

outros, principalmente o comprimento e grau de ramificação de sua cadeia carbônica, sua natureza mais ou menos ácida e sua partição entre as fases aquosa e orgânica (5).

Entende-se aqui que a diferença de desempenho observada é principalmente o resultado da combinação desses fatores, dentre outros, que deverão ser objeto de avaliação em trabalho futuro.

5. CONCLUSÃO

Os ensaios realizados permitiram concluir quanto a superioridade de extração do ácido 2 etil-hexil fosfônico mono 2 etil-hexil éster (lonquest 801), sobre o ácido bis (2, 4, 4-trimetil-pentil) fosfínico (Cyanex 272), nas condições ensaiadas.

Uma avaliação mais completa da aplicação dos reagentes em questão somente poderá ser feita com a realização de ensaios de reextração.

BIBLIOGRAFIA

1. GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Rare earths-their preparation and applications, Indian Journal of Technology, V.28, Jun-Ago, pp. 247-258, 1990.
2. KAPLAN, S. Rare earths: worldwide markets, applications, technologies, Business Communications Company. 1989.
3. RITCEY, G. M., ASHBROOK A. W. Solvent extraction principles and applications to process metallurgy-Part I, Amsterdam: Elsevier, 1984.
4. MIRANDA Jr., P, SOARES, P. S. M. Ensaio para extração por solventes de lantanídeos com ácido fosfônico. In: XVIII Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo. Publicação ACIESP, n.89, p.201-207, 1994.
5. MARCUS, Y., KERTES, A. S. Ion exchange and solvent extraction of metals complexes. London: Wiley-Interscience, 1969.

Estudo de Rotas Alternativas para Beneficiamento dos Fosfatos Brasileiros

Marcia Sequeira Conte

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Themis Carageorgos

Orientadora, Engenheira Química, Ph.D

Francisco E. Lapido Loureiro

Co-orientador, Engenheiro Geólogo, Ph.D

RESUMO

O método tradicional, via ácido sulfúrico, para obtenção de fertilizantes fosfatados ocasiona uma série de problemas de cunho ecológico e econômico. No presente estudo propõe-se, como rota alternativa, a lixiviação da rocha fosfática com o ácido nítrico, visando não só a produção de fertilizantes mas também a recuperação dos elementos de terras-raras.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e, por consequência, a necessidade de se aumentar as áreas de plantio e incrementar o rendimento da produção agrícola, em uma economia globalizada altamente competitiva, vem exigindo o crescente emprego de fertilizantes.

No Brasil, o constante avanço das fronteiras agro-pecuárias tem exercido forte pressão nesse sentido. Novos complexos minero-industriais serão certamente implantados junto das áreas mineiras e dos grandes centros consumidores. Há forte tendência para que a produção de fertilizantes fosfáticos se concentre junto dos depósitos de rochas fosfáticas (1). No Brasil, a rocha fosfática pode ser solubilizada no interior do país, e, por contar com a proximidade do mercado consumidor, seu preço final, mesmo sem os descontos trazidos pela otimização, é compatível com o das rochas importadas, nas mesmas condições geográficas de solubilização (2).

Há, no entanto, a necessidade de se estudar rotas e metodologias alternativas à tradicional rota sulfúrica, para se optar por aquela que ofereça maiores vantagens técnicas, econômicas e ecológicas em novos pólos industriais de fertilizantes fosfáticos que venham a ser criados no Brasil.

A rota sulfúrica, única seguida no Brasil, apresenta alguns problemas, tais como : formação de grandes volumes de rejeitos (5 t de fosfogesso por tonelada de P_2O_5 produzido) (3); radioatividade e acidez do fosfogesso, o que limita a sua utilização (em 1978 já existiam 200 Mtc* rejeitadas na Flórida e, embora o consumo anual de gesso nos EUA fosse de 20,6 Mtc, eram aproveitadas apenas 0,6 Mtc desse fosfogesso) (4); não permitir a recuperação de produtos de alto valor comercial, como os elementos de terras-raras (ETR); existência de fortes condicionantes ambientais;

Assim, a substituição da rota sulfúrica pela rota clorídrica, ou mesmo nítrica, parece uma alternativa promissora para contornar alguns desses problemas.

O presente trabalho apresenta um estudo preliminar da lixiviação de ETR de um concentrado de rocha fosfática, usando o ácido nítrico como agente lixiviante. Assim, foram estudados alguns parâmetros importantes da lixiviação, como tempo de reação, percentual de sólidos na polpa, concentração do agente lixiviante e velocidade de agitação da polpa.

2. OBJETIVO

Estudar alguns parâmetros, como tempo de reação, percentual de sólidos na polpa, concentração do agente lixiviante e velocidade de agitação na lixiviação de um concentrado de apatita com HNO_3 , visando a recuperação dos ETR presentes.

* Mtc → Milhões de toneladas curtas

3. METODOLOGIA

3.1 Análise granulométrica do concentrado

Foi realizada uma análise granulométrica do concentrado final do minério de fosfato apatítico, proveniente de Catalão-GO. O concentrado foi manualmente quarteado em laboratório até que se obtivesse o peso desejado. (em torno de 100 g de amostra representativa para cada teste).

3.2 Análise mineralógica do concentrado

A amostra do concentrado foi tratada por inteiro, tendo sido submetida a uma separação em dois meios de diferentes densidades. As frações assim obtidas foram embutidas em resina epoxi (araldite) para posterior polimento e observação ao microscópico eletrônico de varredura (MEV) com analisador pontual por dispersão de energia (EDS).

3.3 Análise química do concentrado

Pesou-se 0,2 g do material, adicionou-se 5 mL de ácido sulfúrico em bécher de 250 mL e colocou-se em chapa de aquecimento a 250 - 300°C durante 3 horas. Após esse tempo, o conteúdo foi evaporado à temperatura de 300°C até atingir a secura. Após o resfriamento, adicionou-se 25 mL de ácido clorídrico P.A. (VETEC) para dissolver o resíduo, aquecendo para completa dissolução. Finalmente, acrescentou-se 25 mL de água destilada e filtrou-se a solução, a fim de remover por completo todas as partículas insolúveis do resíduo. Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 100 mL e enviou-se para a análise por espectrometria de plasma.

3.4 Lixiviação com ácido nítrico

Utilizou-se ácido nítrico P.A. (Merck) para constituir uma polpa de 500 mL num reator com capacidade de 1000 mL. A polpa foi agitada usando-se um agitador mecânico da marca IPAS que permitia variações na rotação de 50 a 3000 rpm. Após cada teste, a polpa foi filtrada a vácuo e o resíduo foi lavado, secado ao ambiente, homogeneizado e submetido à análise química dos

ETR (Ce, La, Pr, Eu, Nd, Sm), de fósforo (P) e cálcio (Ca). Optou-se por analisar o resíduo, ao invés da lixívia, por essa conter ácido fluorídrico (HF), que danificaria a tocha de quartzo do plasma. A solubilização do resíduo, com conseqüente eliminação do HF, foi realizada segundo procedimento descrito anteriormente para a análise química do concentrado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise granulométrica realizada na série de peneiras Tyler, no concentrado de apatita de Catalão.

Tabela 1 - Resultado da análise granulométrica do concentrado

Malha (#)	Abertura (mm)	%Acumulada (abaixo)	%Peso
+ 35	0,42	99,96	0,034
- 35 + 48	0,297	99,77	0,20
- 48 + 65	0,21	96,64	3,13
- 65 + 100	0,149	80,67	15,97
- 100 + 150	0,105	62,72	17,97
- 150 + 200	0,074	42,62	20,10
- 200	0	0	42,32

Pode-se observar que aproximadamente 80% do material estão numa granulometria entre 65 e 100 malhas, e 40% abaixo de 200 malhas.

A análise pelo MEV mostrou que a apatita $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$ e a monazita $[4(La,Ce)PO_4]$ são os principais minerais de fosfato, sendo que os ETR estão basicamente contidos na monazita. Os resultados do MEV mostraram ainda que 50% dos ETR se encontram na monazita.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise química do concentrado.

Tabela 2 - Resultados da análise química do concentrado de apatita

Elementos	Concentração (%)
ETR	1,03
P ₂ O ₅	37,41
CaO	51,94
F	0,91
Outros (Mg, Sr, Ba, U, Th, Y, Nb, Cl)	8,71
Total	100,00

4.2 Lixiviação

Foram estudados os efeitos da concentração de HNO₃, percentual de sólidos na polpa, tempo de reação e velocidade de agitação da polpa, na dissolução do concentrado de apatita.

As Figuras (1 - 4) apresentam os efeitos dos parâmetros analisados na dissolução do concentrado de apatita, em termos de P₂O₅ e ETR.

A Figura 1 ilustra o efeito da concentração de HNO₃ sobre a extração dos ETR e do P₂O₅.

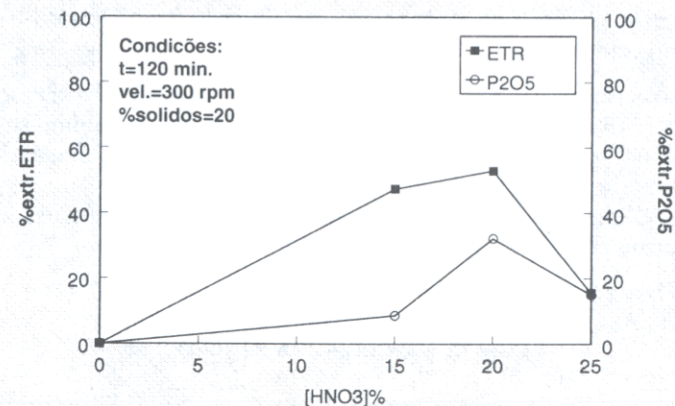


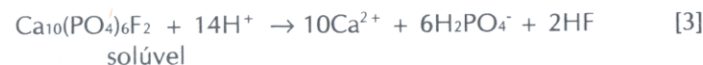
Figura 1 - Influência da concentração do HNO₃ na extração de P₂O₅ e ETR do concentrado de apatita

Pode ser observado que, para as concentrações de ácido de 15% e 20%, conseguiu-se uma alta extração dos ETR, 47,3% e 52,9% respectivamente. A extração decresceu para 15,4%, quando usou-se uma concentração de HNO₃ de 25%. A curva de extração para o P₂O₅ seguiu a mesma tendência da dos ETR, mas a melhor extração foi de 32,2% com 20% de HNO₃. Esses resultados estão de acordo com Habashi (5), que menciona as seguintes reações para o processo de lixiviação da apatita:

a) altas concentrações de ácido



b) baixas concentrações de ácido



Portanto, em concentrações altas de HNO₃ (25%) forma-se o CaHPO₄, que é insolúvel em água e pode bloquear as superfícies das partículas, dificultando o processo de lixiviação.

O efeito do percentual de sólidos na extração dos ETR e do P₂O₅ é mostrado na Figura 2.

Pode-se observar que houve um aumento marcante na extração dos ETR, de 18,4% para 52,9%, quando aumentou-se a concentração de sólidos de 15% para 20%. Para 25% de sólidos, a extração dos ETR não alterou-se. Na extração de P₂O₅, o efeito dos sólidos não foi tão pronunciado e a extração máxima, 32,2%, ocorreu com 20% de sólidos.

A Figura 3 apresenta o efeito do tempo de reação (30, 60 e 120 min.) sobre a extração dos ETR e do P₂O₅.

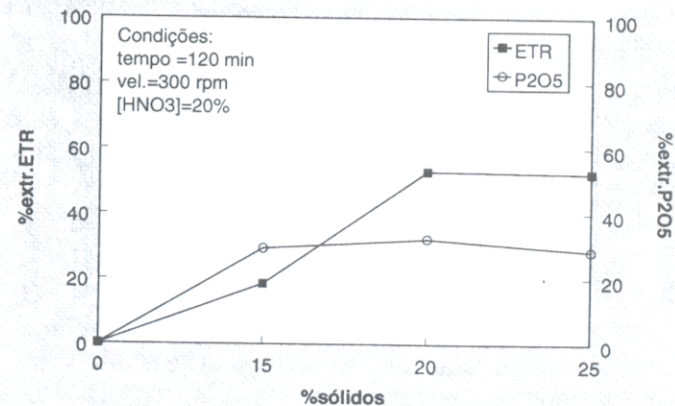


Figura 2 - Influência do percentual de sólidos na extração de P₂O₅ e ETR do concentrado de apatita

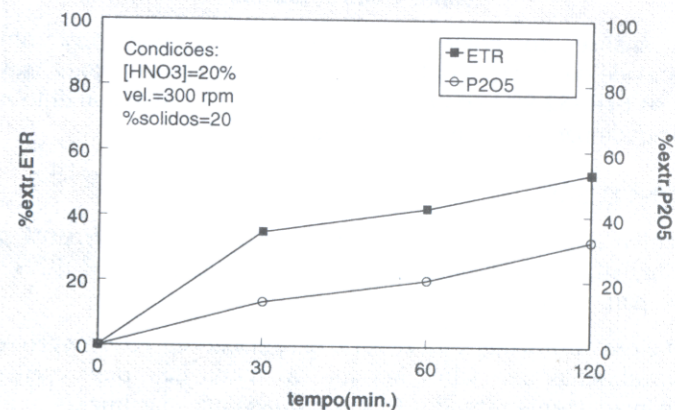


Figura 3 - Influência do tempo de lixiviação na extração de P₂O₅ e ETR do concentrado de apatita

Nota-se que as maiores extrações dos ETR e P₂O₅, 52,9% e 32,2% respectivamente, foram alcançadas num tempo de reação de 2 horas. Um aumento no tempo de lixiviação poderá aumentar o percentual de extração.

Na Figura 4, observa-se o efeito da velocidade de agitação da polpa sobre a extração dos ETR e do P_2O_5 .

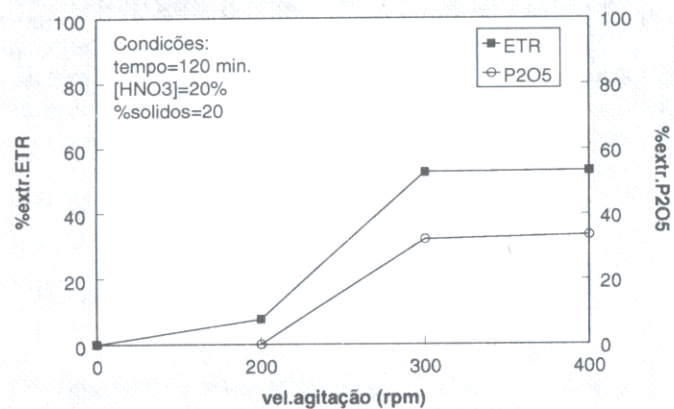


Figura 4 - Influência da agitação na extração de P_2O_5 e ETR do concentrado de apatita

Pela análise do gráfico, pode-se perceber que para uma velocidade de 300 rpm obtiveram-se as melhores extrações, tanto para os ETR (52,9%) como para o P_2O_5 (32,2%). Um aumento na velocidade para 400 rpm não alterou a extração.

5.CONCLUSÃO

As melhores extrações foram obtidas com 20% de HNO_3 , 20% de sólidos, 300 rpm e 2 horas de reação, tanto para os ETR (52,9%) como para o P_2O_5 (32,2%).

As maiores extrações para os ETR em relação ao P_2O_5 devem-se provavelmente ao fato de que a monazita, que contém aproximadamente 50% dos ETR, é oxidada mais facilmente que a apatita (maior teor de P).

AGRADECIMENTOS

Ao CETEM, pelo apoio material, e ao PIBIC/CNPq, pelo suporte financeiro.

BIBLIOGRAFIA

1. EDMONSON, N. Phosphate trade patterns in the new world order. *Mining Engineering*, Dec 1995, p.1129-35.
2. ALBUQUERQUE, G. de S. C. de. *A produção de fosfato no Brasil: uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1996. 130p.(Série Estudos e Documentos, 31)
3. RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J., SAMEK, R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of Total Environment*, v.149, p.1-38. 1994.
4. VILLAS BÔAS, R. C. Perspectivas tecnológicas no aproveitamento do fosfogesso. In: *II Encontro Nacional de Rocha Fosfática*, IBRAFOS, p.123-39. 1981.
5. HABASHI, F. A new approach to the processing of phosphate rock. *Tema*, v.2, n.3-4). Rio de Janeiro: CETEM, 1995.