

ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO CLORÍDRICA E NÍTRICA DE CONCENTRADO FOSFÁTICO

Luiz Fernando Martins Bandeira
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Francisco Eduardo Lapido Loureiro
Orientador, Eng. Geólogo, D.Sc

Ramon Veras Veloso de Araújo
Orientador, Eng. de Minas, M.Sc

Ronaldo Luiz C. dos Santos
Orientador, Eng. Químico, M.Sc

RESUMO

A rota sulfúrica, única seguida no Brasil para a produção de ácido fosfórico, apresenta alguns problemas, tais como: formação de grande volume de rejeitos, o fosfogesso, associado à drenagem ácida e, por vezes, à radioatividade, o que limita a sua utilização. Além disso, a rota sulfúrica não permite a recuperação de produtos de valor comercial, como os elementos de terras-raras (ETR).

Portanto, rotas e metodologias alternativas à rota sulfúrica vêm

sendo estudadas visando a escolha daquela que ofereça maiores vantagens técnicas, econômicas e ambientais no contexto brasileiro, vislumbrando a criação de novos pólos industriais de fertilizantes fosfatados.

Assim, neste trabalho é apresentado um estudo da lixiviação do concentrado fosfático – tipo apatítico - de Itataia (CE), aplicando-se a rota nítrica, clorídrica e a sulfúrica ("padrão referencial").

1. INTRODUÇÃO

É sabido que a rota de produção de ácido fosfórico que utiliza o ácido sulfúrico no ataque do concentrado fosfático provoca um grande impacto ambiental causado pela geração de 5 a 6 toneladas de fosfogesso para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, razão pela qual está sendo substituída em alguns países [1].

Em escala mundial são produzidas cerca de 150 Mt/ano de fosfogesso (sulfato de cálcio dihidratado - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O problema é que esse produto, além de provocar drenagem ácida, apresenta alguma radioatividade, causada pela presença do elemento rádio, produto de decaimento do urânio (U-238) e do tório (Th-232). A remoção do rádio do fosfogesso é difícil e muito dispendiosa. Um outro “gargalo” tecnológico da rota sulfúrica é a recuperação dos elementos de terras – raras (ETR), pois estes durante a etapa de lixiviação precipitam juntamente com o fosfogesso [1-5].

A utilização do ácido nítrico e do ácido clorídrico para o tratamento das rochas fosfáticas vem sendo estudada com o objetivo de se encontrar rotas alternativas de produção de fertilizante com o mínimo de poluição, associadas à possibilidade de aproveitamento dos produtos rejeitados e de recuperação de subprodutos de valor comercial [1].

O ácido nítrico, embora seja mais caro que o ácido sulfúrico, têm a vantagem de solubilizar rapidamente não só o P_2O_5 presente, como também o urânio, os lantanídeos e o rádio. Já o ácido clorídrico pode, também, solubilizar as rochas fosfáticas, com exceção dos minerais silicáticos [1,3].

Segundo Lapido Loureiro [1], os minérios apatíticos nacionais são fontes potenciais de subprodutos, tais como: elementos de terras- raras (ETR), flúor (F), urânio (U), escândio (Sc), gálio (Ga) e estrôncio (Sr).

A indústria de fertilizantes está demasiadamente concentrada nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e praticamente ausente no nordeste e no norte do país, o que ressalta a posição estratégica do depósito de Itataia (CE), pertencente a empresa Indústrias Nucleares do Brasil - INB [1,6].

O depósito fosfático de Itataia (CE), situado a 215 km a sul de Fortaleza (município de Santa Quitéria), tem cerca de 80 Mt de minério com 11,17% de P_2O_5 e 998 ppm de U_3O_8 . Pelas suas reservas é o maior depósito de urânio do Brasil (este elemento seria assim importante co-produto). A viabilidade técnica e econômica desse depósito poderá contribuir para o desenvolvimento agrícola desta região [1,7].

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi estudar preliminarmente rotas alternativas à tradicional e problemática rota sulfúrica que é a única usada no Brasil, utilizando como agentes lixiviantes, os ácidos nítrico e clorídrico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química do concentrado fosfático de Itataia (CE) é apresentada a seguir: P_2O_5 (24,40%), CaO (48,40%), Fe_2O_3 (2,58%), SiO_2 (5,28%), F (2,04%), Al_2O_3 (1,02) e U_3O_8 (0,15%).

Nos testes de lixiviação de P_2O_5 do concentrado apatítico foram utilizados 500g de amostra de concentrado solubilizados em 1000 mL de ácido concentrado, representando uma razão sólido: líquido de 1:2 (aproximadamente, 33,3% de sólidos em suspensão), a temperatura ambiente ($T \approx 25^\circ C$), e mantidos a uma velocidade de agitação de 400 rpm, suficiente para manter a polpa em suspensão e a não formação de vórtice. Os ácidos utilizados foram o ácido nítrico P.A., clorídrico P.A. e sulfúrico P.A.. Nos intervalos de tempo de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 horas foram retiradas alíquotas de 20 mL e ao final de 6 horas, a solução resultante bem como as alíquotas foram enviadas para análise química.

Após a etapa de lixiviação, realizou-se a separação sólido: líquido em filtro buchner, recolhendo-se a solução em um frasco kitassato. O resíduo de lixiviação foi submetido à secagem em estufa a $60^\circ C$, durante 24h. As amostras das lixívias e dos resíduos foram encaminhados para a determinação de P_2O_5 utilizando os métodos de gravimetria e espectrofotometria de ultravioleta/ visível, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 e Figura 1, são apresentados os resultados de extração de P_2O_5 obtidos nos ensaios de lixiviação.

Verifica-se que os melhores resultados de extração de P_2O_5 (%) nas 3 horas iniciais de ensaio foram obtidos quando se utilizou o ácido clorídrico. Nessa condição, após 1 hora, a extração de P_2O_5 foi de 95,1%, alcançando a extração máxima de 98,4%, após 6h de ensaio. Utilizando-se o ácido nítrico, a extração máxima obtida foi de 85,3% ao final das 6 horas de ensaio, significando uma variação negativa de 13,1% em relação à obtida com o ácido clorídrico.

Nos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico, nas 3 horas iniciais a extração de P_2O_5 variou entre 73,8 e 89,0%, valores inferiores àqueles obtidos na lixiviação clorídrica. Após 4 horas de ensaio, a extração de P_2O_5 alcançou, no entanto, valores significativos, obtendo-se uma extração máxima de 99,2%.

Tabela 1- Extração de P_2O_5 (%) versus tempo de lixiviação (ensaios iniciais).

	Extração de P_2O_5 (%)					
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas	6 horas
HNO_3 (16M)*	82,8	83,6	84,4	84,4	85,3	85,3
HCl (12M)*	95,1	95,9	96,5	97,2	97,6	98,4
H_2SO_4 (18M)*	73,8	81,5	89,0	96,9	99,7	99,2

(*) Concentração molar referente à forma concentrada do ácido (P.A.).

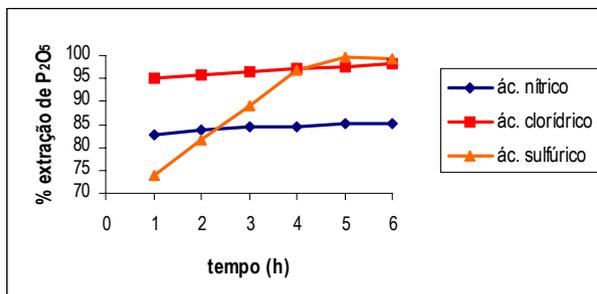


Figura 1- Influência do tempo de lixiviação sobre a extração de P_2O_5 (%) do concentrado fosfático (ensaios iniciais).

Na Tabela 2 e Figura 2, são apresentados os resultados de extração de P_2O_5 nos ensaios de duplicata. Verifica-se que os resultados obtidos na lixiviação clorídrica, nítrica e sulfúrica apresentavam valores compatíveis com aqueles alcançados nos ensaios anteriores, conforme a Tabela e Figura 1.

Tabela 2- Extração de P_2O_5 (%) versus tempo de lixiviação (ensaios duplicata).

	Extração de P_2O_5 (%)					
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas	6 horas
HNO_3 (16M)*	88,5	89,3	89,3	90,2	91,8	93,4
HCl (12M)*	98,4	98,7	98,4	99,1	98,4	98,0
H_2SO_4 (18M)*	65,6	74,5	80,4	84,7	89,8	98,6

(*) Concentração molar referente à forma concentrada do ácido (P.A.).

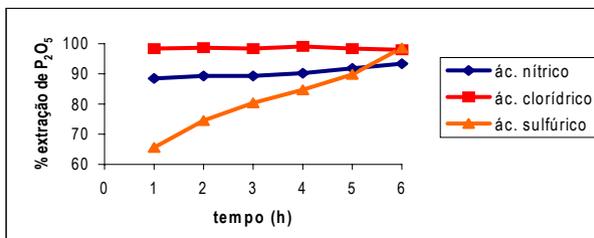


Figura 2- Influência do tempo de lixiviação sobre a extração de P_2O_5 (%) do concentrado fosfático (ensaios de duplicata).

Na Figura 3, são apresentadas as curvas (inicial, duplicata e média) de extração de P_2O_5 utilizando HNO_3 . Observa-se que a extração máxima de P_2O_5 , alcançada após 6h, foi de 93,4% (superior em 9,5% ao valor inicial e de 4,5% ao valor médio).

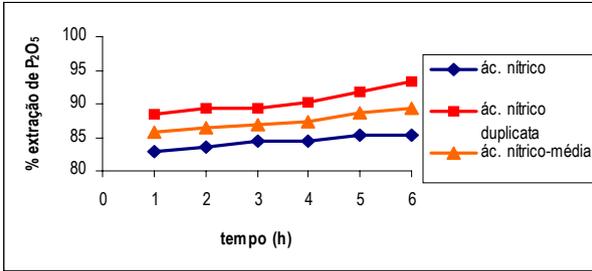


Figura 3 - Influência do tempo de lixiviação sobre a extração de P_2O_5 (%) utilizando HNO_3 como agente lixiviante.

Na Figura 4, são observadas as curvas (inicial, duplicata e média) de extração de P_2O_5 obtidas da lixiviação do concentrado fosfático com o ácido clorídrico. Consta-se que ao final das 6h de ensaio, as curvas convergem para um valor máximo de extração em torno de 98%.

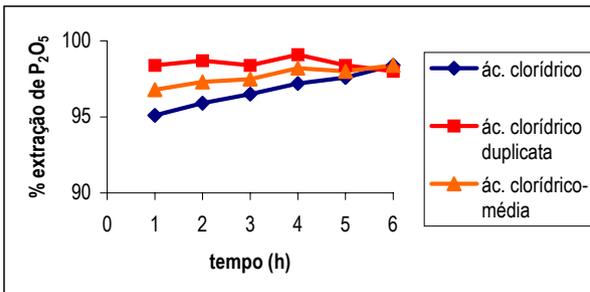


Figura 4 - Influência do tempo de lixiviação sobre a extração de P_2O_5 (%) utilizando HCl como agente lixiviante.

A representação gráfica dos resultados obtidos com o ácido sulfúrico nos ensaios inicial e de duplicata, bem como, a média desses valores estão representados na Figura 5. Observa-se um crescimento mais acentuado da extração de P_2O_5 utilizando este agente lixiviante quando feita a comparação com os demais ácidos (HCl e HNO_3). Constata-se, também, que ao final de 6h as curvas apresentam pouca variação nos valores de extração de P_2O_5 , convergindo para um valor sempre superior à 98%.

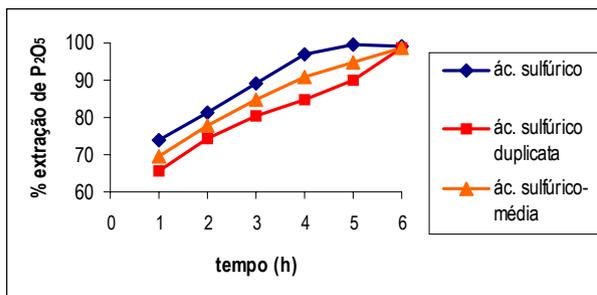


Figura 5 - Influência do tempo de lixiviação sobre a extração de P_2O_5 (%) utilizando H_2SO_4 como agente lixiviante.

Na Figura 6, está apresentada uma fotomicrografia obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do resíduo de lixiviação utilizando o ácido nítrico. Observando o difratograma da Figura 7, pode-se verificar a presença intensa do elemento silício na composição desse resíduo, sugerindo quantidades significativas de silicatos (alumínio, magnésio e cálcio). Constata-se, também, a ausência de picos de fosfato, o que mostra a eficiência alcançada na etapa de lixiviação, corroborando os resultados analíticos.

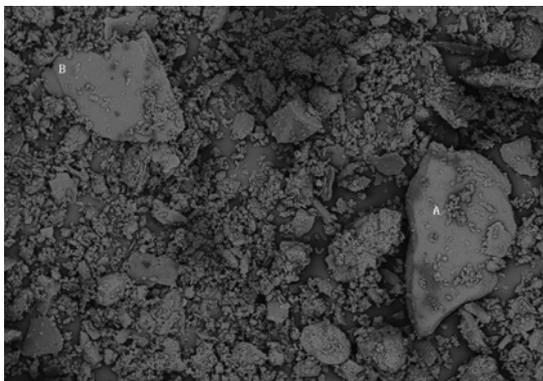


Figura 6- Imagem de elétrons retro-espalhados obtida em MEV do resíduo de lixiviação utilizando ácido nítrico.

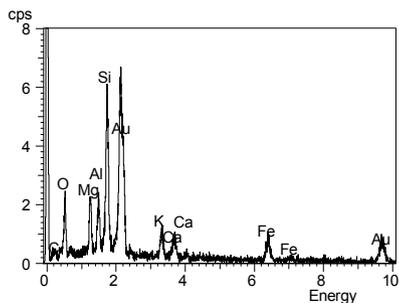


Figura 7- Espectros de EDS do grãos A mostrando a sua composição.

A Figura 8 mostra uma fotomicrografia obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do resíduo de lixiviação utilizando o ácido clorídrico como agente lixiviante. Destaca-se a presença de dois tipos de grãos (A e B), sendo o primeiro (A) identificado como sendo uma mica. Através do

difratograma, Figura 9, pode-se observar a presença dos elementos magnésio, alumínio, entre outros, e principalmente silício.

A análise deste resíduo corrobora os resultados obtidos para a extração de P_2O_5 , uma vez que havia uma quantidade pouco significativa do elemento fósforo presente no resíduo (1,8% de P_2O_5).

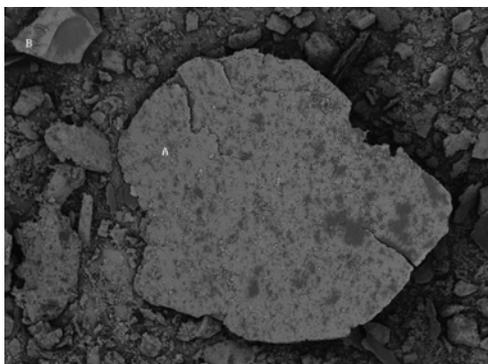


Figura 8- Imagem de elétrons retro-espalhados obtida em MEV do resíduo de lixiviação utilizando ácido clorídrico.

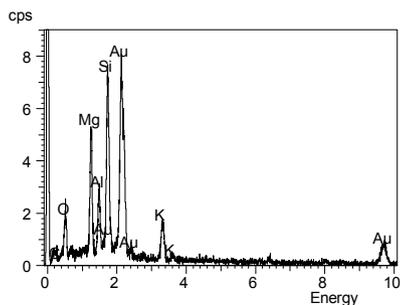


Figura 9- Espectros de EDS dos grãos A, denominado de mica, mostrando a sua composição superficial.

A fotomicrografia obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do resíduo resultante da lixiviação do concentrado fosfático com o ácido sulfúrico é mostrada a seguir na Figura 10. Como destaque tem-se, no centro, um grão de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). O difratograma do grão, Figura 11, mostra a presença significativa de fosfogesso no resíduo final, evidenciado pelos picos dos elementos cálcio, enxofre, oxigênio e fósforo.

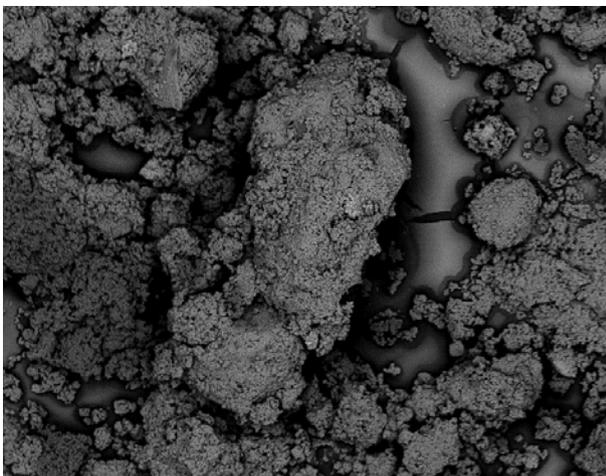


Figura 10- Imagem de elétrons retro-espalhados obtida em MEV do resíduo de lixiviação utilizando ácido sulfúrico.

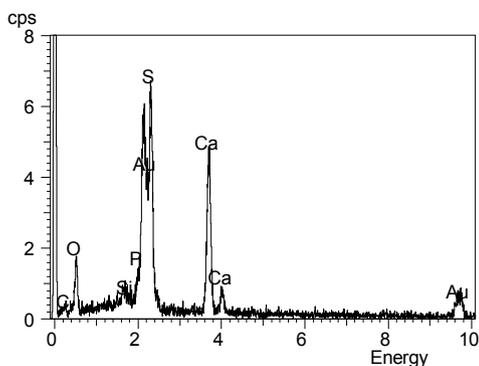


Figura 11 – Espectros de EDS do grão em destaque, na figura anterior, caracterizando a presença do fosfogeno.

O consumo de ácido necessário para lixiviar 1 tonelada do concentrado e as quantidades geradas dos produtos e subprodutos foram estimadas baseadas nas condições experimentais estudadas e nos resultados de extração de P_2O_5 obtidos:

Agente lixiviante	Consumo de ácido (t)	P_2O_5 extraído (kg)	Rejeito (kg)
HNO_3	2,84	223,0	1.209,7 (nitrato de cálcio)
HCl	2,38	239,6	624,5 (cloreto de cálcio)
H_2SO_4	3,68	241,3	975,6 (sulfato de cálcio)

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos com os ensaios de lixiviação do concentrado fosfático utilizando-se os ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico (padrão referencial) pode-se concluir que:

- os melhores resultados alcançados de extração de P_2O_5 (%), durante as primeiras 3h de ensaio foram obtidos quando se utilizou o ácido clorídrico (nessa condição, após 1h, a extração média de P_2O_5 foi de 96,7%, alcançando a extração máxima média de P_2O_5 de 98,2%, após 6h de ensaio);
- utilizando-se o ácido nítrico, a extração máxima obtida foi de 89,4% (valor médio de extração após 6h de ensaio), representando uma variação negativa de 8,8% em relação ao HCl;
- nos ensaios de lixiviação com H_2SO_4 , nas 3h iniciais a extração média de P_2O_5 variou entre 69,7 e 84,7%, valores inferiores àqueles obtidos na lixiviação clorídrica (após 4h de ensaio a extração de P_2O_5 alcançou valores significativos, obtendo-se uma extração máxima média de 98,2%);
- os valores de extração de P_2O_5 obtidos nos ensaios de lixiviação sulfúrica corroboram aqueles obtidos em plantas industriais (Fosfertil/CIU- Complexo Industrial de Uberaba [8,9]), em plantas- piloto (Projeto Itataia- recuperação de urânio contido no ácido fosfórico [10]), como também aqueles apresentados por Slack [11];
- os resíduos de lixiviação dos ensaios utilizando os ácidos nítrico e clorídrico foram submetidos a análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Verificou-se a intensa presença do elemento silício na composição desses resíduos, sugerindo-se quantidades significativas de silicatos (alumínio, magnésio e cálcio). Constatou-se a ausência de picos de fosfato, o que mostra a eficiência alcançada na etapa de lixiviação, corroborando os resultados analíticos obtidos;
- de acordo com a análise da fotomicrografia obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e do difratograma do resíduo da lixiviação do concentrado fosfático com o ácido sulfúrico podem-se observar quantidades significativas de sulfato de cálcio ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$), evidenciado pelos picos dos elementos cálcio, enxofre, oxigênio e fósforo;

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos deste Centro de Tecnologia Mineral que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho, e ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- 1) LAPIDO- LOUREIRO, F. E., 'Problemática da produção de ácido fosfórico seguindo as rotas clorídrica e nítrica, com recuperação de subprodutos: Estado de arte', CETEM, 2000.
- 2) HABASHI, F.; AWADALLA, F. T. & XIN- BAO, Y., 'The Hydrochloric Acid Route for Phosphate Rock', *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **38**, p. 115-126, 1987.
- 3) HABASHI, F. & AWADALLA, F. T. – 'In situ and dump leaching of phosphate rock'. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **27**, 11: 2165-9, 1988.
- 4) SCHORR, M. and LIN, I. J. – 'Wet process phosphoric acid: production problems and solutions'. *Industrial Minerals*, p.63, 1997.
- 5) PEREIRA, F., Production D'acide Phosphorique par Attaque de Minerais Phosphates en Utilisant HCl en tant Qu'agent Lixiviant, Recuperation des Terres Rares comme Sous-produits, Centre SPIN, *Département de Géochimie*, 87p, 2001.
- 6) ALBUQUERQUE, G. A. S. C. , Contribuição à implantação de um novo pólo de fertilizantes no nordestedo Brasil, tese de doutorado, São Paulo, 2000.
- 7) MENDONÇA, J. C.G. S et al, Jazida de urânio de Itataia- Ceará, Principais depósitos minerais do Brasil, v. 1, p. 121-131, 1984.
- 8) SANTOS, R. C. et al, Produção de fosfato no Brasil: complexo de mineração de Tapira/ Fosfertil; XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife, 2002.
- 9) SANTOS, R. C. et al, Produção de fosfato no Brasil: complexo de mineração de Catalão/ Ultrafertil; XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife, 2002.
- 10) Relatório Técnico Específico LABPC (nº01/89) - INB
- 11) SLACK, A. V., Phosphoric Acid, v.1, parte 1, New York, EUA, 1968.