

# LIXIVIAÇÃO CLORÍDRICA DE CONCENTRADO FOSFÁTICO: ESTUDO DE CASO

**Danielle de Almeida Carvalho**

Bolsista de Inic. Científica, Lic. Química, UFRJ

**Ramon Veras Veloso de Araújo**

Orientador, Eng. de Minas, M.Sc.

**Francisco Eduardo Lapido Loureiro**

Orientador, Eng. Geólogo, D.Sc

## RESUMO

*A rota sulfúrica utilizada atualmente para produção de ácido fosfórico gera enormes volumes de rejeito ocasionando sérios problemas ambientais além de não permitir a recuperação de produtos de valor comercial, como as terras raras. A otimização de rotas/processos permitirá a recuperação desses subprodutos. O ácido clorídrico tem a vantagem de solubilizar não apenas o fosfato contido no concentrado apatítico, mas também o urânio, os lantanídeos e o rádio presentes. Quando rochas fosfáticas são*

*tratadas com ácido clorídrico, o rádio pode ser separado por co-precipitação com sulfato de cálcio e bário e o urânio pode ser extraído com uma solução de tributilfosfato 5% em hexano ou varso<sup>l</sup>. O ácido fosfórico é separado da solução de cloreto de cálcio e outras impurezas por extração com tributilfosfato não diluído. Na etapa de lixiviação clorídrica, foi obtida uma extração máxima de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 93,2%, utilizando HCl 20% em 3 horas.*

## 1. INTRODUÇÃO

A tecnologia atual de tratamento de rochas fosfáticas gera uma enorme quantidade de rejeito de fosfogesso. Para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, entre 5 a 6 toneladas de fosfogesso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) são geradas [1].

O problema é que esse produto apresenta com frequência, radioatividade causada pela presença do elemento rádio, produto de decaimento do urânio e do tório. A utilização do fosfogesso é por isso, restrita [1].

A remoção do rádio do fosfogesso é difícil e muito dispendiosa. Além disso, na presente tecnologia os lantanídeos presentes ficam também retidos no fosfogesso[1,2].

O ácido clorídrico pode solubilizar as rochas fosfáticas, exceto os minerais silicatos. Seria possível também precipitar o rádio através da adição de uma solução saturada de cloreto de bário ( $BaCl_2$ ) à lixívia obtida, seguida de uma nova adição, porém agora 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. Dispondo deste caminho que controla a solução antes de processá-la, há o favorecimento da separação do cálcio e produção do fertilizante fosfato de amônio, via extração por solvente, utilizando o tributilfosfato. 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[1].

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[1,2].

O urânio pode ser completamente extraído da lixívia, utilizando-se para isso, o tributilfosfato. Porém, deve-se buscar uma concentração ideal de tributilfosfato que iniba a co-extração do ácido fosfórico, alumínio, cálcio e magnésio [1].

## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é o de estudar a rota clorídrica, como alternativa à rota sulfúrica, aplicada ao concentrado apatítico do minério de Angico dos Dias - BA, visando a obtenção do ácido fosfórico como matéria prima para a produção de fertilizantes fosfatados, através de um método que reduza os impactos ambientais, melhore a rentabilidade do processo com o aproveitamento de subprodutos de elevado valor comercial e produção de ácido fosfórico livre de elementos poluentes.

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 Cálculos das energias das reações de formação do ácido fosfórico

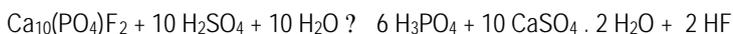
Os dados termodinâmicos, das energia livres padrões de formação, utilizadas nos cálculos a seguir foram extraídos das seguintes fontes: Pouxbaix [3], Latimer [4], Pankaratz [5], Lide [6].

A Tabela 1, a seguir, mostra os valores de energia livre de Gibbs padrões para as substâncias que participam das reações de formação do ácido fosfórico. Esses valores foram utilizados para os cálculos de  $\Delta G_r$  (energia livre de Gibbs das reações).

**Tabela 1 - Valores de energia livre de Gibbs**

Substância	$\Delta G^\circ$ (kJ / mol)
H <sub>2</sub> O	-237,1
HCl	-95,3
HNO <sub>3</sub>	-80,7
HF	-275,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-690,0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-1.124
CaCl <sub>2</sub>	-748,8
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-742,8
CaSO <sub>4</sub>	-1.800
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> )F <sub>2</sub>	-13.022

Os valores das energias livres de Gibbs ( $\Delta G_r$ ) das reações de formação do ácido fosfórico, mostrados a seguir, indicam que a reação do fluorofosfato de cálcio com ácido clorídrico não é espontânea à temperatura ambiente.



$$\Delta G_r = -650,8 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_r = 125,2 \text{ kJ}$$



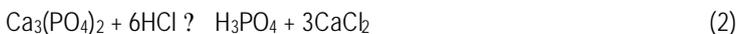
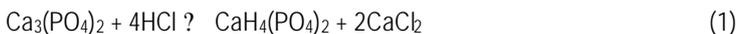
$$\Delta G_r = -106,8 \text{ kJ}$$

### 3.2 Rota clorídrica

O cloreto de hidrogênio (HCl) é um gás nas condições normais de pressão e de temperatura. Suas soluções aquosas são designadas por ácido clorídrico, ou por ácido muriático, quando é de grau industrial [2].

O ácido clorídrico foi descoberto, no século XV, por Basilius Valentinius, mas só começou a ser produzido industrialmente quando foi proibida a liberação indiscriminada do cloreto de hidrogênio para a atmosfera, o que acontecia como resultado da fabricação, pelo processo Leblanc, de barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), matéria prima necessária para a produção de soda cáustica [2].

A utilização de ácido clorídrico na decomposição de concentrados fosfatados, gera um produto contendo uma mistura de fosfato monocálcico e cloreto de cálcio, ou de ácido fosfórico e cloreto de cálcio, dependendo da quantidade de ácido utilizada, como é mostrado abaixo[2]:

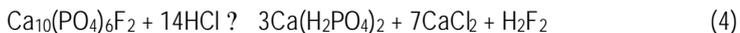


Evaporando-se a solução obtida em (1), resulta um produto pegajoso e denso, impróprio para ser utilizado como fertilizante, devido às propriedades higroscópicas do cloreto de cálcio contido. Por isso a separação do cloreto de cálcio só é possível, tratando a solução com cal, calcário ou álcali dando origem à precipitação do fosfato dicálcico, como indicado na reação (3), que deve ser lavado e filtrado [2].



Embora o  $\text{P}_2\text{O}_5$  contido no fosfato dicálcico seja considerado disponível, não é solúvel em água e deve ser acidificado para poder ser utilizado como fertilizante. A necessidade desses procedimentos e o valor comercial do HCl, podem tornar o processo menos competitivo em relação à clássica rota sulfúrica [2].

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 resumido através das seguintes reações [2]:



Segundo Habashi [7], a rota clorídrica, na produção de ácido fosfórico e seus derivados, nunca foi considerada seriamente porque, quando o ácido clorídrico era apenas um subproduto rejeitado do processo Leblanc, não se conheciam os fertilizantes e a então crescente indústria têxtil, que direcionava o processo para a produção de cloro e de substâncias cloradas. Setenta anos depois da metodologia Leblanc ser implantada, começou a sofrer forte concorrência do processo Solvay, deixando mesmo de ser utilizada durante a 1ª Guerra Mundial (1914-18).

Poderia ter surgido nova oportunidade de aplicação de excedentes de HCl na produção de fertilizantes fosfatados quando, nos anos 40, a produção de plásticos, baseada no cloreto de polivinila, por cloração do etileno, voltou a criar problemas de armazenamento do HCl, mas esses excedentes foram prontamente absorvidos pela crescente indústria do magnésio [7,8]. 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  $\text{H}_2\text{F}_2$  e  $\text{SiF}_4$ , e é usualmente recuperada nas instalações industriais. A maior parte fica em solução e contamina o produto fertilizante, diminuindo a sua qualidade [9,10].

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



De acordo com Pereira [10], a precipitação de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  tem que ser conduzida à temperatura ambiente utilizando-se aproximadamente 267 g de NaCl por litro de lixívia (consumo estequiométrico). Esse valor foi determinado realizando testes de defluoretação com diferentes quantidades de cloreto de sódio, com um tempo de processo de 30 minutos.

#### 4. MATERIAIS E METODOS

O material de estudo foi o concentrado apatítico de Angico dos Dias cuja composição química encontra-se na Tabela 2.

**Tabela 2 - Composição química do concentrado de Angico dos Dias - BA**

<b>Composição</b>	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>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>( % )</b>	27,4	36,4	4,6	16,1	0,51	3,2	0,18

Após as etapas de homogeneização e quartejamento 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 foi utilizado 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

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.

#### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos, na etapa de lixiviação do concentrado apatítico de Angico dos Dias, visando a obtenção de ácido fosfórico, são apresentados a seguir:

5.1 Resultados da análise do concentrado apatítico e dos resíduos de lixiviação por difração de raio x e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

Na Figura 1 está apresentada uma micrografia eletrônica de varredura do concentrado apatítico. Pelo difratograma da Figura 2, pode se observar que os elementos cálcio e fósforo são os principais componentes desse concentrado, confirmando o elevado teor de apatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ).

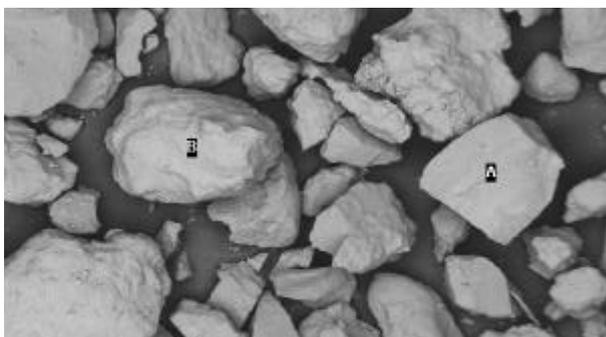


Figura 1 - Imagem de elétrons retro-espalhados obtida em MEV do concentrado apatítico de Angico dos Dias. Destacam-se dois tipos de grãos A e B, sendo este último sílica.

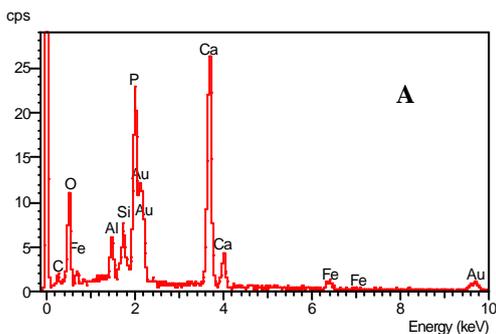


Figura 2 - Espectros de EDS dos grãos A e B da figura anterior, mostrando a sua composição superficial.

Na Figura 3 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). A Figura 4 representa o difratograma dessa mesma amostra, é importante ressaltar que esses resultados corroboram com os resultados analíticos obtidos.

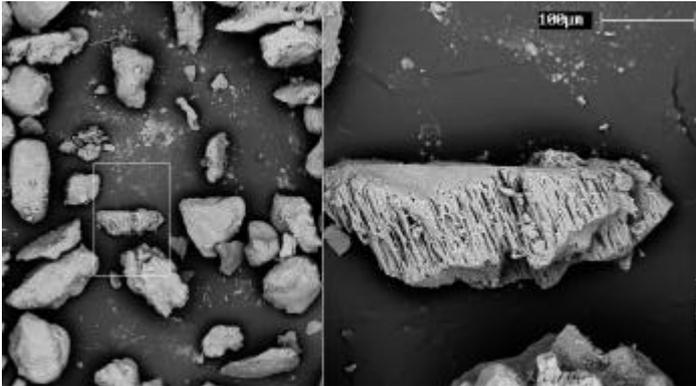


Figura 3- Imagem de elétrons retro-espalhados obtida em MEV do resíduo de lixiviação nas melhores condições experimentais

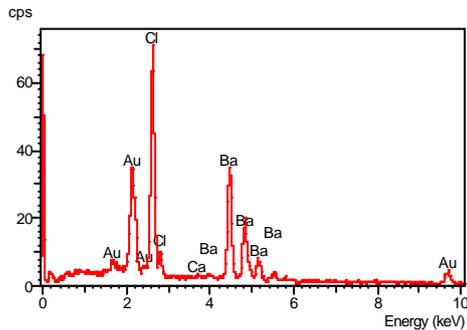


Figura 4- Espectros de EDS dos grãos, de forma geral, da figura anterior mostrando a sua composição superficial.

Podemos observar que ainda foi encontrado algum grão de apatita no resíduo de lixiviação, porém não foi observado picos de fósforo, cálcio e fluor no difratograma, indicando que houve boa solubilização do fluorofosfato de cálcio do material de estudo.

## 5.2 Efeito da concentração de ácido clorídrico na extração de ácido fosfórico

Nas Figuras 5, 6, 7 e 8 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 extração com o aumento da concentração do ácido usado e do tempo de lixiviação. Na Figura 5, observa-se que no tempo de 3 horas obteve-se uma melhor extração de  $P_2O_5$  com 62,7% de extração.

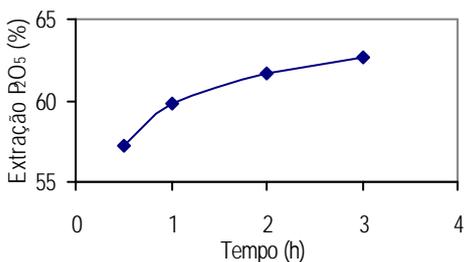
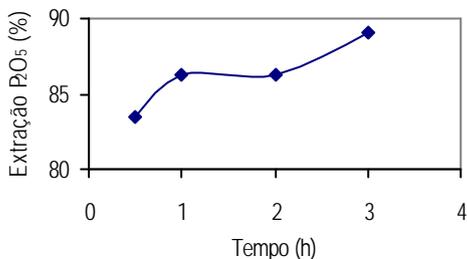


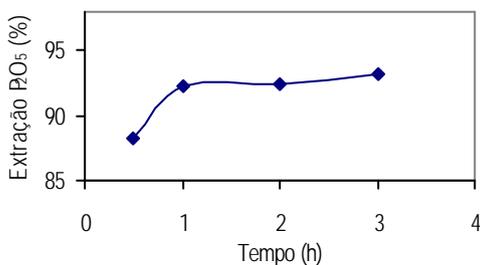
Figura 5- Influência do tempo de lixiviação na extração de  $P_2O_5$  (%), utilizando HCl 10%, à 25°C.

A Figura 6 mostra os resultados de extração 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.



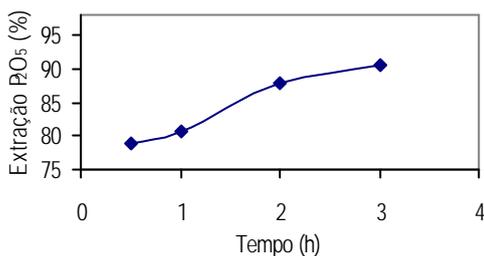
**Figura 6 - Influência do tempo de lixiviação na extração de  $P_2O_5$  (%), utilizando HCl 15%, à 25°C.**

O valor máximo de extração de  $P_2O_5$  foi obtido utilizando-se uma solução de HCl 20%, como mostrado na Figura 7. Observa-se que em 3 horas de lixiviação foi alcançada 93,2% de extração.



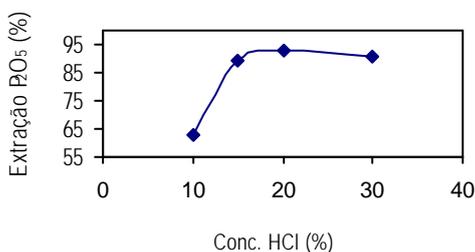
**Figura 7 - Influência do tempo de lixiviação sobre a extração de  $P_2O_5$  (%), utilizando HCl 20%, à 25°C.**

A Figura 8 mostra os resultados de extração 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 com os obtidos por Pereira[10], quais o maior valor de extração de  $P_2O_5$  foi alcançado utilizando HCl 20%.



**Figura 8 - Influência do tempo de lixiviação sobre a extração de  $P_2O_5$  (%), utilizando HCl 30%, à 25°C.**

Em relação aos resultados de extração de  $P_2O_5$ , verifica-se na Figura 9, que a concentração de ácido clorídrico exerce uma forte influência nessa extração. Observa-se que utilizando uma solução de HCl 20%, com um tempo de lixiviação de 3 horas, obteve-se uma extração máxima de 93,2%.



**Figura 9 - Influência da concentração de HCl na extração de  $P_2O_5$  (%) com 3 horas de lixiviação, à 25°C.**

## 6. CONCLUSÕES

Os testes de lixiviação clorídrica, do concentrado apatítico de Angico dos Dias, foram bastante satisfatórios, podendo ser apresentada como uma rota alternativa para extração de  $P_2O_5$  na forma de ácido fosfórico, visto que este processo eliminaria o problema da poluição causada pelo fosfogesso radioativo. Como resultado do presente trabalho pode-se concluir que: a) nas melhores condições experimentais (concentração de ácido clorídrico 10% e tempo de lixiviação de 3 horas) foi possível obter 93,2% de solubilização de  $P_2O_5$ ; b) à medida que aumenta a concentração de ácido clorídrico, aumenta-se a extração de  $P_2O_5$ , obtendo-se uma extração máxima com ácido clorídrico 20%; c) acima da concentração de 20% não há melhora na extração de  $P_2O_5$ .

## 7. PRÓXIMAS METAS

Visando completar os resultados obtidos neste trabalho, tem-se o objetivo de estudar: a) a influência da temperatura de lixiviação sobre a extração de  $P_2O_5$ ; b) a etapa de defluoretação, utilizando NaCl; c) a influência da razão de tributilfosfato (TBT):lixívia, na extração de fosfato.

## 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) HABASHI, F.; AWADALLA, F.T. & XIN-BAO, Y., The Hydrochloric Acid Route for Phosphate Rock, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **38**, p.115-126, 1987.
- 2) LAPIDO- LOUREIRO, F. E., Problemática da Produção de produção de ácido fosfórico seguindo as rotas clorídrica e nítrica, com recuperação de subprodutos: estado de arte, CETEM, 2000.
- 3) POUXBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, *National Association of Corrosion Engineers*, Houston, 1974.
- 4) LATIMER, W.M., The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, Inc., 1952.
- 5) PANKRATZ, L.B., Thermodynamic Properties of Elements and Oxides, *Bulletin* 672, U.S. Bureau of Mines.
- 6) LIDE, R. D.& FREDERIKSE, H. P. R., Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, INC., 75<sup>th</sup> edition, 5, p.4-47 1994-1995.
- 7) HABASHI, F., Trends in fertilizer technology and its impact on the environment . *Materials and society*, **9** (3): 393-409, 1985.
- 8) HABASHI, F. & AWADALLA, F.T., In situ and dunt leaching of phosphate rock. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **27**, 11: 2165-9, 1988.
- 9) SHEVE, R. N.; BRINK JR., J. A., Fabricação de Ácido Fosfórico por Via Úmida para Fertilizantes e Sais, *Indústrias de Processos Químicos*, p.224, 1997.
- 10) 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.