



LIXIVIAÇÃO SELETIVA DO MINÉRIO FOSFÁTICO SÍLICO-CARBONATADO UTILIZANDO ÁCIDO CLORÍDRICO

**SILVA, M.T.B.¹, MAGALHÃES, D.G.¹, SANTOS, L.H.¹,
BARRETO, E.J.², TEIXEIRA, H.G.³**

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG),
Departamento de Minas e Construção Civil. E-mail m_talles12@hotmail.com;
douglasmagalhães@gmail.com; leandro.ufmg.minas@gmail.com

²Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP),
Instituto de Ciências Exatas e Aplicadas. E-mail: ezequiel.ufop@gmail.com:

³Mozaic Fertilizantes, Complexo Minerador de Tapira-MG.
E-mail: henrique.teixeira@mosaicco.com.br

RESUMO

Estudos relacionados ao beneficiamento de minérios fosfáticos complexos, contendo ganga silicatada e carbonatada, mostram que a obtenção de concentrados via flotação é dificultada em consequência das semelhanças nas propriedades físico-químicas dos minerais constituintes. Devido a isto e a crescentes estudos na área hidrometalúrgica para recuperação de P_2O_5 , este trabalho tem por objetivo a aplicação da lixiviação ácida, por meio clorídrico, em um minério sílico-carbonatado de origem ígnea. Os efeitos da concentração de ácido, temperatura de reação, porcentagem de sólidos, tempo de reação e agitação foram investigados. Os resultados mostram que as condições experimentais ótimas para o ácido clorídrico foram: concentração de 20% (v/v), temperatura de reação 25 ° C, 10% de sólidos, tempo de reação de 60 min, e agitação de 1160 RPM a maior recuperação de P_2O_5 foi de 95,78%.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviação ácida; minério sílico-carbonatado; recuperação de P_2O_5 .

ABSTRACT

Studies related to the beneficiation of complex phosphate ores with silicates and carbonates gangue, demonstrate that the obtaining of concentrates by flotation is difficult, since the similarities in the physicochemical properties of the constituent minerals. In order to evaluate the possibility of concentration of these ores, the present work studied the use of acid leaching, through hydrochloric acid, whit the objective of finding recoveries of P_2O_5 that make feasible the beneficiation of the silicate-carbonate. The acid's effects concentration, reaction temperature, solids percentage, reaction time and stirring were investigated. The results show that the optimum experimental conditions for hydrochloric acid were: concentration of 20% (v/v), reaction temperature 25 ° C, 10% solids, reaction time of 60 min, and agitation of 1160 rpm the highest recovery of P_2O_5 was 95, 78%.

KEYWORDS: Acid leaching; silicate-carbonate ore; recovery of P_2O_5 .

1. INTRODUÇÃO

Para atender à alta demanda de alimentos, embalada pelo crescimento populacional, a produção de fertilizantes aumentou de forma abrupta. Em resposta a essa exigência, os minérios fosfáticos de teores mais elevados foram se esgotando e a quantidade de minérios complexos e de baixo teor aumentando. Dentre os recursos minerais de maior complexidade no processo de beneficiamento, os minérios sílico-carbonatados ocupam um lugar de destaque. Trata-se de um minério fosfático que apresenta significativa quantidade de silicatos magnesianos e carbonatos.

Durante anos, vários estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de métodos capazes de aumentar a seletividade na separação de apatita e gangas silicatada e carbonatada. Entre os estudos, destacam-se os de estão Oliveira & Peres (2010), Paiva *et al.* (2011), Albuquerque *et al.* (2012), Souza *et al.* (2014), Santos *et al.* (2015) e Coutinho (2016) na área de flotação, Ashraf, *et al.* (2005), Jian-Rui & Jie, (2006), Zafar & Ashraf (2007) e Gharabaghi, *et al.* (2010) na área de metalurgia extrativa.

Levando em conta a dificuldade de obtenção de concentrados de fosfatos a partir de minérios sílico-carbonatados via flotação e os crescentes estudos hidrometalúrgicos para recuperação de P_2O_5 , esse estudo avaliou a possibilidade de aplicar a lixiviação ácida, por meio de clorídrico, em um minério sílico-carbonatado de origem ígnea. De maneira geral, acredita-se que esta pesquisa poderá contribuir para aumentar a compreensão do comportamento do minério sílico-carbonatado e a forma como este reage quando submetido à lixiviação ácida seletiva.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O minério provém do *underflow* da deslamagem que alimenta o condicionador da flotação *rougher* de apatita. Foi realizada uma campanha de amostragem onde, com o auxílio de amostradores manuais, foram coletadas amostras do *underflow* durante 3 horas, em intervalos de 20 minutos, totalizando 30 kg de massa de polpa. Uma vez coletado, o material foi seco em estufa a 100°C, homogeneizado, quarteado e armazenado em sacos plásticos de 1 kg cada.

Para a caracterização do material, partindo de uma amostra de 1 kg, efetuou a homogeneização e o quarteamento até atingir uma fração de 200 g. As alíquotas utilizadas nos testes de lixiviação foram obtidas da mesma forma, utilizando uma amostra de 1 kg, onde novamente foi realizada a homogeneização e o quarteamento até a obtenção de 08 alíquotas, sendo quatro de 40 g e quatro de 90 g.

2.1 Caracterização do minério

Para caracterização do minério, foi realizada uma análise granuloquímica, onde se analisou a concentração dos compostos químicos de interesse na fração retida em cada peneira da faixa granulométrica especificada. Com a frequência retida, foi possível a construção da curva de distribuição granulométrica da amostra. Após ter a massa pesada, o material retido em cada uma das peneiras foi pulverizado e posteriormente destinado para a análise química, via fluorescência de raios-x. Dentre os compostos químicos analisados, destacam-se P_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO, CaO e SiO_2 .

2.2 Ensaios de lixiviação

Para a realização dos ensaios, o ácido clorídrico foi preparado em duas concentrações diferentes, 10 e 20% v/v. Além da concentração, foram avaliados os parâmetros temperatura, porcentagem de sólidos, tempo de reação e agitação. Com o auxílio do *software* estatístico, o experimento fatorial fracionado com oito testes foi gerado. A tabela 1 mostra os testes elaborados pelo *software* com os respectivos valores de máximo e mínimo.

Tabela 1 - Fatorial para os testes de lixiviação com ácido clorídrico.

Ensaio	Concentração (%)	Temperatura (°C)	Sólidos (%)	Tempo (min)	Agitação (rpm)
1	10	40	20	60	300
2	20	25	10	60	300
3	20	25	20	60	1160
4	10	25	10	120	1160
5	10	40	10	60	1160
6	20	40	10	120	300
7	10	25	20	120	300
8	20	40	20	120	1160

A unidade experimental para realização dos ensaios foi composta por um béquer de vidro, com capacidade de 600 ml, um agitador mecânico digital e uma manta aquecedora, para os testes onde foi necessário variar a temperatura. No recipiente foi adicionada a massa de minério (40 ou 90 gramas) e o volume de ácido, fixado em 360 ml para ambas as concentrações de ácido. É importante ressaltar que a variação de massa fez-se necessária para atender a porcentagem de sólidos dos ensaios elaborados, 40 g de amostra para 10% de sólidos e 90 g para 20%. Temperatura e a agitação foram reguladas conforme os experimentos e o tempo de lixiviação medido com o auxílio de um cronômetro digital.

Após o término do tempo de lixiviação, o material contido no béquer foi filtrado em filtro a vácuo. A torta formada, denominada rejeito, foi seca, pesada e posteriormente enviada para análise química. Com os valores de massa e teor tanto da alimentação quanto do rejeito, foi possível encontrar a recuperação metalúrgica para o P_2O_5 na solução de concentrado. A unidade experimental utilizada é apresentada pela figura 1.

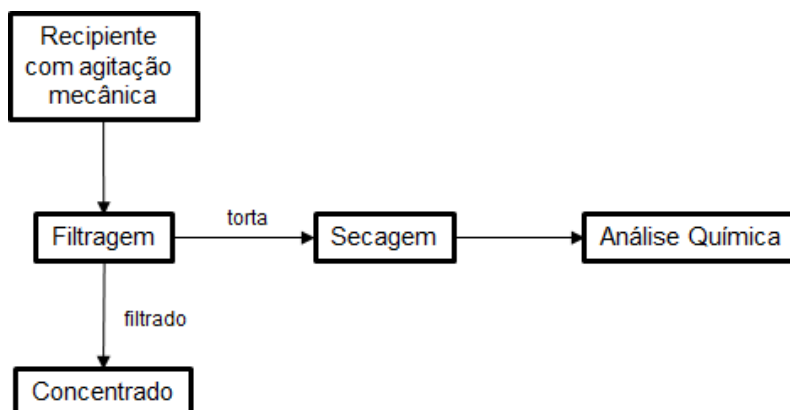


Figura 1 - Unidade experimental usada nos testes de lixiviação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das amostras, bem como os dados obtidos nos testes de lixiviação serão abordados neste tópico.

3.1 Caracterização do minério

Analisando a distribuição granulométrica na figura 2, foram encontrados valores de d_{50} e d_{80} de aproximadamente 0,120 mm e 0,200 mm, respectivamente.

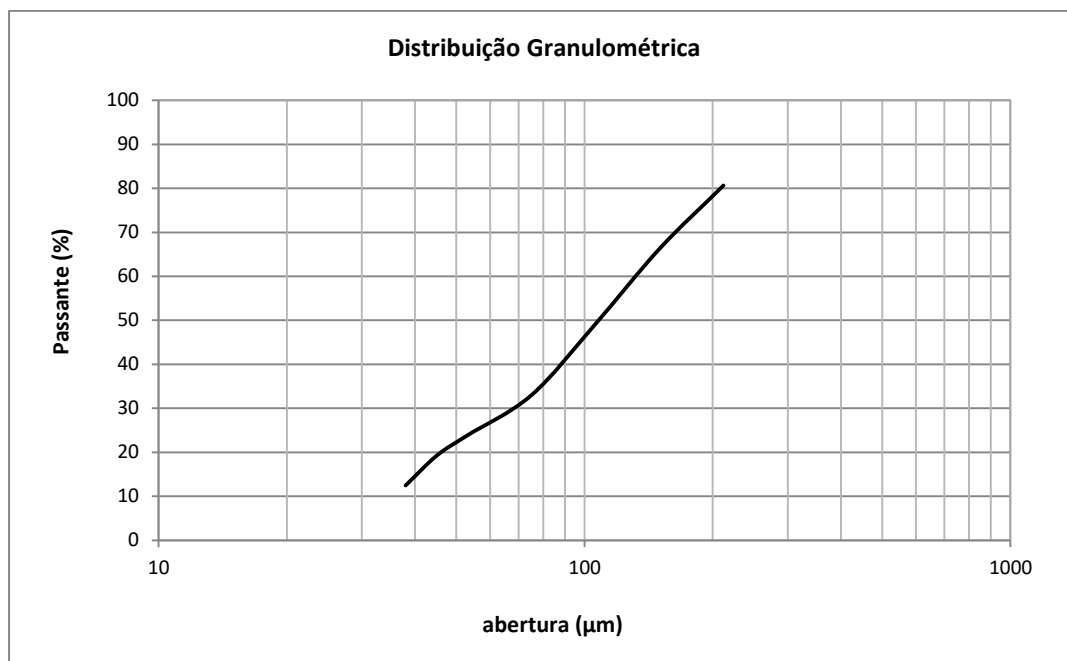


Figura 2 - Distribuição granulométrica da amostra do minério utilizado nos ensaios de lixiviação.

O tamanho da partícula exerce impacto significativo na lixiviação, principalmente no processo de dissolução do minério. Jian-Rui e Jie (2006) executaram um estudo de lixiviação ácida em minérios fosfáticos, em que esse parâmetro foi investigado. Com tamanho entre 0,125 e 0,180 mm os autores obtiveram os melhores resultados de recuperação de P_2O_5 . Quando comparado os valores encontrados na figura 2 com o tamanho de partícula mencionado pelos autores, conclui-se que as amostras utilizadas nos presentes testes de lixiviação estão dentro da margem proposta. Os teores de P_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO , CaO e SiO_2 na amostra do minério em cada faixa granulométrica, são expressas tabela 2.

Tabela 2 - Análise granuloquímica do minério usado nos ensaios de lixiviação.

Malha (#)	Abertura (μm)	Massa Retida (g)	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	SiO_2 (%)
65	212	37,50	12,37	10,06	10,78	20,42	30,61
100	150	27,90	17,30	11,16	6,38	27,68	21,90
150	106	33,20	17,34	13,35	5,84	27,55	19,07
200	75	31,33	16,28	16,05	6,07	25,76	18,31

270	53	17,73	15,70	17,21	5,56	24,88	17,65
325	45	8,82	15,91	17,64	4,80	24,95	16,57
400	38	13,19	15,61	18,56	4,38	24,69	15,42
-400	-38	24,14	14,98	20,42	4,46	22,75	14,88
Média	-	-	15,57	14,62	6,57	24,74	20,57
Desvio Padrão	-	-	1,57	3,67	2,06	2,40	5,08
CV	-	-	0,101	0,251	0,314	0,097	0,247

As distribuições dos teores de P_2O_5 e o CaO foram os que apresentaram menor coeficiente de variação, e portanto são os que apresentam comportamento mais homogêneo entre as faixas granulométricas. O MgO representou o maior coeficiente entre esses compostos, com valores igual a 0,314. Isso demonstra a grande heterogeneidade dos teores deste composto frente à granulometria. Por fim, a distribuição dos teores de Fe_2O_3 e SiO_2 resultaram desvios padrões próximos, nos valores de 0,251 e 0,247, o que demonstra uma certa homogeneidade destes.

3.2 Ensaios de lixiviação

A análise química dos principais compostos presentes no rejeito produzido pelos ensaios de lixiviação com solução de ácido clorídrico, as condições operacionais e os dados do material alimentado, são expostos pela tabela 3.

Tabela 3 – Análise química e massa gerada dos rejeitos e recuperação de P_2O_5 .

Ensaio	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	SiO_2 (%)	Massa (g)	Rec. P_2O_5 (%)
Alimentação	15,57	14,62	6,57	24,74	20,57	-	-
1	11,63	18,71	6,25	14,26	26,28	61,72	48,77
2	1,45	24,28	7,13	1,50	36,38	18,90	95,60
3	2,94	22,85	8,46	3,89	33,2	49,30	89,66
4	1,79	25,85	8,56	2,15	34,24	21,10	93,94
5	3,27	24,66	5,79	3,22	34,65	19,30	89,87
6	1,59	22,57	2,87	1,74	40,71	16,55	95,78
7	10,24	18,67	7,40	13,91	26,82	62,90	53,98
8	6,44	24,24	3,61	4,84	34,98	47,40	78,22

Foi possível constatar que os menores teores de P_2O_5 e o CaO foram encontrados nos ensaios 2, 4 e 6, podendo assim constatar que houve uma correlação positiva e portanto, o ácido clorídrico foi responsável por solubilizar ambos os compostos na solução de concentrado.

Os ensaios 1 e 7 divergiram dos demais, uma vez que o teor de P_2O_5 permaneceu próximo ao da alimentação. Se observadas as diferenças entre as massas de rejeito geradas para os ensaios realizados com mesma porcentagem de sólidos, fica clara a ineficiência da lixiviação nestes ensaios, provavelmente influenciada pelas variáveis de agitação e concentração do ácido. Devido à alta porcentagem de sólidos, 20% e baixa rotação, 300rpm,

as partículas não ficaram em suspensão tempo suficiente para serem solubilizadas pelo ácido.

A inclinação das retas é responsável por informar qual parâmetro interferiu de forma mais relevante nos ensaios, para tanto, quanto maior a inclinação da reta, maior a influência. Para tanto, de acordo com a análise estatística, apresentada na figura 03 as variáveis que mais influenciam na recuperação de P_2O_5 foram: porcentagem de sólidos, concentração do ácido e agitação. Para tanto, com 20% de concentração, 25°C, 10% de sólidos, 60 minutos, e 1160 rpm de agitação, o *software* identificou os melhores resultados de recuperação. Os parâmetros tempo e a temperatura foram os que menos interferiram na recuperação.

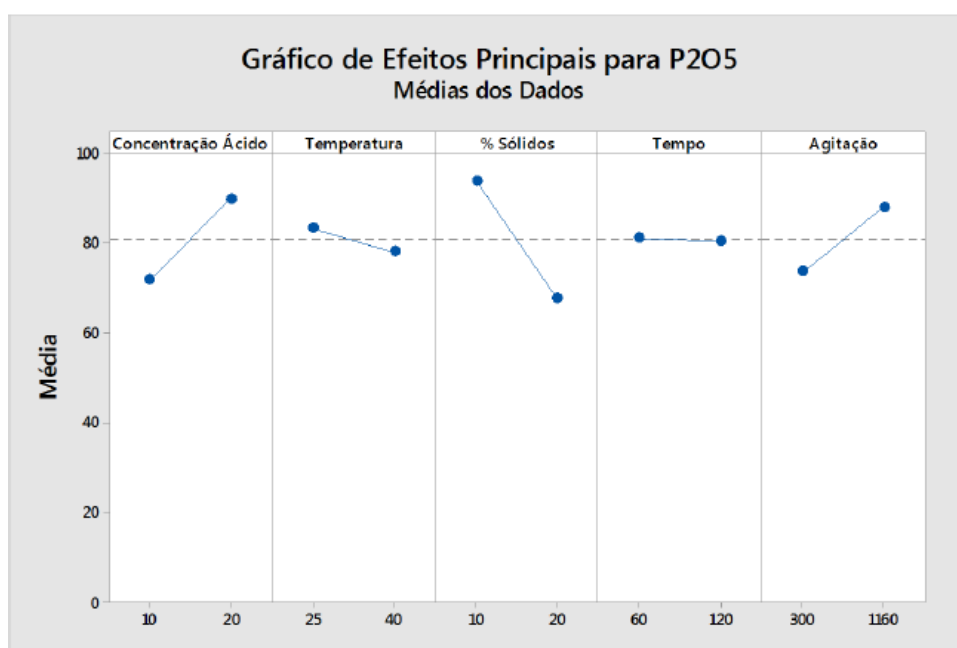


Figura 03 - Análise estatística para os ensaios.

4. CONCLUSÕES

Os resultados do estudo mostraram que é possível extrair até 95,78% do P_2O_5 contido na composição do minério de fosfático sílico-carbonatado. Nos experimentos com ácido clorídrico foi possível constatar uma recuperação média de 80,73% de P_2O_5 . As melhores condições de extração de P_2O_5 em laboratório foram: concentração de 20%, 25 °C, 10% de sólidos, 60 minutos, e 1160 rpm de agitação. Além disso, segundo os parâmetros, tempo e temperatura, pouco influenciaram nos resultados de recuperação, pois apresentaram pouca .

Por fim, foi possível concluir que realmente existe a possibilidade de recuperação do P_2O_5 do minério sílico-carbonatado por meio da lixiviação ácida, principalmente com a utilização do ácido clorídrico.

5. REFERÊNCIAS

- Albuquerque, R. O., Peres, A. E. C., Aquino, J. A., Praes, P. E., Pereira, C. A. Pilot Scale Direct Flotation of a Phosphate Ore with Silicate-Carbonate Gangue. *Procedia Engineering*, 2012 v. 46, p. 105-110.
- Ashraf, M.; Zafar, I. Z.; Ansari, T. M. Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous. *Hydrometallurgy*, 2005 v. 80. 286-292 p..
- Coutinho, N.A.F.S. Otimização do processo de flotação do minério fosfático sílico-carbonatado de Araxá-MG. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Disponível em: http://www.engminas.cefetmg.br/galerias/arquivos_download/Nathalia_A_F_Sales_Coutinho.pdf.
- Jian-Rui, W.; Jie, Z. Study on the Selective Leaching of Low-Grade Phosphate Ore for Beneficiation of Phosphorus and Rare Earths Using Citric Acid as Leaching Agent. 2016 v. 89. 1199-1205 p.
- Gharabaghi, M.; Irannajad, M.; Noaparast, M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching, *Hydrometallurgy*, 2010, v. 103. 96-107 p..
- Oliveira, M. S., Peres, A. E. C.. Flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes do minério sílico-carbonatado com oleato de sódio. *Revista Escola de Minas*, 2010 v. 63, p. 551-557.
- Paiva, P. R. P., Monte, M. B. M., Gaspar, J. C.. Concentração por flotação da apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica. *Revista Escola de Minas*, 2011 v. 64, p. 111-116
- Santos, E. P., Dutra, A. J. B., Oliveira, J. F.. The effect of jojoba oil on the surface properties of calcite and apatite aiming at their selective flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 2015- v. 143, p. 34-38
- Souza, A. L., Albuquerque, R. O., Lameiras, F. S., Peres, P. E., Peres, A. E. C.. Use of depressants in the direct flotation of a silicate-carbonate phosphate ore. *Revista Escola de Minas*, 2014 v. 67, p. 191-196.
- Zafar, Z. I.; Ashraf, M. Selective leaching kinetics of calcareous phosphate. *Chemical Engineering Journal*, 2007, v. 131. 41-48 p..