

# DISTRIBUIÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS NOS PRODUTOS DA FABRICAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO COM ROCHA FOSFÁTICA DE ITATAIA - CEARÁ

Henrique T. Fukuma\*\*\*, Elisabete A. De Nadai Fernandes\*\*, Antonio L. Quinelato\*

\*Laboratório de Poços de Caldas, CNEN  
Caixa Postal 913  
CEP 37701-970, Poços de Caldas, MG, Brasil

\*\*Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA - USP  
Caixa Postal 96  
CEP 13400-970, Piracicaba, SP, Brasil

## RESUMO

A rocha fosfática com alto teor de urânio da Jazida de Itataia, Ceará, foi processada numa planta piloto, utilizando a rota via úmida no sistema dihidrato, para a fabricação de ácido fosfórico. O urânio contido no ácido fosfórico foi recuperado pela técnica de extração líquido-líquido, com a mistura extratante DEHPA (ácido dietil hexil fosfórico) e TOPO (óxido de trioctil fosfina). O urânio separado do ácido fosfórico foi precipitado como diuranato de amônio. Avaliou-se a distribuição dos radionuclídeos de meia-vida longa das séries de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$  nos produtos e rejeitos gerados do processamento da rocha. Considerando as atividades iniciais na rocha fosfática 99,3 % de  $^{226}\text{Ra}$ , 99,6 % de  $^{228}\text{Ra}$  e 98,6 % de  $^{210}\text{Pb}$  foram encontrados no fosfogesso, enquanto que 93,8 % dos isótopos de tório ( $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{232}\text{Th}$ ) predominaram no ácido fosfórico, após a extração do urânio.

Keywords: phosphate rock, natural radionuclides, uranium, thorium, phosphoric acid.

## I. INTRODUÇÃO

Os materiais fosfatados têm sido utilizados como fertilizantes antes mesmo da descoberta e do isolamento do fósforo pelo alquimista alemão Brandt, em 1669. Já em 200 a.C., os cartagineses usavam o excremento de aves para elevar o rendimento das colheitas. Em 1842, John B. Lawes patenteou, na Inglaterra, o tratamento de cinzas de ossos pelo ácido sulfúrico, fato que marcou o início de uma grande indústria de fosfatos, que se tornou a base para a fabricação de fertilizantes [1].

Os fertilizantes vêm sendo um componente essencial na comunidade agrícola mundial e são produzidos para recompor o solo em nutrientes consumidos pelas plantações. O uso de fertilizantes em solos de capacidade nutritiva limitada permitiu o aumento da produtividade agrícola e, portanto, o suprimento alimentar para a crescente população mundial.

O desenvolvimento tecnológico de processos nacionais para produção de concentrado fosfático permitiu ao Brasil tornar-se um grande fabricante de fertilizantes fosfatados, que eram até então adquiridos no mercado

externo. A importância da independência tecnológica pode ser atribuída ao fato de 80 % da área cultivada no país apresentar deficiência de fósforo e das formulações nacionais continuarem privilegiando este nutriente [2].

A reserva brasileira de fósforo é aproximadamente 400 milhões de toneladas de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , representando 1% da reserva mundial. As maiores reservas são do Marrocos que contribui com 55,6 % e EUA com 17,6 % [2].

Muitas rochas fosfáticas utilizadas para produção de fertilizantes fosfatados contêm apreciáveis quantidades de urânio e tório [3, 4]. As rochas fosfáticas processadas nos EUA apresentam de 8 a 399  $\mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{U}_3\text{O}_8$  e de 2 a 19  $\mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{ThO}_2$ . As maiores concentrações reportadas são das rochas fosfáticas originárias da Carolina do sul e as menores do Tennessee [5]. A rocha minerada na Flórida contém cerca de 150  $\mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{U}_3\text{O}_8$  [6]. A mineração e processamento da rocha fosfática distribuem o urânio, o tório e seus filhos entre produtos, subprodutos e rejeitos gerados. A dispersão destes materiais no meio ambiente poderá aumentar a taxa de exposição para o público devido aos radionuclídeos de ocorrência natural. Entretanto, na produção de fertilizantes, a rocha fosfática é usualmente

convertida para ácido fosfórico mediante reação com ácido sulfúrico e, em seguida, misturada com amônia, barrilha ou óxido de cálcio. Neste processo, o equilíbrio secular dos radionuclídeos da rocha fosfática não é mantido. No ácido fosfórico, bem como nos fertilizantes resultantes, ficam contidos os isótopos de urânio, observando-se ainda um empobrecimento em  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  [7,8,9]. Por outro lado, quando a rocha fosfática contém alto teor de urânio, este é recuperado como subproduto do ácido fosfórico produzido, geralmente utilizando-se extração por solvente. Portanto, os fertilizantes obtidos deste ácido apresentarão baixo teor de urânio, mas os filhos do urânio, bem como o tório e seus produtos de decaimento, podem permanecer no ácido fosfórico a partir do qual o urânio foi extraído.

A rocha fosfática comercial da Jazida de Itataia, localizada no município de Santa Quitéria, Estado do Ceará, contém alto teor de urânio, cerca de  $1800 \mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{U}_3\text{O}_8$  e  $140 \mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{ThO}_2$ . A concentração de urânio nesta rocha fosfática é cerca de 12 vezes maior que o da Flórida e 10 vezes maior que dos produzidos nas principais minas nacionais. A Jazida de Itataia possui reserva total de 13,8 milhões de toneladas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 142,5 mil toneladas de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , que representam 3,5 % e 46 % das reservas brasileiras de fósforo e de urânio, respectivamente. Esta jazida é a maior reserva brasileira de urânio [10,11]. Na década de 80, as Empresas Nucleares Brasileiras S.A. - NUCLEBRAS (hoje Indústrias Nucleares do Brasil) desenvolveram o processo de recuperação de urânio do ácido fosfórico produzido com a rocha fosfática de Itataia, por extração com solventes. Em 1989, foi realizada uma operação piloto, que demonstrou a viabilidade técnica de recuperação do fósforo e do urânio. A rota utilizada foi a via úmida no processo dihidrato para a fabricação de ácido fosfórico e o urânio contido no ácido fosfórico foi recuperado pela técnica de extração líquido-líquido, com a mistura extratante DEHPA (ácido dietil hexil fosfórico) e TOPO (óxido de trioctil fosfina). Nesta planta piloto foram obtidos os dados para a engenharia conceitual do processo [12], os quais determinaram um projeto da planta em escala comercial, com capacidade de 150 000 t  $\text{P}_2\text{O}_5$ /ano e 1000 t  $\text{U}_3\text{O}_8$ /ano [13].

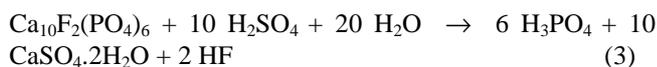
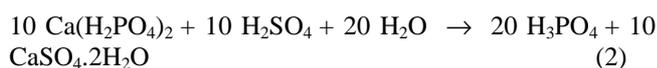
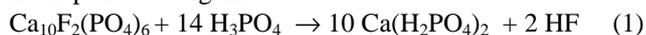
O objetivo do presente trabalho foi avaliar a distribuição dos radionuclídeos de meia-vida longa das séries naturais do urânio ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ) e do tório ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ) nos produtos e rejeitos gerados no processamento hidrometalúrgico da rocha fosfática de Itataia-CE, para obtenção de ácido fosfórico e concentrado de urânio. A simulação do processo se deu numa unidade piloto, utilizando-se as condições operacionais estabelecidas para o processamento da rocha fosfática do projeto Itataia.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Caracterização da rocha fosfática. A rocha fosfática da jazida de Itataia de origem metasedimentar, denominada colofanito, contendo alto teor de urânio, após ser

cominuída, foi submetida à análise química e radiométrica. Os resultados encontram-se reportados nas Tabelas 1 e 2.

Produção e pré-tratamento do ácido fosfórico. O ácido fosfórico foi produzido por via úmida utilizando o processo dihidrato [14,15]. A rocha fosfática foi submetida à reação com ácido sulfúrico (73 %) no reator de lixiviação monocuba, em operação contínua com tempo de residência de 5 h. A temperatura da reação foi controlada automaticamente entre 75 – 80 °C, mediante circulação de água quente na camisa do reator. A polpa produzida constituiu-se da mistura de ácido fosfórico e sulfato de cálcio dihidratado (fosfogesso). As concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  no ácido fosfórico foram controladas para garantir a efetividade do processo dihidrato. A concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  foi mantida entre 25 a 35 g  $\text{L}^{-1}$ , pelo controle do fluxo de alimentação de ácido sulfúrico. A concentração de  $\text{P}_2\text{O}_5$  foi mantida entre 27 a 30 % pelo controle do retorno de parte do ácido fosfórico produzido, o qual foi separado do fosfogesso num filtro a vácuo. A reação de lixiviação da fluorapatita é a seguinte:



O processo dihidrato pode ser representado pela reação de duas etapas. Na primeira, ocorre a dissolução da rocha fosfática pelo ácido fosfórico para formar o fosfato monocálcico e, na segunda, o ácido sulfúrico reage com o fosfato monocálcico para produzir o ácido fosfórico e o sulfato de cálcio dihidratado. As equações 1 e 2 representam as reações das duas etapas e a 3, a reação global. Estas duas etapas usualmente ocorrem simultaneamente num reator monocuba.

O ácido fosfórico filtrado contém matéria orgânica (humos) saturada em sulfato de cálcio (gesso). Para minimizar problemas de separação de fases e formação de sólidos (crude) durante a recuperação de urânio por extração por solventes, a maior parte dos sólidos e do humos foi removida na etapa de pré-tratamento do ácido fosfórico. Inicialmente, o ácido foi processado num clarificador para decantação da maioria dos sólidos, usando um tempo de residência de 24 h. A polpa decantada na parte inferior do clarificador foi reciclada para a etapa de filtração. O ácido fosfórico clarificado alimentou três colunas de carvão ativado para remoção da maior parte da matéria húmica. O ácido foi então oxidado com peróxido de hidrogênio para converter espécies remanescentes de  $\text{U}^{4+}$  para  $\text{U}^{6+}$ , devido ao extratante DEHPA/TOPO ser seletivo para a espécie no seu estado maior de oxidação. Na Figura 1 é apresentado o fluxograma de processo da rocha fosfática de Itataia.

Recuperação do urânio. O urânio foi recuperado do ácido fosfórico por extração com solventes, utilizando-se células

do tipo misturador-decantador. O solvente orgânico consistiu de mistura de DEHPA, TOPO e diluente alifático (querosene). Após a extração, o ácido fosfórico empobrecido de urânio (refinado) foi enviado para a etapa de pós-tratamento para remoção da fase orgânica entranhada. O tratamento consiste de operação de decantação e de flotação em coluna utilizando ar. O solvente orgânico carregado foi contactado com ácido fosfórico, contendo baixa concentração de ferro, para remoção do ferro coextraído e, em seguida, contactado com água para remoção do ácido fosfórico arrastado. O urânio foi reextraído com solução de carbonato de amônio. O pH foi controlado em 8,5 para evitar a precipitação de urânio no interior das células de reextração. O refinado orgânico foi regenerado com solução de ácido sulfúrico antes de reciclar para a etapa de extração de urânio. A regeneração é necessária devido à neutralização do DEHPA na etapa de reextração.

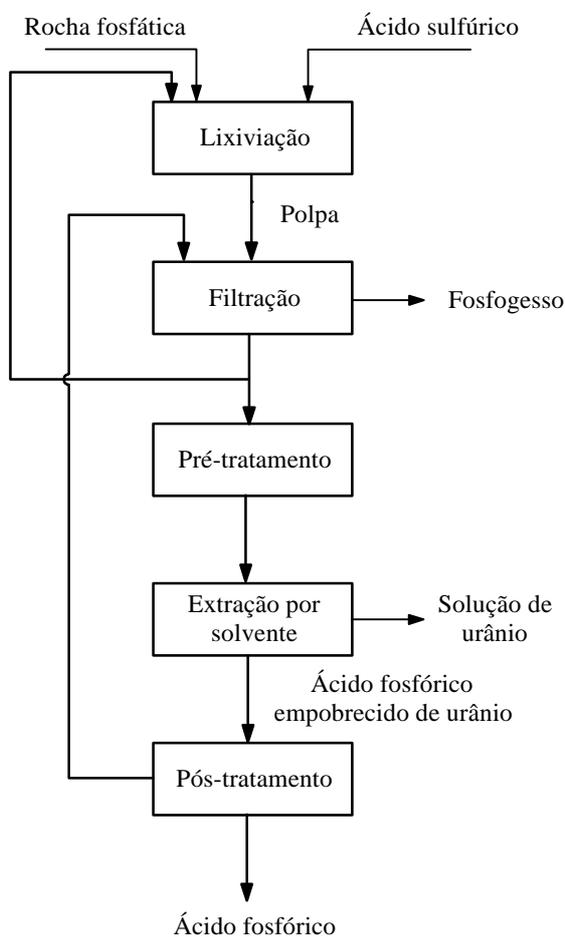


Figura 1. Fluxograma do processamento da rocha fosfática

**Caracterização.** As amostras de rocha fosfática, fosfogesso, ácido fosfórico produzido e empobrecido de urânio foram analisadas utilizando-se os seguintes métodos de análise:

**Espectrometria com Arsenazo III** – O método foi aplicado na determinação das concentrações de urânio e tório total [16]. Urânio (VI) e tório reagem com Arsenazo III, utilizado como reagente metalocrômico. Anterior à esta

reação, o urânio (VI) foi extraído com TBP (fosfato de tributila) para eliminar as interferências de outros elementos, aumentando a seletividade analítica e, com mesmo objetivo, o TOPO (óxido de trioctil fosfina) foi usado para extrair o tório. As soluções de urânio e tório foram analisadas por espectrofotometria nos comprimentos de onda de 650 e 665 nm, respectivamente.

**Espectrometria gama** – O radionuclídeo  $^{228}\text{Ra}$  contido nas amostras de rocha fosfática e fosfogesso foi determinado por espectrometria gama, utilizando-se detector de germânio hiperpuro (45 % de eficiência) com janela de berílio. As atividades de  $^{228}\text{Ra}$  foram obtidas através de medida indireta do fotopico do filho  $^{228}\text{Ac}$  (908 keV). As amostras foram acondicionadas em frascos cilíndricos de polietileno lacrados (diâmetro de 25 mm), com período de espera de 72 h anterior a análise, para crescimento do  $^{228}\text{Ac}$ .

**Radioquímica** – Este método foi aplicado para determinação da atividade de  $^{228}\text{Ra}$  nas amostras de ácido fosfórico e na determinação das atividades de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  nas amostras de rocha fosfática, fosfogesso e ácido fosfórico. Inicialmente carreadores dos radionuclídeos de Ra e Pb, respectivamente bário e chumbo estáveis, foram adicionados à solução contendo a amostra e, então, precipitados como sulfatos, de modo a manter as espécies interferentes em solução.  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  e  $\text{PbSO}_4$  foram dissolvidos seletivamente para promover a separação das espécies bário (rádio) e chumbo, e finalmente foram precipitados  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  e  $\text{PbCrO}_4$ . O período de espera até a contagem alfa e beta totais em um detector proporcional foi 20 dias, objetivando o crescimento dos filhos ( $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{228}\text{Ac}$ ). A determinação do rendimento químico foi realizada conhecendo-se as quantidades do carreador adicionado e o recuperado.

**Espectrometria alfa** - Os radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$  foram determinados mediante separação do tório do urânio, utilizando-se resina de troca iônica (aniônica). Após a separação, a solução contendo isótopos de urânio e a solução contendo os de tório foram submetidas ao processo de eletrodeposição dos radionuclídeos em dois discos de aço inox (previamente polidas) e contados em um espectrômetro alfa de barreira de superfície, com detector de 450 mm<sup>2</sup> de área.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra os principais fluxos obtidos na produção de ácido fosfórico na planta piloto. Considerando-se uma alimentação de 1 t de rocha fosfática, foram produzidas 1,02 t de ácido fosfórico e 1,17 t de fosfogesso, contendo 27,9 e 0,61 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Portanto, para cada tonelada de  $\text{P}_2\text{O}_5$  contida no ácido fosfórico foram produzidas 4,1 t de fosfogesso. Isto indica que no processamento da reserva total do depósito de Itataia (13,8 milhões de toneladas de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) serão gerados 55,3 milhões de toneladas de fosfogesso.

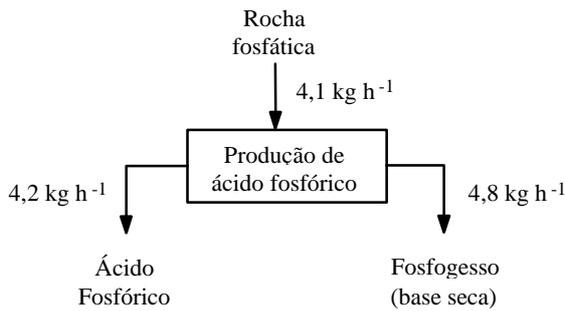


Figura 2. Principais fluxos do processo de produção de ácido fosfórico

Os resultados das análises químicas das amostras obtidas no processamento da rocha fosfática estão apresentados na Tabela 1. As solubilizações de  $P_2O_5$ ,  $U_3O_8$  e  $ThO_2$  atingiram percentuais de 97,5, 97,6 e 94,1, respectivamente. A eficiência de recuperação de urânio na extração por solventes foi quantitativa ( $> 99,9\%$ ), sendo a concentração de urânio no refinado aquoso (ácido fosfórico empobrecido de urânio) menor que 0,0002 % de  $U_3O_8$ . O tório não foi extraído pelo solvente, visto que as concentrações no ácido fosfórico alimentado e no refinado aquoso da extração foram iguais (0,0135 % de  $ThO_2$ ).

TABELA 1. Resultados de análise das amostras de rocha fosfática, fosfogesso e ácido fosfórico

Espécies	Concentração (%)			
	Rocha fosfática	Fosfogesso	Ácido fosfórico	Refinado aquoso da extração
$P_2O_5$	28,2	0,61	27,9	27,6
$U_3O_8$	0,176	0,0036	0,173	$< 0,0002$
$ThO_2$	0,014	0,0007	0,0135	0,0135
$Ca^{2+}$	29,1	22,3	0,039	-
$SO_4^{2-}$	0,46	54	2,0	-
F	1,7	0,35	1,08	-

As atividades dos radionuclídeos apresentados na Tabela 2 mostram que o processamento da rocha fosfática promove a quebra do equilíbrio secular das séries do  $^{238}U$  e  $^{232}Th$ . No processamento da rocha fosfática para produção de ácido fosfórico, os isótopos de urânio ( $^{238}U$  e  $^{234}U$ ) e de tório ( $^{232}Th$ ,  $^{230}Th$  e  $^{228}Th$ ) ficam contidos no ácido fosfórico. A distribuição dos radionuclídeos (Tabela 3) indica que os isótopos de urânio e tório concentram-se no ácido fosfórico, compreendendo 97,5 % do urânio e 93,8 % do tório originalmente presente na rocha fosfática. Por outro lado, 99,3 % do  $^{210}Pb$ , 99,6 % do  $^{226}Ra$  e 98,6 % do  $^{228}Ra$  originalmente existente na rocha fosfática concentram-se preferencialmente no fosfogesso.

TABELA 2. Resultados médios de atividade das amostras de rocha fosfática, fosfogesso e ácido fosfórico

Radionuclídeo	Atividade ( $Bq\ g^{-1}$ )			
	Rocha fosfática	Fosfogesso	Ácido fosfórico	Refinado aquoso da extração
$^{238}U$	18,2	0,4	18,0	$< 0,02$
$^{234}U$	18,2	0,4	18,0	$< 0,02$
$^{230}Th$	18,2	1,0	17,5	17,7
$^{232}Th$	0,49	0,026	0,48	0,48
$^{228}Th$	0,49	0,026	0,48	0,37
$^{226}Ra$	17	13	0,074	0,071
$^{228}Ra$	0,51	0,41	0,007	0,007
$^{210}Pb$	14	11	0,097	0,094

A atividade do  $^{210}Pb$ , na rocha fosfática é menor do que as atividades de  $^{238}U$  e  $^{226}Ra$ , que pertencem à mesma série (Tabela 2). Este fato ocorreu, provavelmente devido à emissão de  $^{222}Rn$  durante a manipulação da rocha fosfática, anterior ao processamento.

TABELA 3. Distribuição de radionuclídeos no processamento da rocha para produção de ácido fosfórico

Radionuclídeo	Distribuição (%)	
	Ácido fosfórico	Fosfogesso
$^{238}U$	97,5	2,5
$^{234}U$	97,5	2,5
$^{230}Th$	93,8	6,2
$^{232}Th$	93,8	6,2
$^{228}Th$	93,8	6,2
$^{226}Ra$	0,7	99,3
$^{228}Ra$	0,4	99,6
$^{210}Pb$	1,4	98,6

Na operação de extração do urânio por solventes, os radionuclídeos  $^{232}Th$ ,  $^{230}Th$ ,  $^{226}Ra$  e  $^{210}Pb$  apresentaram atividades similares no ácido fosfórico alimentado e no refinado aquoso. Já o  $^{228}Th$  apresentou atividade menor no refinado aquoso quando comparado com a do ácido fosfórico obtido imediatamente após ao processamento da rocha fosfática. Este decréscimo foi devido ao decaimento radioativo durante o tempo entre o processamento da rocha e a extração por solventes (264 dias).

Foram analisadas amostras de ácido fosfórico comerciais de três grandes empresas produtoras nacionais, para possibilitar a comparação de suas composições com a do ácido produzido após a extração do urânio. Na Tabela 4, observa-se que o ácido de Itaitia apresenta o menor teor de  $U_3O_8$  entre os ácidos fosfóricos avaliados, porém exibe concentração de  $ThO_2$  e atividades de  $^{210}Pb$  e  $^{226}Ra$  maiores do que os demais.

TABELA 4. Resultados das análises químicas radiométricas de ácidos fosfóricos (50 % em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Empresas	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (%)	ThO <sub>2</sub> (%)	<sup>210</sup> Pb (Bq g <sup>-1</sup> )	<sup>226</sup> Ra (Bq g <sup>-1</sup> )	<sup>228</sup> Ra (Bq g <sup>-1</sup> )
A	0,0071	0,0005	0,01	<0,01	<0,01
B	0,0120	0,0005	<0,01	<0,01	<0,01
C	0,0009	0,0005	<0,01	<0,01	<0,01
Itataia	<0,0002	0,0245	0,16	0,13	<0,01

Empresas nacionais - A, B e C

As concentrações de urânio e tório na rocha fosfática de Itataia são maiores do que aquelas apresentadas nas rochas dos principais depósitos nacionais, resultando na produção de fosfogesso com atividades de <sup>210</sup>Pb, <sup>226</sup>Ra e <sup>228</sup>Ra proporcionalmente maiores. As instalações brasileiras que processam rocha fosfática usualmente praticam a disposição de fosfogesso em pilhas a céu aberto. Se a futura unidade industrial de Itataia adotar este procedimento, deverão ser avaliados aspectos relativos à radioproteção quanto à emissão de <sup>222</sup>Rn, migração de radionuclídeos e emissão da radiação gama.

#### IV. CONCLUSÕES

O processamento da rocha fosfática de Itataia, utilizando a rota via úmida no processo dihidrato, para a fabricação de ácido fosfórico e recuperação do urânio por extração por solventes, promove a distribuição dos radionuclídeos do <sup>238</sup>U e do <sup>232</sup>Th e seus filhos de meia-vida longa entre os produtos e rejeitos gerados. Os radionuclídeos <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra e <sup>210</sup>Pb concentram-se predominantemente no fosfogesso, enquanto <sup>228</sup>Th, <sup>230</sup>Th e <sup>232</sup>Th permanecem no ácido fosfórico, após a extração do urânio. Os radionuclídeos de tório estarão presentes nos fertilizantes produzidos, se o ácido fosfórico produzido nas futuras instalações da unidade de Itataia for resultante do processamento ora utilizado.

Este trabalho não esgota o assunto, pelo contrário, investigações complementares, visando subsidiar a implantação industrial de produção de ácido fosfórico e concentrado de urânio, serão necessárias para avaliar os seguintes aspectos:

- Exposição radiológica devido à presença de radionuclídeos de tório nos fertilizantes produzidos;
- Requisitos ambientais, devido à disposição de fosfogesso em pilhas a céu aberto e da possível aplicação do fosfogesso para fins agrícolas;
- Desenvolvimento de processos químicos envolvendo estudos para obtenção de ácido purificado para aplicações mais nobres.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Poços de Caldas - CNEN/DILAB, ao Laboratório de Radioisótopos - CENA/USP e ao CNPq.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Shreve, R.N.; Brink Junior, J.A. **Indústrias de processos químicos**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
- [2] Albuquerque, G. A. S. C.; **A produção de fosfato no Brasil – Uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas**. CETEM/CNPQ, Rio de Janeiro, p.129, 1996.
- [3] GUIMOND, R J.; **Radiological aspects of fertilizer utilization. Public health aspects of radioactivity in consumer projects**. Environmental Protection Agency – EPA, pp. 113-128, 1977.
- [4] Menzel, R. G., **Uranium, radium, and thorium content in phosphate rocks and their possible radiation hazard**. J. Agric. Food Chem, 16, 231, 1968.
- [5] THE UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – OFFICE OF RADIATION PROGRAMS, **Radioactivity distribution in phosphate products, by-Products, effluents, and wastes**. Technical Note ORP/CSD 75-3, 32pp., 1975.
- [6] MacCready, W. L., Wethington Jr, J. A., Hurst, F. J., **Uranium extraction from Florida phosphates**. Nuclear Technology, 53, 344, 1981.
- [7] Bolivar, J. P., García-Tenorio, R., García-León, M., **On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method**. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 214, 77, 1996.
- [8] Mazzilli B., Palmiro, V., Saueia, C., Nisti, M. B., **Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum**. Journal of Environmental Radioactivity, 49, 113-122, 2000.
- [9] Hull, C. D., Burnett, W. C., **Radiochemistry of Florida phosphogypsum**. Journal of Environmental Radioactivity, 32-3, 213-238, 1996.
- [10] ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. **Plano nacional de fertilizantes**. São Paulo, 235p, 1987.
- [11] Fusaro, R., **Panorama do fosfato em Minas Gerais**. Simpósio de Geologia de Minas Gerais, 4, 1987.
- [12] QUINELATO, A. L., FERREIRA, D., LUZ, I. L. O., VACCARELLI, L. R., CIPRIANI, M., **Itataia Project – Uranium recovery from phosphoric acid**, Internal Technical Report 01/89; Nuclear Energy National Agency, Poços de Caldas Laboratory, 345p, 1989.
- [13] NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial, **Itataia – Uma fonte de fertilizantes fosfatados**, 19p, 1986.

[14] Slack, A. V.: **Phosphoric acid**. Marcel Dekker, Inc., New York, 1968, 777p.

[15] Becker, P.: **Phosphates and phosphoric acid**, Marcel Dekker, Inc., New York, 585p, 1983.

[16] Fukuma H.T; De Nadai Fernandes E.; Nascimento M. R.L; Quinelato A.L. **Separation and spectrophotometric determination of thorium contained in uranium concentrate**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 248, n. 3, p. 549-553, 2001

### ABSTRACT

A high-uranium phosphate rock from the Itataia deposit, located in the state of Ceará, was milled in a pilot plant for dihydrate wet-process phosphoric acid production. The uranium contained in the phosphoric acid was recovered using liquid-liquid extraction. The mixture DEHPA (diethyl hexyl phosphoric acid) and TOPO (trioctyl phosphine oxide) was used as extractant. Uranium separated from the phosphoric acid was precipitated as ammonium diuranate. The distribution of natural radionuclides with long half-life of the  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  decay series was evaluated in the products and wastes generated in the phosphate rock milling. Considering the initial activities in the phosphate rock, 93.3 % of  $^{226}\text{Ra}$ , 99.6 % of  $^{228}\text{Ra}$  and 98.6 % of  $^{210}\text{Pb}$  were found in the phosphogypsum, while 93.8 % of thorium isotopes ( $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{232}\text{Th}$ ) predominated in the uranium-free phosphoric acid.