

# **ROTA ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ORTOFOSFÓRICO A PARTIR DE CONCENTRADO APATÍTICO DE ANGICO DOS DIAS (BA/PI)**

**Kenia Garrido Marques de Sousa**

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

**Francisco Lapido Loureiro**

Orientador, Eng. Geólogo, PhD

**Roberto Emery Trindade**

Co-orientador, Eng. Metalúrgico, M.Sc., PhD

## **RESUMO**

*O método tradicional de produção de ácido fosfórico (ortofosfórico –  $H_3PO_4$ ), via lixiviação sulfúrica de concentrados apatíticos, embora seja um processo bem estabelecido, cria problemas ambientais pela formação de enormes volumes de rejeitos (4-5 toneladas de*

*fosfogesso, por tonelada de  $H_3PO_4$ ), com radioatividade, e que dão origem a drenagem ácida. No presente trabalho são apresentados alguns aspectos fundamentais da dissolução do fósforo utilizando a lixiviação clorídrica como rota alternativa.*

## **1. INTRODUÇÃO**

No Brasil, o avanço das fronteiras agro-pecuárias e a necessidade de se aumentar a produtividade têm feito crescer o consumo de fertilizantes. Da auto-suficiência de fosfatados em 1985, o país passou a importador. Em 1998, comprou no exterior 826.000 t de concentrados de apatita (45,5 milhões de dólares) e 317.000 t de ácido fosfórico (117,8 milhões de dólares), fonte: DNPM. Por outro lado, o Brasil tem uma capacidade instalada para produção de ácido clorídrico de 330.880 ton, mas em 1997, as vendas declaradas foram de 113.900 t o que traduz forte capacidade ociosa, fonte: ABIQUIM.

A rota sulfúrica, única seguida no Brasil, apresenta alguns problemas, tais como: i) impacto ambiental provocado pelo rejeitos; ii) restrito aproveitamento do fosfogesso produzido como subproduto. Além disso inexistem, no Brasil,

depósitos econômicos de enxofre, elemento necessário para produção de ácido sulfúrico (em 1998 importou-se 1,4 Mt no valor de 56,7 milhões de dólares - fonte: DNPM).

Acredita-se, portanto, que rotas e metodologias alternativas devam ser investigadas a fim de se optar por aquela que ofereça maiores vantagens no contexto brasileiro.

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho tem por objetivo definir alguns parâmetros da lixiviação clorídrica de um concentrado apatítico de Angico dos Dias, tais como: concentração do agente lixiviante e tempo de lixiviação. A percentagem de sólidos na polpa foi mantida constante em cerca de 20%. Os resultados foram analisados em função dos teores de P e Ca nas soluções. São apresentados ainda os resultados da investigação mineralógica do concentrado e do resíduo após a lixiviação.

## **3. METODOLOGIA**

Para os testes exploratórios de lixiviação de fósforo com HCl foram utilizados 100 g de concentrado fosfático solubilizados em 500 mL de HCl de diferentes concentrações (5%, 10%, 15% e 30%), à temperatura ambiente ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e mantidos a uma velocidade branda de agitação. Com intervalos de uma hora foram retiradas alíquotas de 30 mL e ao final de cinco horas a solução resultante, juntamente com as alíquotas, foi enviada para análises químicas. O resíduo final foi também analisado quimicamente e caracterizado no MEV/EDS e difração de raios-X.

O fluxograma apresentado na Figura 1 mostra as etapas do processo utilizado nos ensaios de lixiviação com HCl.

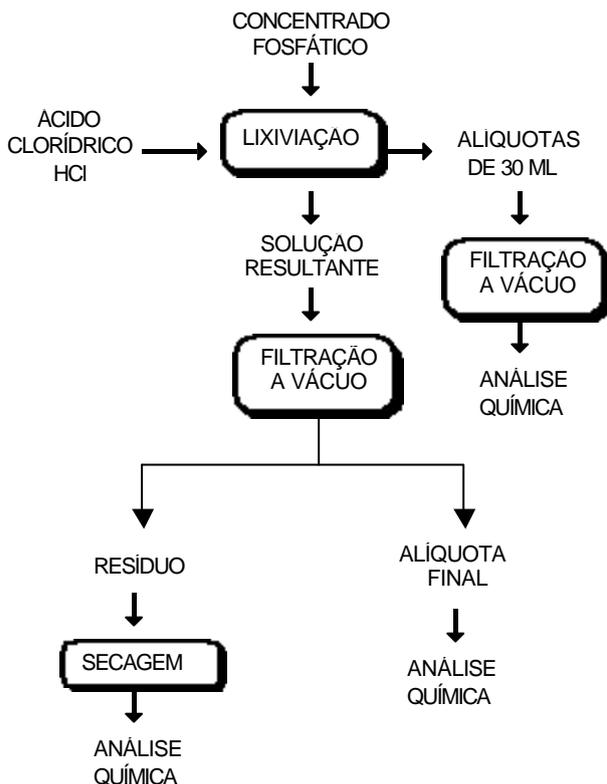
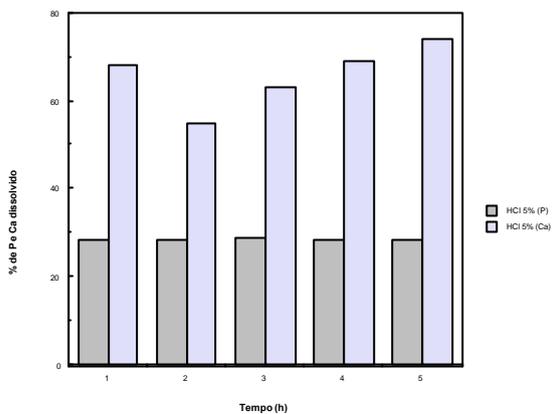


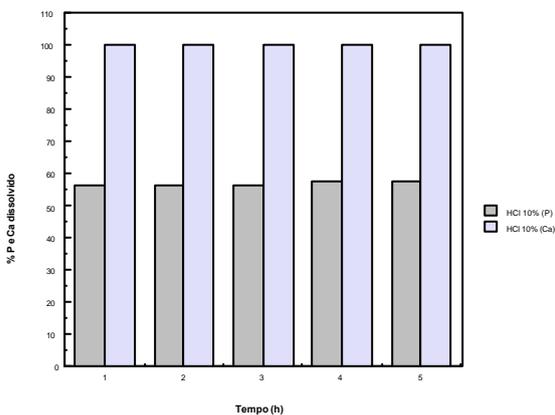
Figura 1 – Fluxograma do processo de lixiviação a partir do concentrado apatítico de Angico dos Dias (BA/PI)

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

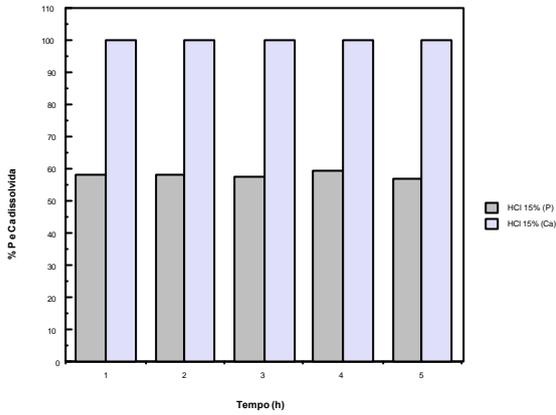
As Figuras 2, 3, 4 e 5 apresentam a % de P e de Ca dissolvidos em função da concentração de ácido clorídrico utilizado nas lixiviações. Obteve-se uma solubilização total de Ca com 10% de HCl e de P com 15% de HCl, e a geração de  $H_3PO_4$  e  $CaCl_2$ . Este produto, que será rejeito, tem aplicações industriais nos seguintes sectores: tratamento de metais/metallurgia, fertilizantes, petrolífero, construção civil, alimentício e tratamento de águas.



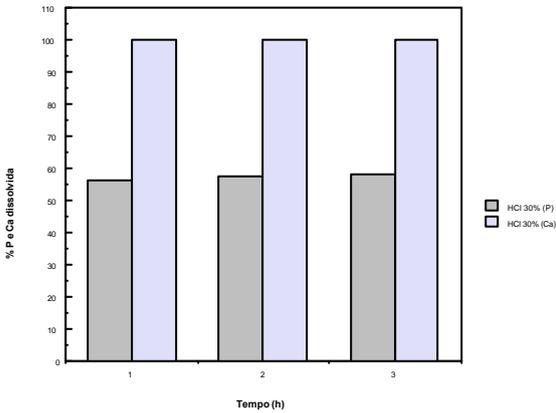
**Figura 2 – Influência do tempo de lixiviação sobre a % de P e Ca dissolvida em HCl 5%.**



**Figura 3 – Influência do tempo de lixiviação sobre a % de P e Ca dissolvida em HCl 10%.**

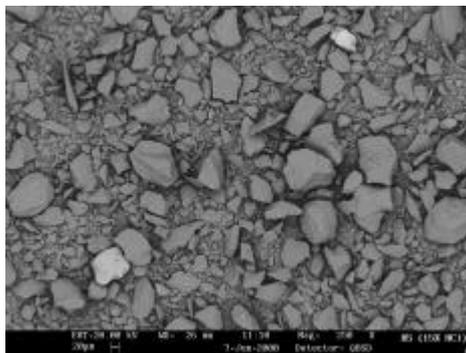


**Figura 4 - Influência do tempo de lixiviação sobre a % de P e Ca dissolvida em HCl 15%.**



**Figura 5 - Influência do tempo de lixiviação sobre a % de P e Ca dissolvida em HCl 30%.**

Observou-se que a concentração de HCl é um fator relevante entre 5% e 15%. Uma hora de lixiviação, com HCl a 10%, foi suficiente para solubilizar todo cálcio e mais de 60% do fósforo e, de acordo com a análise mineralógica, não foram identificados minerais de e/ ou com fósforo no resíduo final (Figura 6 e Anexos). Estas imagens mostram que, no resíduo, restou apenas quartzo, com pouquíssimos feldspato, caulinita, oxihidróxidos de ferro, baddeleyita e zircão. O espectro de difração obtido (Anexo 1) acusou quartzo como fase predominante e presença menor de feldspato. As análises ao MEV/EDS confirmaram a análise difratométrica, tendo sido observado predominantemente quartzo na amostra e partículas contaminantes de feldspatos e, provavelmente, compostos tipo caulinita. Acusou também a presença de zircão e baddeleyita em pequenas quantidades. As imagens, Figura 6 e anexos, exemplificam as características comentadas.



**Figura 6 – Imagem MEV, geral, das partículas constituintes da amostra de resíduo de lixiviação ácida do concentrado fosfático (15% HCl).**

## **5. CONCLUSÕES**

Nos ensaios preliminares, durante a lixiviação do concentrado fosfático com HCl, observou-se que a concentração do lixiviante é relevante para a quantidade de fósforo dissolvido, e que na primeira hora consegue-se uma

solubilização completa (difratometria e MEV) tanto de cálcio quanto de fósforo com HCl a 15%. Uma concentração de HCl não superior a 15%, foi suficiente para indicar, através dos resultados obtidos, a viabilidade técnica do processo.

A rota clorídrica para produção de ácido fosfórico a partir de concentrados fosfáticos, pode contribuir para a redução/eliminação dos problemas de poluição ambiental provocados pelo fosfogesso (drenagem ácida e radioatividade) e, também, viabilizar a recuperação, de elementos raros, tais como terras raras e rádio.

A utilização de HCl parece ser uma opção viável, no contexto brasileiro (carência de enxofre e forte capacidade ociosa de produção de ácido clorídrico) e, mais especificamente, no caso do minério apatítico de Angico dos Dias que estudamos.

São sugeridos testes posteriores para separação de cloreto de cálcio do ácido fosfórico e extração das terras raras e rádio.

## **AGRADECIMENTOS**

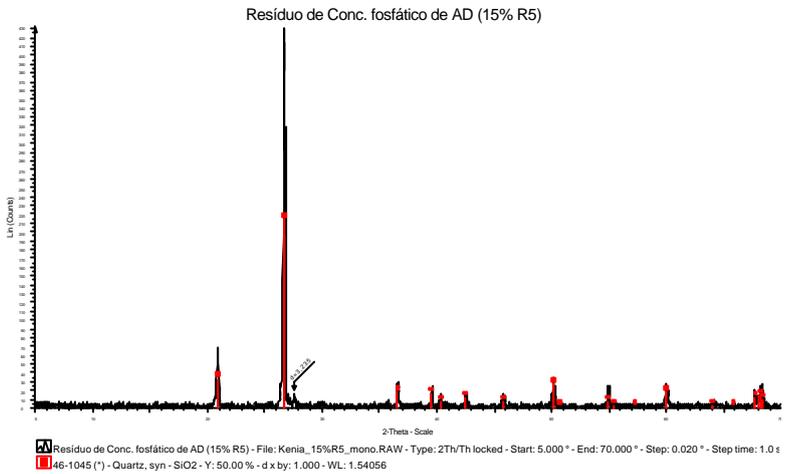
- ◆ Ao Eng.<sup>o</sup> Geólogo Francisco Lapido Loureiro e ao Eng.<sup>o</sup> Metalúrgico Roberto E. Trindade, pela orientação na escolha da temática e no desenvolvimento da metodologia do trabalho;
- ◆ Ao geoquímico Amaldo Alcover Neto, pela caracterização mineral dos resíduos da lixiviação (análises por difração de raios X e microscopia eletrônica – MEV / EDS);
- ◆ Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

## **REFERÊNCIAS**

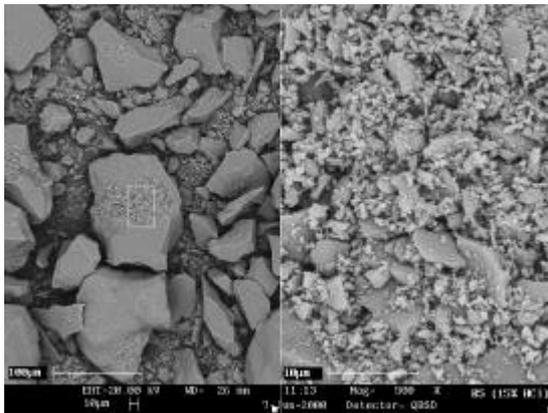
1. ABIQUIM - Anuário da Indústria Química Brasileira, 1998.
2. ALCOVER NETO, A., Boletim de Análise de Caracterização Mineralógica, CETEM/ CNPq, 2000.
3. CALMANOVICI, C.E. ET AL., Aptidão tecnológica de alguns fosfatos brasileiros, Anais do V Encontro Nacional de Rocha Fosfática, São Paulo, p. 329, 1990.

4. Comunicação Interna do Centro SPIN da Escola de Minas de Saint-Étienne – CETEM
5. DNPM - Sumário Mineral, 1999.
6. HABASHI, F The Recovery Of Uranium And The Lanthanides From Phosphate Rock, Canada, 1997.,p. 214-218.
7. HABASHI, F. Trends in Fertilizer Technology and Its Impact on the Environment Materials and Society, Vol. 9, Nº 3, p 393-409, 1985.
8. HABASHI, F, AWADALLA, F.T., In Situ and Dump Leaching of Phosphate Rock, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 27, nº11, p. 2165-2169, 1988.
9. HABASHI, F.; AWADALLA, F. T.; Yao, Xin-bao – The Hydrochloric Acid Route for Phosphate Rock, J. Chem. Tech. Biotechnol, p. 115-126, 1987.
10. HABASHI, F.; AWADALLA, F. T.; ZAILAF, M. – The Recovery Of Uranium And The Lanthanides From Phosphate Rock, 1985.
11. LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V. Problemática da Produção de Ácido Fosfórico Seguindo as Rotas Clorídrica e Nítrica, com Recuperação de Subprodutos – Estado de Arte, Relatório PADCT - CETEM/CNPq, 1999. 67 p.
12. MINÉRIOS E MINERALES Fosfato Rio de Janeiro: EMEP editorial Ltda. Edição 215 Ano 18 Jan/ Fev 1997, p. 25-35.
13. MINÉRIOS E MINERALES Rochas Fosfáticas/Fertilizantes Rio de Janeiro: EMEP editorial Ltda. Edição 225 Ano 18 Jan/ Fev 1998, p. 20-23.
14. SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A., Fabricação de Ácido Fosfórico por Via Úmida para Fertilizantes e Sais, Indústrias de Processos Químicos, p.224, 1997.
15. UMEDA, K. ABRÃO, A. (1975). “Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras-raras por precipitação homogênea com uréia-água oxigenada”, Instituto de Energia Atômica, vol. 382.

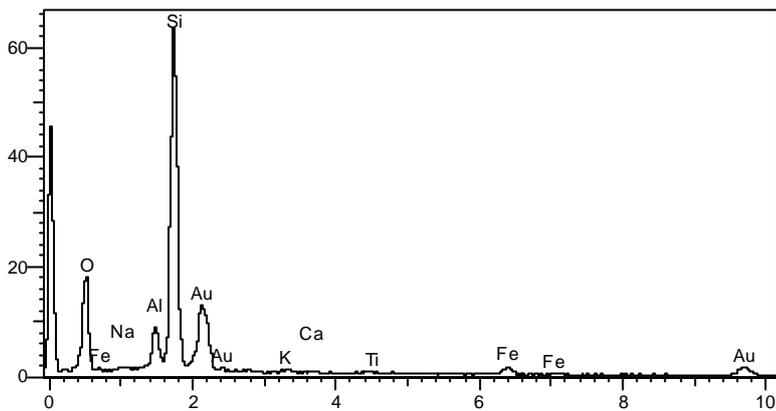
# ANEXOS



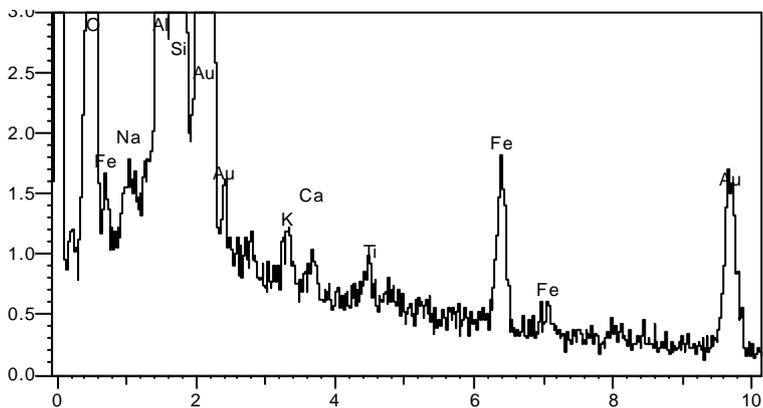
**Anexo 1 - Difratoograma de raios X da amostra de resíduo de lixiviação ácida de concentrado fosfático (R5, 15 % HCl).**



**Anexo 2 – Imagem obtida ao MEV do resíduo de lixiviação do concentrado fosfático com 15% HCl**



Anexo 3 – Espectro EDS obtido sobre toda a superfície mostrada no detalhe da Figura 6



Anexo 4 - Detalhe do espectro anterior