Reaproveitamento Total de Ácido Nítrico, Urânio, Tório e Terras Raras.

Fizeram-se os estudos, em escala laboratorial, para o reaproveitamento praticamente completo de ácido nítrico, urânio, tório e terras raras [9].A fase inicial deste reaproveitamento consiste na destilação do ácido nítrico livre, o qual é reciclado. Para a completa transformação dos nitratos faz-se a adição de ácido sulfúrico e em seguida destila-se. Recuperam-se, assim, o ácido nítrico livre e os nitratos, os quais são liberados na destilação com o auxílio do ácido sulfúrico.

Para o estudo, usando-se o refugado da usina de purificação do urânio, empregou-se solução residuária da coluna de extração do urânio (Tabela 4), resultante da extração de uma solução de alimentação cuja composição está na Tabela 3 [9].

TABELA 3. Composição da Solução de Alimentação da Coluna de Extração de Urânio

Nitrato de urânio (U g/L)	270 a 286
HNO ₃ livre (M)	0,7 a 1,5
Nitrato total (NO ₃ ⁻ , M)	4,7 a 5,0
Densidade (g/cm ³)	1,470 a 1,480

TABELA 4. Composição da Solução Residuária (Refugado) de Urânio

Nitrato de uranilo (U g/L)	0,04 a 2,00
NO ₃ livre (M)	0,60 a 1,40
Nitrato total (NO ₃ ⁻ , M)	3,0 a 3,5
Densidade (g/cm ³)	1,105 a 1,110

Propuseram-se três modelos de destilação [9], sendo o terceiro considerado o mais conveniente. Segundo este modelo faz-se a destilação inicialmente sem adição de ácido sulfúrico, obtendo-se um destilado de maior volume e concentração muito baixa em HNO₃, o qual poderá ser reciclado. Em seguida faz-se a adição do ácido sulfúrico e destila-se praticamente a totalidade do HNO₃. O resíduo é constituído por sulfatos de uranilo, de sódio ou amônio e outras impurezas, contendo também algum ácido sulfúrico livre. Este resíduo sulfúrico é removido com o mínimo de água e reciclado para a usina de obtenção do “yellow cake”, sendo usado para lixiviar o minério. Na tabela 5[9] encontram-se os dados referentes ao modelo “C” de destilação.

TABELA 5. Modelo “C” para destilação de HNO₃ em Refugado de Urânio

Fração	Vol.(mL)	Temp.(°C)	Tempo (min)	HNO ₃ recup. (M)
1	385	120	70	0,17
2	118	120	125-140	11,87

500 mL refugado

50 mL H₂SO₄ adicionados após a primeira fração

HNO₃ total recuperado: 2,94 mols/L refugado

Resíduo sulfúrico isento de nitrato

Massa residual de sulfatos: 138 g, removida com 70 mL de água, dando volume final de 100 mL, dos quais 50 mL sólidos e 50 mL solução. Nesta há 3 g U/L, correspondendo a 0,30 g U/L de refugado

V. CONCLUSÕES

O Brasil, na década de 80 dominou a tecnologia do ciclo do combustível. No que diz respeito à conversão, produziu 34.766,80 kg de UF₆.

A análise da evolução dos processos de UF₆, usados pelas grandes produtoras, mostra que os processos usados para a obtenção do hexafluoreto de urânio são hoje mais influenciados pela lei de mercado do que o eram há vinte anos atrás, o que fez com que as pesquisas se desenvolvessem em busca da competitividade, de tal modo que as linhas de produção procuraram diminuir ao máximo o número de etapas do processo.

O panorama da conversão no Brasil deixa claro que existe um espaço a ser ocupado. O desenvolvimento do conhecimento se fez gradativamente, com a formação de

recursos humanos e desenvolvimento de materiais e equipamentos e o acompanhamento *pari passu* dos progressos do conhecimento e dos avanços tecnológicos que permanecem ocorrendo em qualquer campo tecnológico. A não retomada das pesquisas em escala semi-industrial coloca o Brasil em posição de desvantagem. É fundamental que continue a formação de recursos humanos, bem como as pesquisas e que os progressos tecnológicos sejam repassados às indústrias de modo a não haver perigo de solução de continuidade no abastecimento do combustível.

Se, por um lado, a franca disponibilidade do UF₆ no mercado hoje não permite que se incentive a produção a custos não competitivos, por outro lado incentiva que se desenvolvam pesquisas em tecnologias que barateiem o custo da produção. Por exemplo: tendo em vista os projetos existentes no IPEN na rota do leito fluidizado, pode-se pensar, a curto prazo, na continuidade das pesquisas nesta linha, procurando soluções para os problemas já identificados

A longo prazo pode-se encetar estudos em linhas de processos que não foram perseguidas no IPEN nas décadas precedentes devido à total concentração de esforços na produção do UF₆, naquela época. Assim, por exemplo, a purificação por destilação fracionada no final do processo é uma tecnologia que não dominamos, mas que leva a uma diminuição do número de etapas do processo e tem possibilitado a implantação do complexo industrial na boca da mina, baixando o custo a níveis muito competitivos. Dever-se-á enviar para o exterior dois pesquisadores que possam adquirir *know how* e, ao voltarem, nuclear um grupo de pesquisa nesta linha.

No Brasil está decidido que a produção de “yellow cake” para suprir a demanda das três usinas de Angra nos próximos 15 anos virá do minério de Lagoa Real. É fundamental que se desenvolvam pesquisas a partir da matéria prima nacional. As condições do minério, a localização geográfica, a disponibilidade de energia para a redução eletrolítica, a garantia de mercado e a inexistência de pressões de produção durante a fase de pesquisa são condicionantes favoráveis para que se pratiquem tecnologias que nas décadas precedentes não tiveram condições de serem analisadas. A busca da simplificação do processo indicou tendências a se fazer o tratamento na boca da mina (inclusive até a reconversão) de modo a diminuir o transporte e a incentivar e facilitar a reciclagem. Este procedimento, além de mais barato, é ecologicamente mais correto.

É de interesse prosseguir os experimentos visando obter UF₄ via aquosa, com densidade e consistência menos gelatinosa do que a já obtida na Unidade Piloto UF₄ v.a., bem como a pesquisa de especificações de meios filtrantes compatíveis com a acidez da suspensão e usada em escala industrial. O custo elevado de HNO₃, do HF anidro e das etapas que requerem alta temperatura e consumo elevado de energia, reviveu o interesse da indústria pelo método úmido e de redução eletrolítica mais direto para obtenção de UF₄. Este método, dito direto, tem também potencial para aplicação na etapa de reconversão após reprocessamento do elemento combustível irradiado.

A definição das condições que levam à alta solubilidade do urânio no sistema fluoreto-sulfato, permite visualizar um método econômico e eficiente para obtenção do UF₄ via aquosa.

No que diz respeito às soluções residuárias conclui-se que o principal refugado é o das colunas de extração, tanto para o urânio como para o tório. Após tratamento com ácido sulfúrico para a destilação do ácido nítrico, o resíduo do urânio, agora na forma de sulfato, poderá retornar à lixiviação do minério de urânio. Esta recomendação ainda não está em prática, mas deverá ser a resolução adotada, com a qual não haverá resíduo a ser depositado.

O IPEN trabalhou intensamente em escala laboratorial para desenvolver o processo químico aqui apresentado e destinado à deposição dos produtos residuários da primeira parte do ciclo do combustível de urânio. Demonstrou-se, em escala laboratorial, que a recuperação do ácido nítrico na principal solução residuária, originada na coluna de extração do urânio por solventes, poderá ter todo o seu conteúdo em nitratos e ácido nítrico reaproveitado após destilação com o auxílio de ácido sulfúrico. Conseguiu-se obter ácido nítrico de concentração entre 10 e 11,7M, o qual pode ser usado diretamente na dissolução do “yellow cake”. Idealmente esta tecnologia deverá ser aplicada à unidade piloto e depois transferida para a usina industrial. Pretende-se mesmo a transferência desta tecnologia para além da área nuclear, resolvendo problemas de poluição e remediação do meio ambiente.

O segundo produto residuário líquido resultante da purificação do urânio é o filtrado do diuranato de amônio, o qual não apresenta maiores dificuldades. Seu nível de radioatividade é muito baixo e a concentração de urânio também, mantendo-se no intervalo de 2 a 20 mg U/L. Isto permite a hipótese de seu uso como fertilizante. Neste resíduo a preocupação maior seria a presença do rádio-226 (1600 anos de meia vida), mas este radionuclídeo está praticamente ausente, tendo sido removido durante o tratamento da lixívia sulfúrica para a obtenção do concentrado na forma de diuranato de amônio, ou seja, o rádio é confinado na própria usina de produção do concentrado. No filtrado do DUA nuclearmente puro a atividade específica é < 1 pCi/L. Este valor permite o uso deste resíduo com toda segurança.

Referências

- [1] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - Advances in uranium refining and conversion. – IAEA-TECDOC-420, IAEA, Viena, 1987.
- [2] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA Yearbook 1996 – IAEA – ISBN 92, Áustria, 1996.
- [3] OECD/NEA-IAEA—Uranium 1995 – Resources, Production and Demand. – OECD, Paris, 1995.
- [4] ABRÃO, A. - O ciclo do urânio no IPEN .- IPEN-pub.398, São Paulo, (Setembro 1994)
- [5] SILVA. F. P. - Estudo do desempenho comparativo em ânodos de carbono amorfo, operando em células de geração

de flúor elementar de média temperatura .- Dissertação de Mestrado IPEN, 1996.

[6] LIMA, F.W. e A.Abrão – Produção de Compostos de Urânio Atomicamente Puros no IEA. IEA, S.Paulo, 1961. Publicação IEA-42.

[7] IKUTA, A – “Tecnologia de Purificação de Concentrados de Tório e Sua Transformação em Produtos de Pureza Nuclear. Estudo do Sistema Th(NO₃)₄-HNO₃-NaNO₃-TBP-Varsol”. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP, S.Paulo, Junho 1976.

[8] FRANÇA Jr., J.M. “Usina Piloto de Purificação de Urânio pelo Processo de Colunas Pulsadas em Operação no Instituto de Energia Atômica”- Publicação IEA 277, Out.1972.

[9] JARDIM, E. A; e ABRÃO, A. “Reaproveitamento de Valores nos Efluentes Líquidos das Unidades-Piloto de Urânio e Tório”. Anais do II Congresso Geral de Energia Nuclear, CGEN, vol.2, p.299-307, Abril 1988.

ABSTRACT

This paper consists of a concise description of the evolution of works developed at IPEN which led to the domain of the nuclear fuel cycle, specially referent to the uranium conversion process, culminating on the Projeto Conversão – PROCON, that produced 34 tons of uranium hexafluoride transferred to the Centro Tecnológico da Marinha – CTM-SP for isotopic enrichment. It is presented a resume of the more utilized industrial processes for production of elementary fluor and of uranium hexafluoride.

It is also considered the production of pure thorium nitrate, via solvent extraction, a routine at IPEN's plant, commercialized to gas mantle industries in Brazil. The recovery and extraction technologies of purification of thorium is fully dominated, ready to be submitted to an industrial project when necessary.

Finally, it is presented a summary of the procedures to the residuary solutions treatment and recovery of uranium, thorium and rare-earths from wastes as well as reagents used on uranium and thorium cycles, as nitrates and nitric acid.