

# ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO 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

## RESUMO

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

*sulfúrica vêm sendo sugeridas a fim de se optar por aquela que ofereça maiores vantagens técnicas, econômicas e ecológicas no contexto brasileiro, em novos pólos industriais de fertilizantes fosfatados que venham a ser criados. Assim, neste trabalho é apresentado um estudo preliminar da lixiviação do minério fosfático - tipo apatítico - de Itataia (CE), usando o ácido nítrico como agente lixiviante (rota nítrica).*

## 1. INTRODUÇÃO

A rota sulfúrica é a mais seguida e a única que têm sido utilizada no Brasil. Porém, devido aos impactos ambientais que provoca ao gerar de 5 a 6 toneladas de fosfogesso, poluente e invasivo, para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, está sendo banida de vários países [1].

Em escala mundial são produzidas cerca de 150 Mt/ano de fosfogesso (sulfato dihidratado de cálcio -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). 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 [1,2,3]

O uso do ácido nítrico para o tratamento das rochas fosfáticas vem sendo estudado com o objetivo de se encontrar uma rota alternativa que possa produzir um fertilizante com o mínimo de poluição, associado à possibilidade de aproveitamento dos produtos rejeitados e de recuperação de subprodutos de valor comercial [1].

Portanto, o ácido nítrico, embora seja mais caro que o ácido sulfúrico, têm a vantagem de solubilizar rapidamente não só o  $P_2O_5$  contido na rocha, como também o urânio, os lantanídeos e o rádio presentes na mesma. A possibilidade de recuperação destes metais sem interferência na produção do fertilizante torna evidente que o tratamento de minérios e/ou concentrado utilizando este ácido representa uma importante fonte destes metais. Além do mais, baixando-se o teor de rádio (Ra) e, dependendo das características químico - mineralógicas do minério original, também os de cádmio (Cd) e cromo (Cr) e eliminando-se os resíduos ácidos, o fosfogesso (sulfato dihidratado de cálcio -  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) poderá ter vários campos de aplicação como por exemplo, em fertilizantes (contribuindo com os macronutrientes fósforo e cálcio e o defensivo enxofre), na construção civil, gesso calcinado (placas, revestimento, moldes cerâmicos), indústria de cimento portland e, se economicamente viável, na produção de ácido sulfúrico e até de enxofre refinado [1,3].

Segundo Lapiro 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 produtiva de fertilizantes está demasiadamente concentrada no centro-sul / sudeste e praticamente ausente no nordeste e no norte do país, o que ressalta a posição estratégica de Itataia (CE) e Angico dos Dias (Ba) [1,4] .

Angico dos Dias, no extremo norte do Estado da Bahia, próximo da fronteira com o Piauí, é um depósito formado por minério de fácil concentração, com reservas ainda mal definidas, mas certamente bem superiores às indicadas

nos estudos iniciais, que não tiveram continuidade. Assim, este minério do tipo apatítico poderá suprir de fertilizantes fosfatados e corretivos (calcário), a importante área agrícola do médio rio São Francisco, em franco desenvolvimento [1,4].

Já Itataia, no interior do Ceará, outro importante depósito de fosfato no Nordeste e, simultaneamente a maior reserva de urânio do Brasil (este elemento seria assim importante co-produto) poderá contribuir para o desenvolvimento agrícola de uma região sofrida, para qual há ambiciosos planos de irrigação [1,5].

## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi o estudo preliminar de uma rota de produção de fertilizantes fósforo-nitrogenados alternativa à tradicional e problemática rota sulfúrica que é a única usada no Brasil, utilizando como agente lixiviante, o ácido nítrico. A possibilidade de aproveitamento do urânio (co-produto) e a sua posição estratégica, favoreceram a escolha do concentrado fosfático do minério de Itataia-CE como alvo de estudo.

## 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO TRATAMENTO QUÍMICO DE CONCENTRADO FOSFÁTICO, VIA ROTANÍTRICA

As etapas do processo podem ser visualizadas no fluxograma, apresentado na Figura 1.

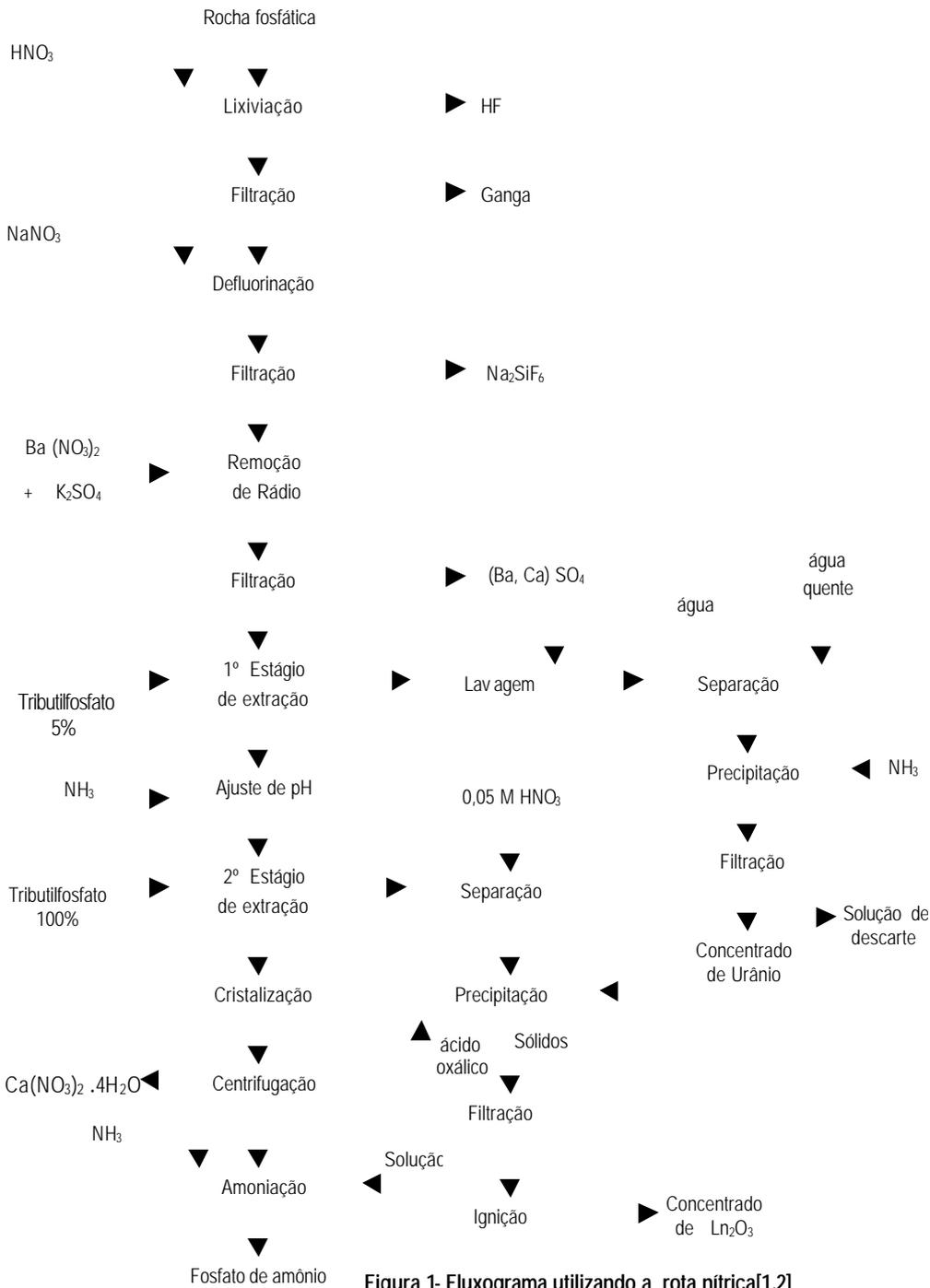
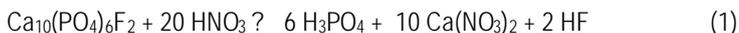


Figura 1- Fluxograma utilizando a rota nítrica[1,2]

### *Lixiviação nítrica*

As principais variáveis estudadas no processo de lixiviação são: tempo, temperatura de lixiviação, concentração do agente lixiviante, velocidade de agitação da polpa e razão sólido:líquido.

A reação nesta primeira etapa do processo está apresentada a seguir:



### *Defluoretação*

Os concentrados fosfáticos contêm aproximadamente 4% de fluoreto, e durante a lixiviação, uma menor parte se volatiliza na forma de ácido fluorídrico (HF) e de  $\text{SiF}_4$  e é geralmente recuperada nas instalações industriais. Porém, há uma maior quantidade que fica retida na solução e não somente contamina o fertilizante produzido, como também diminui a sua qualidade. Assim, o ácido fluorídrico contido na solução pode reagir com a sílica ativa presente no concentrado fosfático e formar o tetrafluoreto de silício (2), o qual pode através de uma reação de hidrólise (3) formar o composto  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  [2,6].



A remoção do flúor permite a melhora da qualidade do fertilizante, e o seu aproveitamento sob a forma de fluorsilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), matéria prima para a produção de criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) [7].

### *Remoção do rádio*

A remoção de rádio é possível através da adição de uma solução saturada de nitrato de bário ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) à solução lixiviada, seguida de uma nova adição, porém agora de sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), com o objetivo de precipitar o sulfato de bário-cálcio ( $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{SO}_4$ ) [2].

O comportamento do rádio na rota nítrica é bem mais complexo do que aquele em que o concentrado apatítico é lixiviado com ácido clorídrico (HCl), pois há a cristalização do nitrato de bário ( $Ba(NO_3)_2$ ), o qual não é um eficiente carregador para o rádio, e, portanto é necessária uma grande adição do íon  $Ba^{+2}$  para uma efetiva remoção do rádio [2].

#### *A extração de urânio da solução*

O urânio pode ser completamente extraído da solução lixiviada, utilizando-se para tal, o tributilfosfato. Porém, deve-se buscar uma concentração ideal de tributilfosfato que minimize que o ácido fosfórico e o ferro, bem como quantidades de íon cálcio, manganês, alumínio e magnésio sejam co-extraídos com o urânio [2].

A extração de urânio pode ser mais seletiva, e conseqüentemente mais eficiente, se a concentração de tributilfosfato for reduzida para aproximadamente 5% da fase orgânica, uma vez que neste caso, a co-extração de ácido fosfórico é desprezível [2].

Qualquer das rotas seguidas na indústria dos fertilizantes (sulfúrica, nítrica ou clorídrica) permite a recuperação de urânio [1].

#### *Separação de cálcio*

A utilização de ácido nítrico na produção de ácido fosfórico dá origem a um produto rejeitado, o nitrato de cálcio. O nitrato de cálcio hidratado [ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ] pode ser separado do ácido fosfórico por filtração, após arrefecimento a  $-5^\circ C$  [1].

#### *Recuperação dos lantanídeos*

Na produção do ácido fosfórico seguindo-se a rota nítrica, os lantanídeos são co-extraídos com o urânio, podendo ser separados do lixiviado nitrofosfático com tributilfosfato [1].

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O material de estudo foi o concentrado apatítico de Itataia - CE cuja composição química encontra-se na Tabela 1.

**Tabela 1 - Composição química do concentrado apatítico de Itataia - CE**

Composição	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
(%)	30,2	44,4	2,52	8,82	1,62	1,76	0,20

Após as etapas de homogeneização e quartejamento em pilha cônica, foram obtidas amostras finais para os ensaios de lixiviação nítrica.

Para os testes exploratórios de lixiviação nítrica de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram utilizados 100 g de concentrado fosfático solubilizados em 250 mL de ácido nítrico de diferentes concentrações: 10%, 20%, 30% e 40% em volume, representando uma razão sólido: líquido de 1:2,5 (aproximadamente, 28,5% de sólidos em suspensão), à temperatura ambiente (T= 25°C), e mantidos à uma velocidade branda de agitação de 400 rpm, suficiente para manter a polpa em suspensão e a não formação de vórtice. Nos intervalos de tempo de 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 horas foram retiradas alíquotas de 20 mL e ao final de três horas a solução resultante juntamente com as alíquotas foram enviada para análises químicas.

Após a etapa de lixiviação, realizou-se a separação sólido: líquido através de filtração a pressão reduzida, recolhendo-se a solução em um frasco kitassato. O resíduo de lixiviação foi submetido à secagem em estufa à 60°C, durante 24h. Amostras das lixívia e dos resíduos foram encaminhadas para análise de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO e fluoreto (F<sup>-</sup>).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São mostrados a seguir os resultados obtidos a partir de ensaios de lixiviação nítrica do concentrado apatítico de Itataia - CE:

### 5.1 Resultados da análise do concentrado fosfático de Itataia por difração de raio x e microscopia eletrônica de varredura (mev)

O concentrado apatítico foi analisado por microscopia eletrônica de varredura e por difração de raio x com o objetivo de identificar os principais componentes do concentrado em seu estado inicial.

A Figura 1 representa uma micrografia eletrônica de varredura de um grão de apatita com inclusões de urânio (parte mais clara da figura). Na Figura 2, está apresentado o difratograma, onde se observa a presença de urânio, o que salienta a possibilidade de seu aproveitamento como um co-produto de valor comercial.

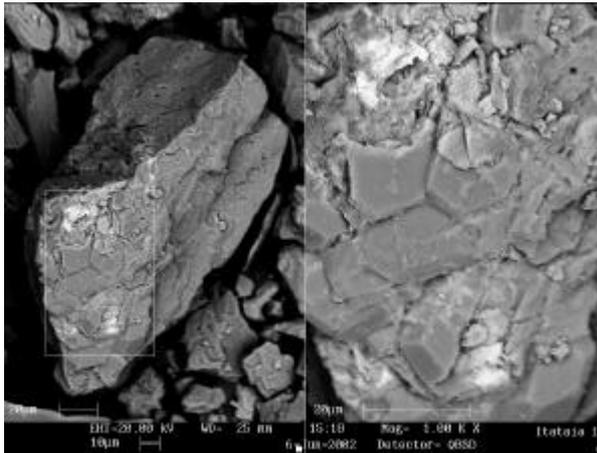


Figura 1 - Imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um grão de apatita com inclusão de urânio em destaque ( parte mais clara da figura).

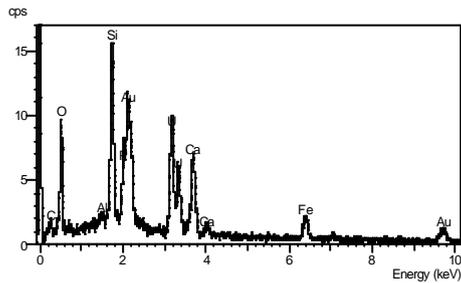
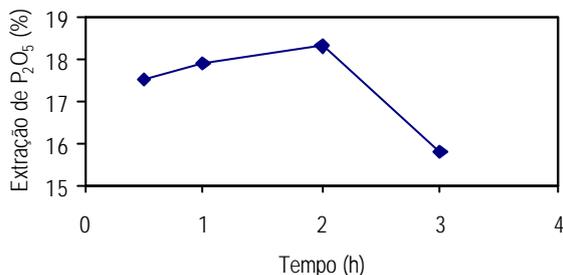


Figura 2 - Espectro de EDS de um grão de minério apatítico com uma inclusão de urânio .

## 5.2 Influência da concentração de ácido nítrico na solubilização de fosfato no concentrado apatítico de Itataia

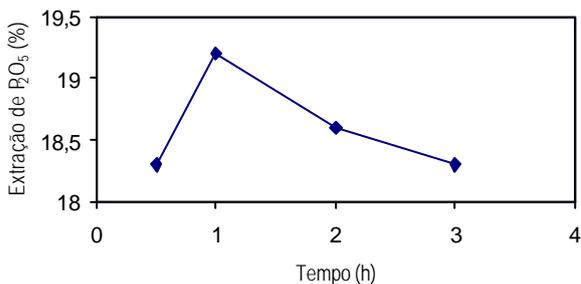
Nas Figuras 3, 4, 5 e 6 é mostrada a influência da concentração de ácido nítrico, em função do tempo, na solubilização de fosfato no concentrado.

Na Figura 3, observa-se que a extração de  $P_2O_5$  atinge o valor máximo com duas horas de lixiviação e depois decai acentuadamente até 15,8 %.



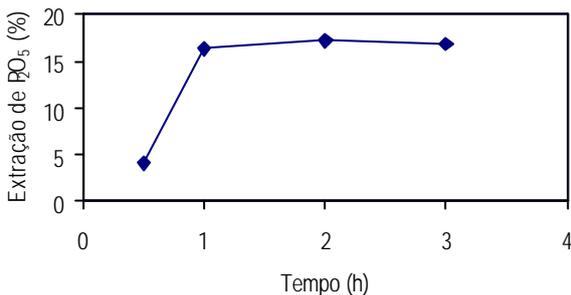
**Figura 3 - Influência do tempo de lixiviação na extração de  $P_2O_5$  (%) utilizando  $HNO_3$  10%, a 25°C.**

Na Figura 4, pode-se observar que a extração de  $P_2O_5$  assume um valor máximo (19,2%) quando o tempo de lixiviação é de uma hora, sendo este o melhor resultado obtido no presente trabalho.



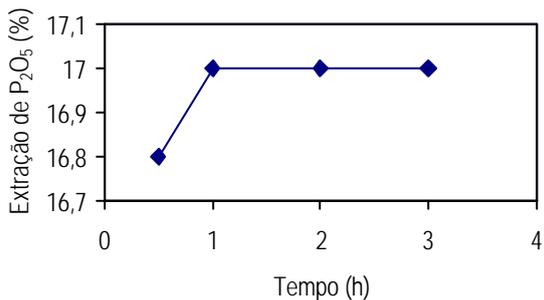
**Figura 4 - Influência do tempo de lixiviação na extração de  $P_2O_5$  (%) utilizando  $HNO_3$  20%, a 25 °C.**

Na Figura 5, pode-se observar que a extração de  $P_2O_5$  apresenta um crescimento acentuado na primeira hora de lixiviação, atingindo um valor máximo de percentagem de extração de 17,2 % ao final das três horas.



**Figura 5 - Influência do tempo de lixiviação na extração de  $P_2O_5$  (%) utilizando  $HNO_3$  30%, a 25°C.**

Na Figura 6, observa-se que o melhor resultado de extração de  $P_2O_5$  nestas condições de operação foi de 17%. Valor verificado a partir da primeira hora de lixiviação.



**Figura 6 - Influência do tempo de lixiviação na extração de  $P_2O_5$  (%) utilizando  $HNO_3$  40%, a 25°C.**

Pelos resultados obtidos acima, a razão sólido:líquido de 1:2,5 (aproximadamente, 28,5% de sólidos em suspensão) utilizada, é melhor para a solubilização de CaO e não do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que é o interesse principal do projeto. Haja visto que uma grande porcentagem de cálcio em solução dificulta o processo de obtenção de ácido fosfórico, devido à formação de fosfato de dicálcico.

## 6. CONCLUSÕES

Os testes de lixiviação nítrica do concentrado fosfático de Itaitia - CE utilizando a razão sólido:líquido de 1:2,5 (aproximadamente, 28,5% de sólidos em suspensão) apresentaram resultados pouco satisfatórios no que diz respeito a porcentagem de extração de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, principal objetivo do presente estudo, uma vez que mesmo nas melhores condições experimentais (ácido nítrico 20%, uma hora de lixiviação e temperatura de 25°C), a quantidade de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solubilizada foi de 19,2%.

## 7. PRÓXIMAS METAS

Tem-se o objetivo de estudar, na etapa de lixiviação uma razão sólido:líquido mais favorável para a extração de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1/5 e 1/10), bem como, as etapas de defluoretação e a extração por solvente.

## 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) ALBUQUERQUE, G. A. S. C. , Contribuição à implantação de um novo pólo de fertilizantes no nordeste do Brasil, tese de doutorado, São Paulo, 2000.
- 5) MENDONÇA, J. C.G. S et al, Jazida de urânio de Itaitaia- Ceará, Principais depósitos minerais do Brasil, v. 1, p. 121-131, 1984.
- 6) SCHORR, M. and LIN, I. J. - 'Wet process phosphoric acid: production problems and solutions'. *Industrial Minerals* , p.63, 1997.
- 7) 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.