

LIXIVIAÇÃO CLORÍDRICA DE CONCENTRADO FOSFÁTICO: ESTUDO DE CASO

Araújo, R.V.V.¹, Loureiro, F.E.L.¹, Bandeira, L.F.M.¹, Carvalho, D.A.¹

1 – Serviço de Tecnologias Limpas – Coordenação de Inovações Tecnológicas – Centro de Tecnologia Mineral (CETEM / MCT) – Av. Ipê, 900 – Ilha da Cidade Universitária – 21941-590 – Rio de Janeiro – RJ
rveras@cetem.gov.br ; flapido@cetem.gov.br

No tratamento químico de concentrados fosfáticos, a rota de produção de ácido fosfórico que utiliza o ácido sulfúrico provoca um grande impacto ambiental, devido à geração de 5 a 6 toneladas de fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, razão pela qual está sendo substituída em alguns países. A utilização do ácido clorídrico e do ácido nítrico para o tratamento das rochas fosfáticas vem sendo estudada com o objetivo de se encontrar rotas alternativas de produção de fertilizantes com o mínimo de poluição, associadas à possibilidade de aproveitamento dos rejeitos e de recuperação de subprodutos de valor comercial. No presente trabalho, utilizou-se uma amostra do concentrado fosfático (tipo apatítico) do minério de Angico dos Dias (BA). Os principais constituintes desse material são o P_2O_5 (27,4 %), CaO (36,4%) e SiO_2 (16,1%). Os ensaios de lixiviação foram realizados em temperatura ambiente, utilizando-se ácido clorídrico nas seguintes concentrações: 10, 15, 20 e 30%. Foram obtidas dissoluções de P_2O_5 superiores a 93%, mostrando uma possibilidade promissora na utilização da rota clorídrica como alternativa a rota sulfúrica.

Palavras-chave: fosfato, rotas alternativas, ácido sulfúrico, ácido clorídrico.

Área Temática: Hidrometalurgia

INTRODUÇÃO

A tecnologia atual de tratamento de rochas fosfáticas (rota sulfúrica) gera uma enorme quantidade de rejeito de fosfogesso. Para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, entre 5 a 6 toneladas de fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são geradas. O problema é que esse produto apresenta radioatividade causada pela presença do elemento rádio, produto de decaimento do urânio e do tório. A utilização do fosfogesso é por isso, restrita. A remoção do rádio do fosfogesso é tecnicamente complexa e economicamente alta. Além disso, os lantanídeos presentes ficam também retidos no fosfogesso (Habashi, 1987; Lápido Loureiro, 2000).

O ácido clorídrico pode solubilizar as rochas fosfáticas, exceto os minerais silicáticos. O rádio é precipitado através da adição de uma solução saturada de cloreto de bário (BaCl_2) à lixívia, seguida da adição de sulfato de sódio (Na_2SO_4), com o objetivo de precipitar o sulfato de bário (BaSO_4). Este último composto age como um agente carregador de rádio. Nesse processo, obtém-se a separação do cálcio e a produção do fertilizante fosfato de amônio, via extração por solvente, utilizando o tributílfosfato. O cálcio pode ser precipitado com ácido sulfúrico e, desta forma, o gesso produzido estará livre da radioatividade e o ácido clorídrico poderá ser recuperado (Habashi, 1987).

Os lantanídeos podem ser extraídos da lixívia através da utilização de amônia. Esta precipitação deve ocorrer quando a lixívia apresentar um pH da ordem de 2,0. O urânio pode ser completamente extraído da lixívia, utilizando-se para isso, o tributílfosfato. Porém, deve-se buscar uma concentração ideal de tributílfosfato que iniba a co-extração do ácido fosfórico, alumínio, cálcio e magnésio.

O objetivo desse trabalho foi estudar a lixiviação do concentrado fosfático do minério de Angico dos Dias (BA), via rota clorídrica, visando a solubilização do P_2O_5 .

DESENVOLVIMENTO

Cálculo das energias das reações de formação do ácido fosfórico

Os valores das energias livres padrão de formação, utilizadas nos cálculos, a seguir, foram extraídos das seguintes fontes: (Pouxbaix, 1974), (Latimer, 1952), (Pankaratz, 1976) e (Lide e Frederikse, 1994), conforme Tabela 1, a seguir.

Tabela 01 – Valores de energia livre padrão de Gibbs

Composto	G°	Composto	G°
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	-237,141kJ/mol	$\text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{aq})}$ **	-273,10 kcal/mol
$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	-31,37 kcal/mol	$\text{CaCl}_2_{(\text{aq})}$	-195,04 kcal/mol
$\text{HNO}_3_{(\text{aq})}$	-26,61 kcal/mol	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2_{(\text{aq})}$	-185,52 kcal/mol
$\text{HF}_{(\text{aq})}$	-70,95 kcal/mol	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	-429,60 kcal/mol
$\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{aq})}$	-177,97 kcal/mol	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2_{(\text{s})}$	-3103,0 kcal/mol

Conversão: $1 \text{ kJ} = 2,38846 \times 10^{-1} \text{ kcal}$

** Valor calculado considerando o mesmo composto na forma aquosa e não dissociada.

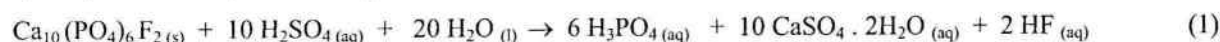
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$: $G^\circ = -56,64 \text{ kcal/mol}$

Na Tabela 01, estão apresentados os valores de energia livre padrão de Gibbs dos compostos que participam das reações de formação do ácido fosfórico. Esses valores foram utilizados para os cálculos de G_r (energia livre de Gibbs das reações).

Verifica-se que os valores das energias livres de Gibbs (ΔG_r), mostrados a seguir, indicam que as reações de formação do ácido fosfórico são termodinamicamente espontâneas ($\Delta G^\circ_{\text{reação}} < 0$), com conseqüente, liberação de calor.

Por outro lado, os valores de ΔG de cada reação com os diferentes ácidos, os quais definem a espontaneidade com que as reações ocorrem, são mostrados a seguir.

a) Reação de lixiviação da fluorapatita com ácido sulfúrico



$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \Delta G^\circ_{\text{produtos}} - \Delta G^\circ_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = -60,996 \text{ kcal} = -255,38 \text{ kJ}$$

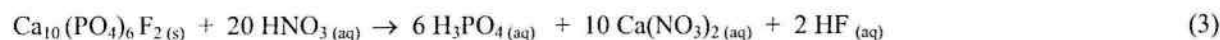
b) Reação de lixiviação da fluorapatita com ácido clorídrico



$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \Delta G^\circ_{\text{produtos}} - \Delta G^\circ_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = -0,5 \text{ kcal} = -2,093 \text{ kJ}$$

c) Reação de lixiviação da fluorapatita com ácido nítrico

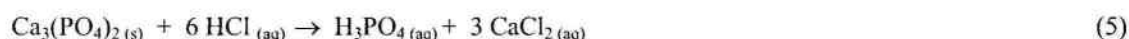


$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \Delta G^\circ_{\text{produtos}} - \Delta G^\circ_{\text{reagentes}}$$

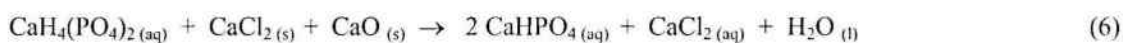
$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = -0,5 \text{ kcal} = -2,093 \text{ kJ}$$

Pré-avaliação química e características gerais da rota clorídrica

Foi proposto anteriormente que a utilização de ácido clorídrico na decomposição de concentrados fosfatados, gera um produto contendo uma mistura de fosfato monocalcico e cloreto de cálcio, ou de ácido fosfórico e cloreto de cálcio, dependendo da quantidade de ácido utilizada, como é mostrado nas reações (4) e (5):

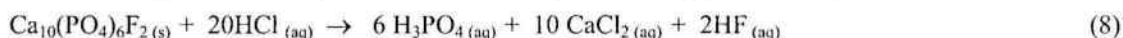
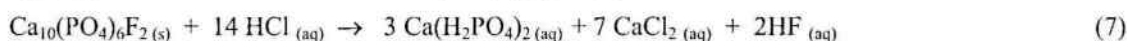


Evaporando a solução obtida na reação (4), resulta na formação de um produto denso, e com uma consistência de lama, impróprio para ser utilizado como fertilizante, devido, principalmente, às propriedades higroscópicas do cloreto de cálcio nele contido. A separação do cloreto de cálcio ocorre tratando a lixívia com cal, calcário ou álcali, resultando na precipitação do fosfato dicálcico, como observado na reação (6) (Habashi, 1985; Habashi, 1988).



O P_2O_5 contido no fosfato dicálcico não é solúvel em água, sendo necessário a sua acidificação para poder ser utilizado como fertilizante. A necessidade desses procedimentos e o valor comercial do HCl, podem, no entanto, tornar o processo menos competitivo, em termos econômicos, em relação à clássica rota sulfúrica (Lapido Loureiro, 2000).

A rota clorídrica para produção industrial de ácido fosfórico a partir de concentrados de fluoroapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), pode ser ilustrada através das reações (5), (7) e (8).



Na produção de ácido fosfórico e seus derivados, a rota clorídrica nunca foi considerada seriamente porque, quando o ácido clorídrico era apenas um subproduto rejeitado do processo Leblanc, a então crescente indústria têxtil (décadas de 20 e 30), direcionava o processo para a produção de cloro (Habashi, 1985).

Nos anos 40, houve uma nova oportunidade de aplicação de excedentes de HCl na produção de fertilizantes fosfatados; na indústria de plásticos, que era baseada no cloreto de polivinila, via cloração do etileno, ocorreu problemas de armazenamento do HCl. Porém, os excedentes gerados de HCl foram absorvidos pela crescente indústria do magnésio (Habashi, 1985; Habashi, 1988). Mais uma vez os excedentes de HCl foram direcionados para outra indústria que não a dos fosfatos.

Durante a lixiviação clorídrica, uma parte menor do fluoreto volatiliza-se na forma de H_2F_2 e SiF_4 , sendo usualmente recuperada nas instalações industriais. A maior parte fica em solução e contamina o produto fertilizante, diminuindo a sua qualidade (Sheve e Brink, 2000; Pereira, 2001).

A adição de NaCl se torna, então, necessária por precipitar o fluorossilicato de sódio, segundo a reação:



A precipitação de Na_2SiF_6 tem que ser conduzida à temperatura ambiente utilizando-se, aproximadamente, 267 g de NaCl por litro de lixívia (concentração de fluoretos, 8,74 g/L). Esse valor foi determinado realizando testes de defluoretação com diferentes quantidades de cloreto de sódio, com um tempo de processo de 30 minutos (Pereira, 2001).

Materiais e métodos

O material de estudo foi o concentrado apatítico de Angico dos Dias (BA), cuja composição química encontra-se na Tabela 02.

Tabela 02 – Composição química do concentrado fosfático de Angico dos Dias (BA)

Composição	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	F	Al_2O_3	Ce_2O_3	La_2O_3	SrO
(%)	27,4	36,4	4,6	16,1	0,51	3,2	0,40	0,20	1,10

Na Tabela 03, está apresentada a composição mineralógica do concentrado.

Tabela 03 – Composição mineralógica do concentrado fosfático de Angico dos Dias (BA)

Composição	apatita	quartzo	limonita*	albita	monazita	k-feldspato
(%)	71,7	20,8	5,0	0,9	0,8	0,7

(*) material ferruginoso amorfo.

Após as etapas de homogeneização e quarteamento em pilha cônica, foram obtidas amostras finais de concentrado apatítico para os ensaios de lixiviação clorídrica.

Os ensaios foram realizados em reator de vidro fechado, com agitação mecânica de 400 rpm, suficiente para manter a polpa em suspensão e a não formação de vórtice. Em cada ensaio foram utilizados 100 g do concentrado apatítico lixiviado em 250 mL de solução de ácido clorídrico, representando uma razão sólido:líquido de 1:2,5 (aproximadamente, 28,5% de sólidos em suspensão). Foi utilizada água deionizada e ácido clorídrico com grau analítico. 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 a secagem em estufa à 60°C, durante 24h. Amostras das lixívias e dos resíduos foram encaminhadas para análise de P_2O_5 . Foram utilizadas soluções de diferentes concentrações de ácido clorídrico: HCl 10%; 15%; 20% e 30% em volume, à temperatura ambiente (25°C). Visando estudar a influência do tempo de lixiviação foram retiradas alíquotas a 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O concentrado apatítico e os resíduos de lixiviação foram analisados por difração de raio x e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Na Figura 01 está apresentada uma micrografia eletrônica de varredura do concentrado apatítico. Através da análise do espectro EDS, pôde-se observar que os elementos cálcio e fósforo são os principais componentes desse concentrado, confirmando o elevado teor de apatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$).

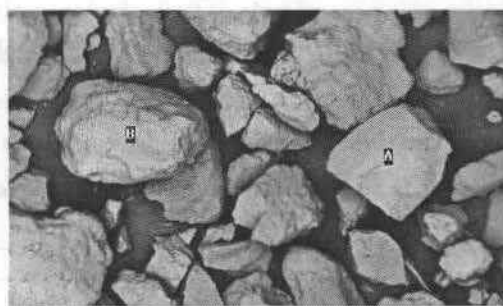


Figura 01 – Imagem de elétrons retro-espalhados obtida em MEV do concentrado apatítico de Angico dos Dias. Destacam-se dois tipos de grãos (A e B, sendo este último sílica).

Na Figura 02 está apresentada uma micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de resíduo de lixiviação nas melhores condições experimentais (HCl 20%, com tempo de lixiviação de 3h). No espectro EDS, não foram observados picos de fósforo, cálcio e flúor, indicando que houve uma boa solubilização do fluorofosfato de cálcio.

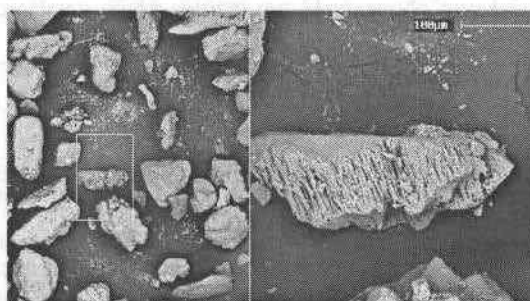


Figura 02 – Imagem de elétrons retro-espalhados obtida em MEV do resíduo de lixiviação nas melhores condições experimentais

Efeito da concentração de ácido clorídrico na lixiviação da apatita

Nas Figuras 03, 04, 05 e 06, é mostrada a influência da concentração de ácido clorídrico, em função do tempo, na dissolução de P_2O_5 .

Verifica-se que a concentração de ácido clorídrico exerce um efeito significativo na dissolução de P_2O_5 , tendo-se um aumento da eficiência de dissolução com o aumento da concentração do ácido usado e do tempo de lixiviação. Na Figura 03, observa-se que no tempo de 3 horas obteve-se o melhor resultado, com 62,7% de dissolução de P_2O_5 .

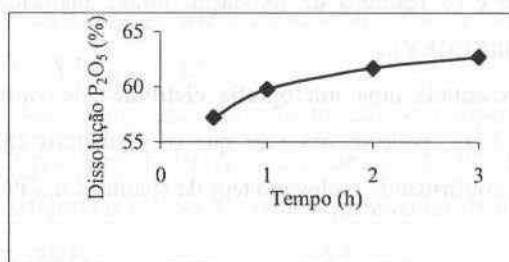


Figura 03 – Influência do tempo de lixiviação na dissolução de P_2O_5 (%) utilizando HCl 10%, a 25°C.

A Figura 04 mostra os resultados de dissolução de P_2O_5 em função do tempo de lixiviação com HCl 15%. O melhor resultado alcançado foi de 89,1% com o tempo de lixiviação de 3 horas.

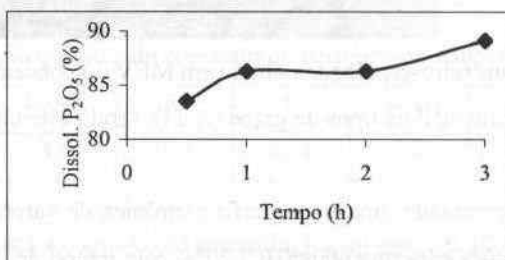


Figura 04 – Influência do tempo de lixiviação na dissolução de P_2O_5 (%) utilizando HCl 15%, a 25°C.

O valor máximo de dissolução de P_2O_5 foi obtido utilizando-se uma solução de HCl 20%, como mostrado na Figura 05. Observa-se que em 3 horas de lixiviação foi alcançada 93,2% de dissolução de P_2O_5 .

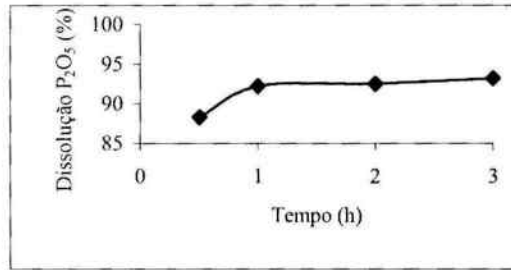


Figura 05 – Influência do tempo de lixiviação sobre a dissolução de P_2O_5 (%) utilizando HCl 20%, a 25°C.

A Figura 06 mostra os resultados de dissolução de P_2O_5 em função do tempo de lixiviação com HCl 30%. O melhor resultado alcançado foi de 90,5% com o tempo de lixiviação de 3 horas. Estes resultados corroboram os obtidos por Pereira, 2001, quais o maior valor de dissolução de P_2O_5 foi alcançado utilizando HCl 20%.

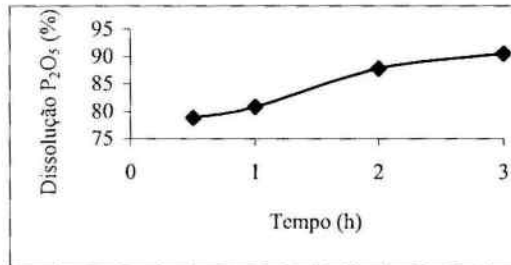


Figura 06 – Influência do tempo de lixiviação sobre a dissolução de P_2O_5 (%) utilizando HCl 30%, a 25°C.

Em relação aos resultados de dissolução de P_2O_5 , verifica-se na Figura 07, que a concentração de ácido de clorídrico exerce uma forte influência nessa dissolução. Observa-se que utilizando uma solução de HCl 20%, com um tempo de lixiviação de 3 horas, obteve-se uma dissolução máxima de 93,2%.

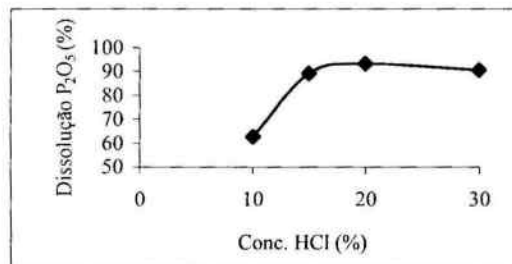


Figura 07 – Influência da concentração de HCl na dissolução de P_2O_5 (%) com 3 horas de lixiviação a 25°C.

CONCLUSÕES

Em acordo com os resultados obtidos na etapa de ensaios de lixiviação do concentrado fosfático do minério de Angico dos Dias (BA), utilizando-se o ácido clorídrico, pode-se concluir:

- a análise da micrografia eletrônica de varredura (MEV) e do difratograma do concentrado fosfático mostra quantidades significativas dos elementos cálcio e fósforo, como os principais componentes desse material, confirmando o elevado teor de apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), aproximadamente 72%;

- os resíduos de lixiviação dos ensaios foram submetidos a análise por micrografia eletrônica de varredura. Foi observada a ausência de picos de fosfato, o que mostra a eficiência alcançada na etapa de lixiviação, corroborando os resultados analíticos obtidos;

- os melhores resultados alcançados de dissolução de P_2O_5 (%), após 3h de ensaio, foram aqueles obtidos quando se utilizou o HCl 20% (nessa condição, a extração máxima de P_2O_5 foi de 93,2%);

- naqueles ensaios com HCl 10% e HCl 15% foram obtidos dissoluções máximas de P_2O_5 de 62,7% e 89,1% respectivamente;

- nos ensaios utilizando-se HCl 30%, houve uma redução na dissolução de P_2O_5 de, aproximadamente, 3% em relação ao HCl 20%. A dissolução máxima obtida nessa condição foi de 90,5%;

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Comissão Organizadora do XX ENTMME e ao Centro de Tecnologia Mineral CETEM/MCT.

REFERÊNCIAS

- HABASHI, F. - **Trends in fertilizer technology and its impact on the environment: materials and society**. 9ª Ed., 1985.
- HABASHI, F.; AWADALLA, F.T.- In situ and dunt leaching of phosphate rock - **Ind. & Eng. Chem. Res.**, 27, 11: 2165-9, 1988.
- HABASHI, F.; AWADALLA, F.T.; XIN-BAO, Y.- The Hydrochloric Acid Route for Phosphate Rock, **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 38, p.115-126, 1987
- LOUREIRO, F. E. L - **Problemática da Produção de produção de ácido fosfórico seguindo as rotas clorídrica e nítrica, com recuperação de subprodutos: estado de arte**. CETEM, 2000.
- LATIMER, W.M. - **The Oxidation States of the Elements and their Potencial in Aqueous Solutions**. Editora Prentice-Hall, 1952.
- LIDE, R. D.; FREDERIKSE, H. P. R.- **Handbook of Chemistry and Physics**. 75th edition. Editora CRC Press, 1994-1995.
- PANKRATZ, L.B.- **Thermodynamic Properties of Elements and Oxides**. **Bulletin 672**, U.S. Bureau of Mines
- 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.
- POUXBAIX, M.- **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.
- SHEVE, R. N.; BRINK JR., J. A. - **Fabricação de Ácido Fosfórico por Via Úmida para Fertilizantes e Sais, Indústrias de Processos Químicos**, p.224, 1977.