



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE MINAS E CONSTRUÇÃO CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA DE MINAS**

**LIXIVIAÇÃO ÁCIDA NA RECUPERAÇÃO DE P_2O_5 DO MINÉRIO
FOSFÁTICO SÍLICO-CARBONATADO**

MARCOS TALLES BORGES DA SILVA

ARAXÁ/MG

2018

MARCOS TALLES BORGES DA SILVA

**LIXIVIAÇÃO ÁCIDA NA RECUPERAÇÃO DE P₂O₅ DO MINÉRIO
FOSFÁTICO SÍLICO-CARBONATADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof. Me. Douglas
Geraldo Magalhães

Coorientador: Me. Henrique
Gonçalves Teixeira

ARAXÁ/MG

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARCOS TALLES BORGES DA SILVA

LIXIVIAÇÃO ÁCIDA NA RECUPERAÇÃO DE P_2O_5 DO MINÉRIO FOSFÁTICO SÍLICO-CARBONATADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Araxá, 26 de Junho de 2018.



Orientador: Prof. Me. Douglas Geraldo Magalhães
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá



Coorientador: Me. Henrique Gonçalves Teixeira
Mosaic Fertilizantes



Membro Titular: Profa. Dra. Michelly dos Santos Oliveira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá



Membro Titular: Profa. Me. Tamiris Fonseca de Souza
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Celimônia e Marcos e a minha irmã Mayara
que sempre me fizeram acreditar nos meus sonhos e
ajudaram muito para que eu pudesse realizá-los.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as graças concedidas e por permitir que eu chegasse até aqui, vencendo cada etapa desta caminhada.

Aos meus pais, Celimônia e Marcos e a minha irmã Mayara que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu alcançasse mais essa vitória na minha vida.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado durante esse período, tornado o caminho mais tranquilo.

Aos professores, mestres e doutores do CEFET-MG, do Campus Araxá, que durante o curso sempre me apoiaram e deram suporte para alcançar meu objetivo de me tornar um Engenheiro de Minas.

Ao Prof. Me. Douglas Geraldo Magalhães, pela orientação acadêmica de qualidade, disponibilidade, paciência e competência.

Ao meu supervisor de estágio e coorientador, Henrique Gonçalves Teixeira, pelos ensinamentos, paciência, suporte, e incentivo para o término deste trabalho.

A todos da Gerência de Processo Mineral da Mosaic Fertilizantes de Tapira-MG, em especial, a Janaína, por sempre me ajudar, com paciência, nas tarefas realizadas durante meu estágio.

A todos, meu muito obrigado!

EPÍGRAFE

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

O beneficiamento de minérios fosfáticos complexos, contendo ganga silicatada e carbonatada, através de técnicas convencionais de concentração se torna difícil devido principalmente às semelhanças nas propriedades físico-químicas dos minerais constituintes. Visando avaliar a possibilidade de concentração destes minérios, o presente trabalho estudou a utilização da lixiviação ácida, através dos ácidos cítrico e clorídrico, com objetivo de encontrar recuperações de P_2O_5 que tornem viável o beneficiamento do minério sílico-carbonatado do Complexo Carbonatítico do Barreiro. 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 cítrico foram: concentração de 9% (v/v), temperatura de reação de 25°C, 10% de sólidos, tempo de reação de 120 min, e agitação de 1160 rpm, ainda de acordo com os resultados, o maior valor de recuperação de P_2O_5 foi de 47,37%. Enquanto isso, para o ácido clorídrico as melhores condições 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%. Em comparação com o processo convencional de concentração, a lixiviação ácida se mostrou vantajosa, possibilitando boa recuperação de P_2O_5 . Entretanto, como esse material está em solução, formas para retirada do fósforo deverão ser estudadas.

Palavras-chave: Lixiviação ácida; minério sílico-carbonatado; recuperação de P_2O_5 .

ABSTRACT

The beneficiation of complex phosphate ores with silicates and carbonates gangue by means of conventional concentration techniques is difficult due mainly to 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 citric and hydrochloric acids, with the objective of finding recoveries of P_2O_5 that make feasible the beneficiation of the silicate-carbonate ore from the Carbonate Complex of Barreiro. The effects of acid concentration, reaction temperature, solids percentage, reaction time and stirring were investigated. The results show that the optimum experimental conditions for citric acid were: 9% (v/v) concentration, reaction temperature of 25 ° C, 10% solids, reaction time of 120 min, and stirring at 1160 rpm, still according to results, the highest recovery value of P_2O_5 was 47.37%. Meanwhile, for hydrochloric acid the best conditions 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%. Compared to the conventional concentration process, acid leaching proved to be advantageous, allowing good recovery of P_2O_5 . However, since this material is in solution, forms for phosphorus removal should be studied.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa geológico do complexo alcalino-carbonatítico do Barreiro.....	16
Figura 2 - Etapas de um processo hidrometalúrgico..	19
Figura 3 - Lixiviação em pilha de minério (<i>Heap Leaching</i>).....	22
Figura 4 - Componentes presentes em um autoclave para a lixiviação.	24
Figura 5- Fluxograma simplificado do ponto de amostragem do material.	28
Figura 6 - Unidade experimental para os testes de lixiviação.	31
Figura 7 - Distribuição granulométrica das amostras utilizadas nos testes.	34
Figura 8 – Gráfico da análise granuloquímica das amostras.	36
Figura 9 – Recuperação de P_2O_5 para os testes com ácido cítrico	38
Figura 10 - Análise estatística para os testes com ácido cítrico.	39
Figura 11 - Recuperação de P_2O_5 para os testes com ácido clorídrico.....	41
Figura 12 - Análise estatística para os testes com ácido clorídrico.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de minério da Mina do Barreiro e composição química.....	17
Tabela 2 - Peneiras utilizadas na análise granuloquímica.	29
Tabela 3 - Fatorial para os testes de lixiviação com ácido cítrico.....	30
Tabela 4 – Fatorial para os testes de lixiviação com ácido clorídrico.....	32
Tabela 5 - Dados da análise granulométrica.....	33
Tabela 6 - Análise granuloquímica dos principais compostos.	35
Tabela 7 – Compostos presentes no rejeito dos testes com ácido cítrico.....	37
Tabela 8 - Compostos presentes no rejeito dos testes com ácido clorídrico....	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Aspectos geológicos	14
2.2 Concentração de minério fosfático.....	17
2.3 Hidrometalurgia.....	19
2.4 Lixiviação	20
2.4.1 Lixiviação em leito estático.....	21
2.4.2 Lixiviação em tanques agitados	23
2.4.3 Lixiviação em minério fosfático	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Amostras.....	28
3.2 Caracterização das amostras	29
3.3 Lixiviação com Ácido Cítrico	30
3.4 Lixiviação com Ácido Clorídrico	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Caracterização das amostras	33
4.2 Lixiviação com Ácido Cítrico	37
4.3 Lixiviação com Ácido Clorídrico	40
5. CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
APÊNDICE A	46

1. INTRODUÇÃO

Devido à alta demanda de alimentos, impulsionada pelo crescimento da população mundial, a produção de fertilizantes aumentou de forma abrupta. Para atender tal necessidade, os minérios de teores mais elevados estão se esgotando e a quantidade de minérios complexos e de baixo teor aumentando. Entendendo isso, a busca por alternativas para o beneficiamento destes minérios se faz necessária.

Dentre esses recursos de maior complexidade de concentração, destaca-se o minério fosfático sílico-carbonatado. Devido à semelhança existente nas propriedades físico-químicas dos minerais, os métodos convencionais de concentração por flotação não são capazes de recuperar o P_2O_5 presente nesse minério. Para tanto, este método de concentração foi ensaiado de diferentes formas, por diversos autores. Porém, grande parte destes não foi capaz de produzir um concentrado fosfático, em escala industrial, que atendesse as especificações do mercado para a posterior produção de fertilizantes.

Levando em conta a dificuldade de obtenção deste concentrado via flotação e os crescentes estudos com lixiviação ácida para recuperação de P_2O_5 em rochas complexas de origem sedimentar, enxergou-se a possibilidade de aplicação desta técnica em minérios sílico-carbonatados, de origem ígnea.

O objetivo desse trabalho é a recuperação de P_2O_5 presente nos minérios sílico-carbonatado, de origem ígnea, através da lixiviação ácida. A fim de atingir resultados significativos, foram utilizados dois tipos de ácidos atrelados à variação de parâmetros operacionais.

De maneira geral, acredita-se que esta pesquisa poderá contribuir para uma maior compreensão do minério sílico-carbonatado e a forma como este reage quando submetido à lixiviação ácida. Com a possível adequação do teor de fósforo, as etapas de concentração do minério poderiam ser otimizadas ou até mesmo eliminadas.

Os próximos capítulos desse trabalho compreendem o referencial bibliográfico, no qual serão abordados os aspectos geológicos da região em estudo, concentração de minérios fosfáticos e a lixiviação. Posteriormente, será exposta a metodologia adotada nesta pesquisa, descrevendo a forma como foi realizada a caracterização das amostras, bem como a rota proposta para a recuperação de P_2O_5 , para os diferentes ácidos. Em seguida, os resultados obtidos e suas devidas considerações acerca dos mesmos. Por fim as conclusões encontradas pelo presente estudo serão expostas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre geologia, concentração e hidrometalurgia aplicados ao minério fosfático. Ainda foram relatados estudos referentes aos processos de concentração e hidrometalurgia revisados.

2.1 Aspectos geológicos

Em termos de oferta mundial, as rochas fosfáticas estão contidas principalmente em formações de origem sedimentar, ígnea e biogénica. Os depósitos mais importantes do ponto de vista econômico são os sedimentares e os ígneos. Os biogénicos são identificados como concentrações orgânicas nitrogenadas que se desenvolveram através de dejetos de aves, e apresentam menor relevância (SOUZA e FONSECA, 2009).

Os depósitos sedimentares são os mais abundantes, abrangendo cerca de 70% das reservas de rochas fosfáticas mundiais. Esses depósitos estão localizados nos Estados Unidos, México, Marrocos, Saara, e Oriente Médio. Em contrapartida, os depósitos de origem ígnea foram encontrados na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil (SOUZA, 2001).

Santana (2011) destaca que os minérios fosfáticos de origem sedimentar apresentam contaminantes mais fáceis de serem separados por operações como a flotação. Entretanto, os minérios de depósitos ígneos necessitam de beneficiamento mais complexo, aumentando os custos envolvidos no processo. Quanto a produção mundial de rocha fosfática, os depósitos sedimentares são responsáveis por 80-85% enquanto que os depósitos ígneos colaboram com 15-20%.

Os processos geológicos que aconteceram durante a formação dos depósitos foram cruciais para o conhecimento das associações de minerais e a concentração de fósforo na jazida. Esses detalhes determinam a facilidade ou

dificuldade de lavra desses depósitos, bem como a possibilidade ou não de concentração (SANTANA, 2011).

Uma grande quantidade de minerais com teores significativos de fósforo são listados na literatura. Porém, somente a série das apatitas constituem minerais de minério, ao passo que os outros apresentam apenas significado científico-mineralógico (LAPIDO LOUREIRO *et al.*, 2008).

O grupo da apatita representa famílias de minerais fosfatos, arsenatos e vanadatos, de estrutura bastante similares. A fórmula geral deste grupo é $A_{10}(XO_4)_6Z_2$ onde os sítios A, X e Z podem ser (BARROS, 2005):

- A: Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, ETR, Sc, Mg, Mn;
- X: P, V, S, C, Si, Cr ou As;
- Z pode ser F, OH, Cl, Br.

Em rochas ígneas, principalmente as carbonáticas, ocorrem variedades de fluorapatita $[(Ca_5(PO_4, CO_3, OH)_3.(F, OH))]$, hidroxiapatita $[Ca_5(PO_4)_3.(OH, F)]$ e mais raramente a cloroapatita $[Ca_5(PO_4)_3.(Cl, OH)]$. Nos depósitos sedimentares, existe um predomínio de variedades de carbonatoapatita $[(Ca_5(PO_4, CO_3)_3.(OH, F))]$ e carbonato-fluorapatita $[(Ca_5(PO_4, CO_3)_3.(F, OH))]$ (LAPIDO LOUREIRO *et al.*, 2008).

Para Barros (2005), a composição química das apatitas depende do meio de formação, bem como pelas substituições de cátions e ânions em sua rede cristalina. De acordo com o autor, essas substituições ocorrem com grande facilidade e com as mais diversas espécies.

Essas várias substituições somadas aos diferentes meios de formação, fazem com que a composição química e as propriedades de superfície das apatitas variem muito de um minério para o outro. Essa grande variabilidade dos minérios do grupo da apatita acarreta em comportamentos diferentes nas etapas de concentração (HANNA e SOMASSUNDARAN *apud* OLIVEIRA, 2007).

De acordo com Rodrigues e Lima (1984), existem no Brasil cerca de 21 (vinte um) complexos carbonatíticos, relacionados com rochas alcalinas. Esses

complexos são agrupados em cinco províncias geográficas, nomeadas: Amazônica, Alto Araguaia, Alto Paranaíba, Sudeste e Sul. De maneira geral, essas ocorrências estão associados a mineralizações de P, Nb, Ti, F, U e ETR.

Dentre as províncias citadas, uma das mais importantes é a do Alto Paranaíba. Nela está localizada o complexo carbonatítico do Barreiro, em Araxá-MG, onde se encontra o maior depósito de nióbio do mundo, cerca de 60% da reserva mundial. Além do nióbio, o outro mineral-minério explorado é a apatita (SAMESHIMA, 2000).

O complexo carbonatítico do Barreiro apresenta forma circular com um diâmetro de até 5 km, e está encaixado por quartzitos e xistos proterozóicos. A Figura 1 apresenta o complexo da mina do Barreiro e conforme indicado por ela, no centro do complexo afloram beforsitos e glimeritos, com sovitos subordinados. Esse núcleo carbonatítico é envolvido por glimeritos, com beforsitos subordinados, que fazem o anel mais externo de rochas carbonatíticas. Além disso, as rochas alcalinas são totalmente envolvidas por um largo anel de quartzitos e micaxistos fenitizados (BIONDI, 2003).

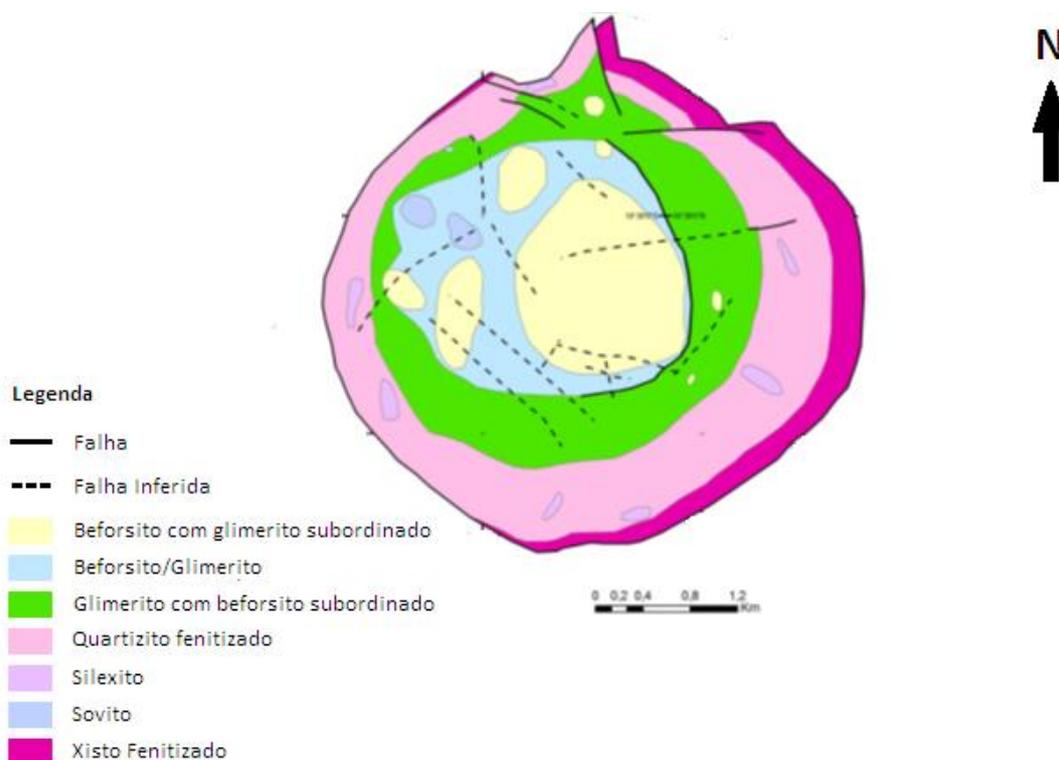


Figura 1 - Mapa geológico do complexo alcalino-carbonatítico do Barreiro. Adaptado de BIONDI (2003).

Os minérios presentes na Mina do Barreiro podem ser classificados em Oxidado, Cimentado, Silicatado e Sílico-carbonatado, baseado nos teores de P_2O_5 total e P_2O_5 apatítico, CaO, MgO e relação CaO/ P_2O_5 (RCP). A Tabela 1 apresenta os teores médios de cada classificação (CAMISASSA, 2013).

Tabela 1 - Classes de minério da Mina do Barreiro e composição química. Adaptado de Camisassa (2013).

CLASSE DO MINÉRIO	P_2O_{5ap} (%)	CaO/ P_2O_5	MgO (%)
OXIDADO	≥5	<1,4	<3
CIMENTADO	≥18	-	-
SILICATADO	≥5	<1,4	>3
SÍLICO-CARBONATADO	≥5	>1,4	>3

Ainda segundo Camisassa (2013), o minério cimentado é composto principalmente por veios de apatitito e consiste no minério de mais alto teor. De acordo com a mineralogia, o minério sílico-carbonatado apresenta significativa quantidade de silicatos magnesianos (vermiculita, flogopita, piroxênio e anfibólio) e carbonatos (dolomita e calcita), além de apatita, óxidos de ferro, quartzo (secundário) e outros. O minério silicatado, por sua vez, exibe elevados teores de silicatos e MgO, e ausência de carbonatos.

2.2 Concentração de minério fosfático

De maneira geral, para o beneficiamento do minério fosfático, os critérios tipo de minério, ígneo ou sedimentar, e a natureza das impurezas, silicatos ou carbonatos, devem ser avaliados. Segundo Kawatra e Carlson (2014), a flotação por espuma tem sido o método mais utilizado para o beneficiamento desses minérios, porém por apresentar baixa porosidade, a flotação de fosfatos ígneos é relativamente mais vantajosa que em minérios de origem sedimentar.

A concentração de minérios de origem ígnea e com ganga silicatada é normalmente realizada mediante flotação na faixa de pH alcalina, utilizando ácido graxo como coletor. Já os minérios sedimentares com ganga silicatada,

um estágio de flotação com aminas é utilizado para remoção do quartzo. O beneficiamento de minérios contendo ganga carbonatada se torna complexo devido principalmente às semelhanças nas propriedades físico-químicas dos minerais constituintes. Nos minérios de origem sedimentar, a ganga é um grande problema e não existe tecnologia adequada para o processamento, em escala industrial. Já os ígneos com ganga carbonatada são tratados no Brasil por meio de flotação direta de fosfato, utilizando apenas coletores naturais ou misturas deste com coletores sintéticos, além do amido de milho como depressor (GHARABAGHI *et al.*, 2010) (OLIVEIRA, 2007).

De acordo com Oliveira (2007), o mercado exige alguns critérios de qualidade para o concentrado fosfático, seja ele de origem ígnea ou sedimentar, para posterior fabricação de fertilizante ou ácido fosfórico. Dentre esses critérios, destacam-se:

- Teor de P_2O_5 superior a 35%.
- Teor de MgO inferior a 1%;
- Razão em peso de CaO/P_2O_5 inferior a 1,6;
- Razão Al_2O_3/P_2O_5 ou Fe_2O_3/P_2O_5 inferior a 0,095;

O aproveitamento do fosfato proveniente do minério sílico-carbonatado tem sido um dos grandes desafios das indústrias de fertilizantes. Por ser o método mais empregado no beneficiamento de rochas fosfáticas, a flotação foi estudada de diferentes formas, variando alguns parâmetros operacionais. Entretanto, devido a sua alta complexidade, não existe até o momento, uma rota de concentração para esse tipo de minério que atenda as especificações exigidas pelo mercado.

Oliveira e Peres (2010) realizaram ensaios de microflotação para estudar o efeito de determinados reagentes na superfície de minerais puros provenientes do minério sílico-carbonatado de Catalão-GO. Para tanto, foram utilizados oleato de sódio como coletor, além de carboximetilcelulose (CMC) e amido de milho, como depressores. Os autores observaram que flotando de forma direta o minério, em pH 9 e com a utilização apenas do coletor, o processo apresentou boa seletividade na separação do mineral de interesse, apatita, de seus minerais considerados gangas, tais como a dolomita, calcita e

vermiculita. Além disso, ambos os depressores utilizados apresentaram boa eficiência para a dolomita, entretanto, não se mostraram seletivos, uma vez que a apatita também foi deprimida.

2.3 Hidrometalurgia

A hidrometalurgia é caracterizada por processos de extração de metais nos quais a principal etapa de separação metal-ganga envolve reações de dissolução do mineral-minério em meio aquoso. Dentre as aplicações tradicionais deste processo destacam-se a produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, cobre, titânio, terras-raras, dentre outros (CIMINELLI, 2007).

A hidrometalurgia faz uso das técnicas de lixiviação, extração por solventes (extração líquido-líquido), adsorção, troca iônica, cementação e precipitação química. A Figura 2 representa de forma esquemática as principais etapas envolvidas em um processamento hidrometalúrgico de minério ou resíduo industrial (MORAIS *et al.*, 2014).

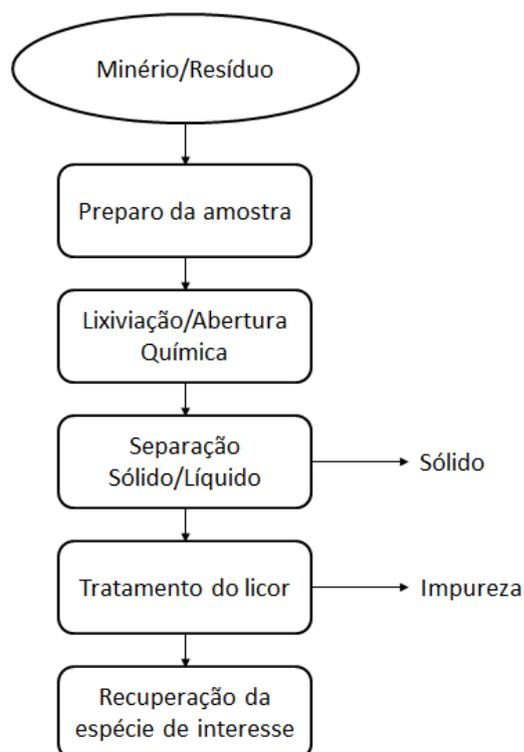


Figura 2 - Etapas de um processo hidrometalúrgico. Adaptado de Moraes *et al.* (2014).

Essas técnicas são utilizadas com o intuito de obter a espécie metálica de elevada pureza na forma de metal ou composto metálico. É importante destacar que as técnicas hidrometalúrgicas são utilizadas também no tratamento de efluentes e resíduos industriais.

2.4 Lixiviação

A compreensão do mecanismo de lixiviação natural conduziu para a descoberta e desenvolvimento de modernas técnicas de hidrometalurgia, utilizadas no beneficiamento de minérios com baixos teores. As técnicas aplicadas na lixiviação reproduzem a ocorrência natural em condições operacionais otimizadas de modo a garantir a produtividade (ZANBAK, 2012).

A lixiviação consiste na extração do constituinte solúvel de um sólido, que apresenta em sua composição o metal ou metais de interesse. Essa extração ocorre através do contato desse sólido com uma fase aquosa, que contém ácidos, bases ou agentes complexantes, que são os agentes lixiviantes em diferentes condições. É importante salientar que a escolha do agente lixiviante vai depender principalmente, da matriz a ser submetida à lixiviação, solubilidade da espécie de interesse, relação custo/benefício, além de fatores ambientais. Uma possível recuperação do reagente também constitui um critério importante na escolha (MORAIS *et al.*, 2014).

Ainda segundo Morais *et al* (2014), existe a possibilidade dos agentes lixiviantes serem utilizados de maneira isolada ou em combinação com agentes oxidantes. Poucas vezes esses materiais são utilizados em combinação com agentes redutores. Os agentes oxidantes utilizados comumente são oxigênio do ar, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dióxido de manganês (MnO_2), nitrato de sódio ($NaNO_3$) e clorato de sódio ($NaClO_3$). Já os agentes redutores mais empregados são cátions ferrosos (Fe (II)) e dióxido de enxofre (SO_2)

Os principais objetivos da lixiviação na mineração são: dissolução seletiva de metais de interesse presentes em minérios e a recuperação de metais disponíveis (ZANBAK, 2012).

De acordo com Ciminelli (2007), as operações de lixiviação podem ser classificadas em dois grandes grupos: leito estático e tanques agitados. Uma aplicação relevante do processo em tanques agitados é a lixiviação em minérios fosfáticos de baixo teor. Por meio deste, tornou-se a recuperação da substância de interesse possível. Esses métodos, assim como seus principais exemplos, serão abordados nos próximos tópicos.

2.4.1 Lixiviação em leito estático

A lixiviação em leito estático pode ser dividida em lixiviação *in situ*, pilhas (rejeito, estéril ou até mesmo minério) e tanques estáticos (*vat leaching*).

Na lixiviação *in situ*, o material não é retirado do local onde se formou geologicamente. Para tanto, o mineral contendo o metal de interesse é desprendido da matriz rochosa através de uma solução especificamente preparada, que percola o depósito e extrai o mineral em uma solução líquida (MAGALHÃES, 2009).

Para utilização deste método as características do minério e do depósito (geometria, localização, profundidade e permeabilidade) devem ser levadas em consideração. Essa técnica apresenta baixo investimento e custo operacional, principalmente pelo fato de que os custos de mina e transporte são evitados. Além disso, pode ser empregada em depósitos de minérios com baixos teores, onde a mineração convencional não seria economicamente viável (CIMINELLI, 2010).

Em virtude do baixo custo relacionado à lixiviação em pilhas, o *Dump Leaching* pode ser utilizado para o aproveitamento dos rejeitos de mineração e de operações de concentração. Esse método consiste, basicamente, em “irrigar” com água ou agente lixiviante o rejeito, previamente disposto em pilhas, promovendo a percolação da solução pelos poros dos minérios. Para a construção da pilha de rejeito é realizado a preparação do terreno, através da remoção da vegetação, uniformização e compactação do solo e aplicação da camada impermeabilizante. A preparação do terreno deve ser realizada para

evitar a contaminação do solo, por reagentes utilizados no processo. Além disso, o método apresenta alguns problemas operacionais, como a formação de canais preferenciais e compactação da pilha. Esses problemas diminuem a permeabilidade do depósito, gerando baixas recuperações (ZANBAK, 2012).

Diferente do método *Dump Leaching*, a lixiviação em pilhas de minérios *Heap Leaching* utiliza materiais com teores mais elevados, soluções mais concentradas, pilhas menores e materiais com granulometria mais fina. Para evitar problemas futuros, o processo pode ser testado previamente em laboratório e em escala piloto, facilitando o ajuste de variáveis e a previsão dos resultados industriais (CIMINELLI, 2010).

A percolação da solução lixiviante através do minério ocorre por conta da gravidade e condições atmosféricas. Portanto, para a recuperação do metal um tempo maior (de semanas até meses) será necessário, se comparado com outros métodos (ZANBAK, 2012). De maneira simplificada, esse método é representado pela Figura 3.

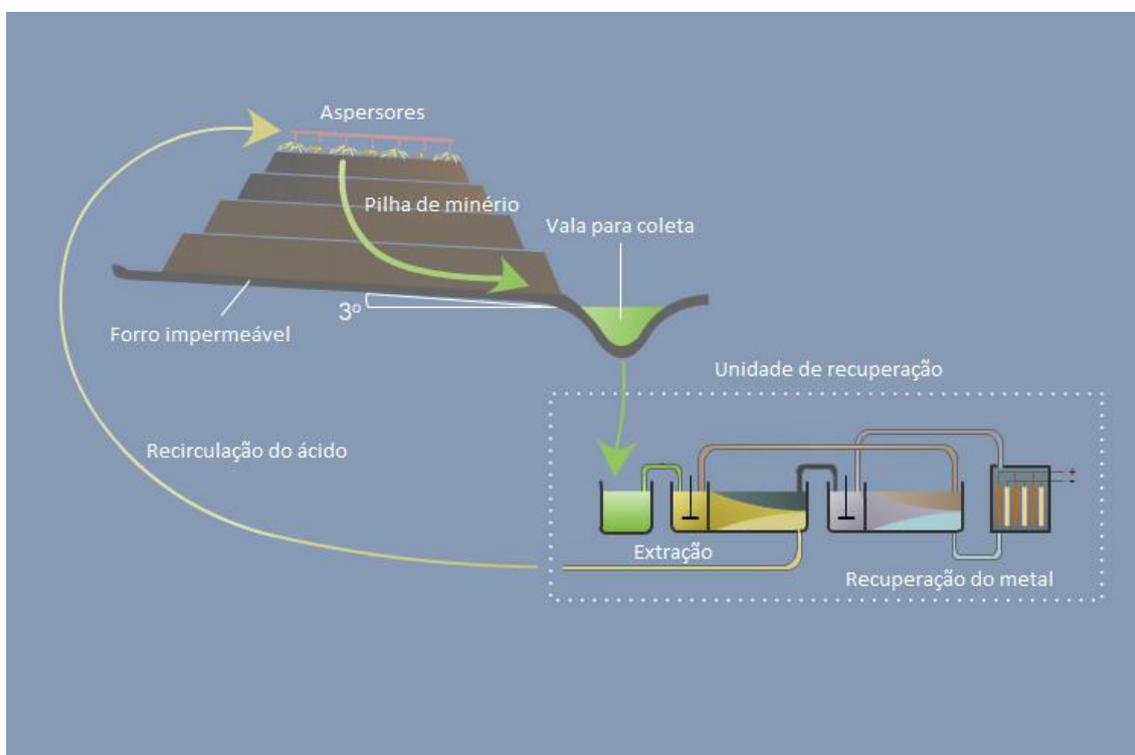


Figura 3 - Lixiviação em pilha de minério (*Heap Leaching*). Adaptado de: http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Heap_leaching

Assim como nos métodos anteriores, a passagem da solução lixiviante em um leito poroso fixo também é característica do *Vat Leaching*. A diferença principal é o fato de os minérios, de granulometria menor e de teor mais elevado, serem colocados em tanques estacionários de concreto, madeira ou metal. A granulometria e o teor garantem maiores recuperações (70 a 90%) e um menor consumo de reagentes em relação aos métodos anteriores. Em virtude do avanço da lixiviação em pilhas, o método tem caído em desuso (CIMINELLI, 2010).

2.4.2 Lixiviação em tanques agitados

A lixiviação em tanques agitados pode ser dividida em tanques abertos ou sob pressão. A diferença mais significativa é no sistema de agitação, enquanto um é realizado de forma mecânica o outro utiliza o ar.

No método de lixiviação em tanque aberto, o agente lixiviante e o material previamente moído são adicionados em um tanque com o mecanismo de agitação. Essa agitação favorece a cinética das reações e evita a sedimentação do material. A lixiviação em tanques agitados é bastante utilizada para minérios de alto teor, com recuperação na ordem de 90%. Porém, esse método apresenta custos maiores de beneficiamento, devido a fatores como preço dos equipamentos, custos de operação, necessidade de moagem, lavagem e separação sólido/líquido (UNDA, 2016).

A lixiviação em tanques agitados sob pressão é uma técnica em que minerais moídos ou concentrados de flotação são tratados quimicamente em reatores (autoclaves) em condições de alta pressão e temperatura para extração de sais de metal do minério. Além disso, permite o uso de reagentes gasosos ou altamente voláteis em temperaturas elevadas, acelerando ainda mais a cinética do processo (ZANBAK, 2012).

A Figura 4 apresenta de forma resumida um equipamento de autoclave para a lixiviação.

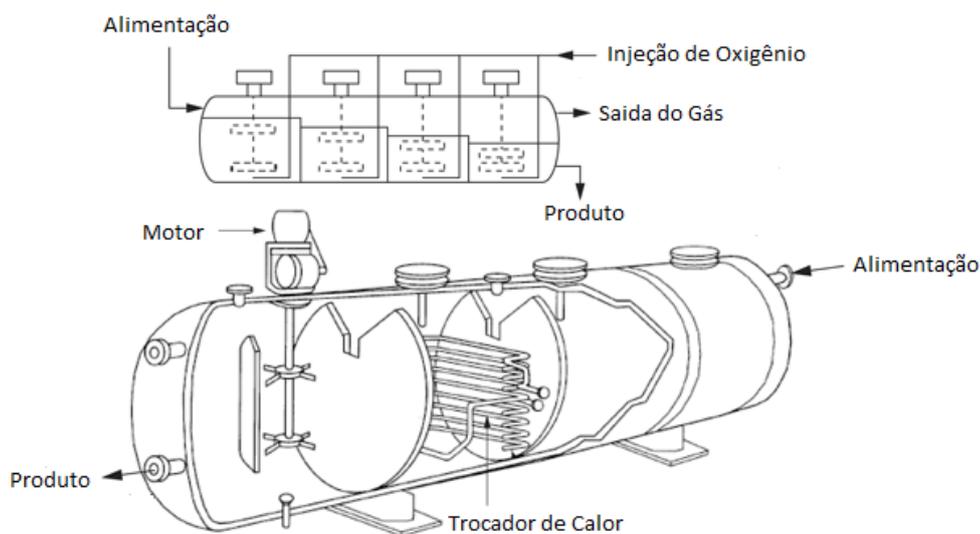


Figura 4 - Componentes presentes em um autoclave para a lixiviação. Adaptado de:
<http://www.book-ebooks.com/products/reading-epub/product-id/812795/title/Extractive%2BMetallurgy%2B3.html>

2.4.3 Lixiviação em minério fosfático

Durante anos, vários estudos foram realizados para o desenvolvimento de métodos alternativos de exploração do minério fosfático carbonatado de baixo teor. Em alguns destes estudos comprovou-se a eficiência de ácidos orgânicos como agentes lixiviantes para remoção de impurezas presentes nos minérios fosfáticos. Trata-se de uma promissora e competitiva tecnologia de beneficiamento de minerais fosfáticos com baixo teor de P_2O_5 . Essa tecnologia é conhecida como lixiviação seletiva ou simplesmente lixiviação ácida. Dentre as vantagens deste método destacam-se alta eficiência de beneficiamento, baixo investimento com equipamento, baixa energia consumida, entre outras (JIAN-RUI e JIE, 2006).

Em relação aos parâmetros mais importantes do método e que necessitam de investigação pode-se citar ácido utilizado, concentração do ácido, tempo de reação, relação líquido/sólido, temperatura de reação e tamanho das partículas. Esses fatores foram estudados por diversos autores e

em diferentes depósitos de rocha fosfática de origem sedimentar. Para tanto, o único parâmetro fixado nos procedimentos realizados foi o agente lixiviante.

A composição mineralógica e química das amostras utilizadas pelos autores apresentava características semelhantes às rochas de depósitos ígneos encontrados no Brasil. Portanto, a possibilidade de recuperação do P_2O_5 presente nos minérios brasileiros existe e deve ser explorada.

De acordo com Gharabaghi *et al.* (2010), os ácidos orgânicos mais comumente utilizados na lixiviação ácida e que apresentaram bons resultados em rochas fosfáticas carbonatadas de origem sedimentar foram o ácido acético, ácido láctico, ácido fórmico e succínico. Além desses, o ácido cítrico, também orgânico, foi utilizado em alguns casos e apresentou comportamento tão bom quanto o desempenho dos outros ácidos.

Vários estudos foram realizados em rochas fosfáticas sedimentares, variando o tipo de ácido orgânico empregado. As principais considerações de cada autor, bem como as condições ótimas encontradas, para os diferentes cenários foram levantados e serão apresentadas de forma sucinta nos próximos tópicos.

Os pesquisadores Gharabaghi *et al.* (2009) foram responsáveis por estudar a utilização do ácido acético na lixiviação ácida em rocha fosfática carbonatada de baixo teor. As amostras utilizadas nos testes eram rochas fosfáticas provenientes de um depósito sedimentar em Lar Mountain, localizado no sudoeste do Irã. O material apresentava em sua composição química, 42,1% de CaO, 10% de P_2O_5 e 6,5% de SiO_2 . De acordo com os autores, diminuindo a porcentagem de sólidos e aumentando o tempo de reação, a concentração do ácido e a temperatura foi possível observar um aumento no conteúdo de P_2O_5 . Para tanto, os melhores resultados de recuperação foram obtidos os seguintes parâmetros: 60 minutos de reação, 15% (p/p) de concentração do ácido, 15% de sólidos e 40°C de temperatura. Após a lixiviação com ácido acético foi verificado que é possível produzir um concentrado fosfático comercializável, com valores de até 32,1% de P_2O_5 , atingindo recuperações de 81%.

De acordo com Zafar e Ashraf (2007), o ácido láctico pode ser usado para dissolver seletivamente os carbonatos presentes nas rochas fosfáticas de baixo teor. A influência da concentração de ácido, relação líquido/sólido, tamanho de partícula e temperatura foi estudada para expor a cinética de dissolução do material carbonático na rocha. Os autores encontraram que a taxa de lixiviação aumentou com o incremento da concentração do ácido, relação líquido/sólido e temperatura e com a redução do tamanho da partícula. Para tanto, analisando os dados experimentais, um modelo semi-empírico foi sugerido para ilustrar a lixiviação seletiva do material. Segundo o modelo, os valores ótimos para obtenção de uma alta taxa de lixiviação seletiva são: 8% (v/v) de concentração do ácido, 45°C de temperatura e tamanho de partícula de 0,1255 mm.

No estudo realizado por Zafar *et al.* (2006) o ácido fórmico foi investigado objetivando a redução do material carbonático presente em rochas fosfáticas de baixo teor, aumentando o teor de P_2O_5 e viabilizando sua comercialização. Para tanto, o efeito da concentração do ácido, a relação líquido/sólido, tempo de reação, e temperatura foram investigados. A depender das condições operacionais utilizadas valores de teor de P_2O_5 entre 30 e 35% foram encontrados. De acordo com os resultados encontrados pelos autores, com a concentração de 6% (v/v), 50°C de temperatura, agitação de 250 rpm, e relação líquido/sólido de 5:1, os maiores teores de P_2O_5 foram obtidos.

Para Ashraf *et al.* (2005), o ácido succínico pode ser usado para na lixiviação ácida de rochas fosfáticas de baixo teor. Para tanto, fixando um tamanho de partícula conhecido, relação líquido/sólido e concentração de ácido, a influência de várias temperaturas de reação foi estudada para elucidar a cinética do material carbonático na rocha. Os autores observaram que a taxa de lixiviação aumentou com o aumento da temperatura e, portanto, um modelo cinético foi sugerido para descrever o processo de lixiviação seletiva. Utilizando partículas na fração entre 0.125 e 0.175 mm de tamanho, concentração de ácido de 8%, relação líquido/sólido de 7:1 foram observados os melhores teores de P_2O_5 . Ainda de acordo com os autores, a lixiviação com ácido succínico não é bem sucedida quando realizada com temperaturas abaixo de 37°C, devido principalmente a sua solubilidade limitada.

No estudo realizado por Jian-Rui e Jie (2006), a lixiviação seletiva foi utilizada para extração da dolomita presente no depósito de rocha fosfática, de origem sedimentar, do condado chinês Zhijin. Os autores variaram parâmetros como: concentração do ácido, tempo de reação, relação líquido/sólido, temperatura de reação e tamanho da partícula. Apenas o tipo de ácido foi fixado, neste caso o escolhido foi o ácido cítrico. Com o estudo destes parâmetros foi possível mensurar a condição ótima para lixiviação do minério em questão. Para tanto, com a concentração de 9%, tempo de 240 minutos, 40°C de temperatura, relação de 50:1 e partículas com tamanho entre 0,180 e 0,125 mm foram obtidas as maiores recuperações de P_2O_5 , atingindo em alguns casos 34,82% com recuperação de aproximadamente 88,02%.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais deste trabalho incluem preparação e caracterização das amostras e ensaios de lixiviação ácida em escala de laboratório. Toda parte experimental foi realizada nos laboratórios da empresa Mosaic Fertilizantes, na unidade de Tapira-MG.

3.1 Amostras

As amostras utilizadas nos testes foram cedidas pela empresa Mosaic Fertilizantes e trata-se do minério sílico-carbonatado proveniente do Complexo Carbonatítico do Barreiro. Tal material representa o *underflow* da deslamagem que alimenta o condicionador para flotação *rougher* de apatita. Foram disponibilizados 30 kg desse material, divididos em sacos plásticos de aproximadamente 1 kg. A Figura 5 apresenta, de forma simplificada, as etapas pelas quais a amostra passou na usina de beneficiamento e o ponto onde foi coletada.

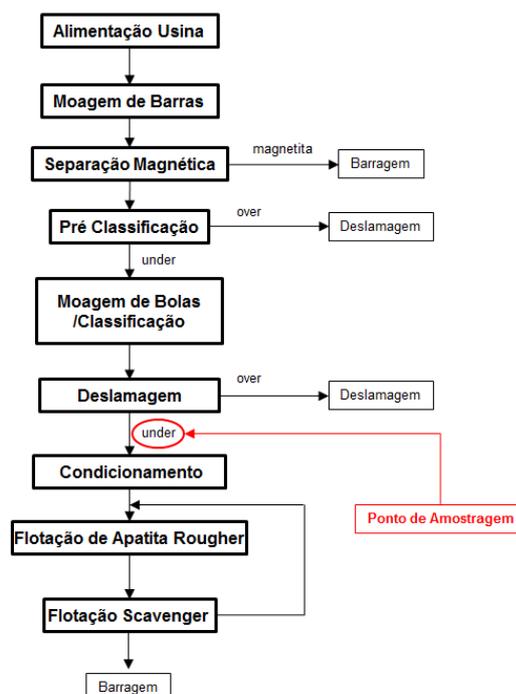


Figura 5- Fluxograma simplificado do ponto de amostragem do material.

Para a obtenção das amostras, foi realizada uma campanha de amostragem na usina, onde, com o auxílio de amostradores manuais, coletaram-se parcelas do material durante 3 horas, em intervalos de 20 minutos. Uma vez coletado, o material foi seco, em estufa a 100°C, homogeneizado, quarteado e armazenado nos sacos plásticos.

Para a caracterização do material, partindo de uma amostra de 1 kg efetuou-se 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, desta vez, duas amostras de 1 kg, onde novamente foi realizada a homogeneização e o quarteamento até a obtenção de 16 alíquotas, sendo 8 delas de 40 g e 8 de 90 g.

3.2 Caracterização das amostras

Antes do início dos testes de lixiviação ácida, fez-se necessária à caracterização das amostras. Para tanto, foi realizada uma análise granuloquímica, onde se analisou a concentração dos compostos químicos de interesse na fração retida em cada faixa granulométrica especificada. O passante em todas as peneiras também foi analisado.

Primeiramente foi realizada a análise granulométrica pelo método de peneiramento a úmido, com a utilização de 7 peneiras, que seguiram a série Tyler, exceto pela peneira de 325#. A sequência de peneiras utilizadas está exposta na Tabela 2.

Tabela 2 - Peneiras utilizadas na análise granuloquímica.

Malha (#)	Abertura (mm)
65	0,212
100	0,150
150	0,106
200	0,075
270	0,053
325	0,045
400	0,038

Com os valores retidos em cada peneira, foi possível a construção da curva de distribuição granulométrica da amostra. Após ter sua massa medida, o material retido em cada uma das peneiras foi pulverizado e posteriormente destinado para a análise química, via fluorescência de raios-X. Foram analisados 11 compostos químicos, dos quais P_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO , CaO e SiO_2 são considerados os mais importantes e relevantes para material sílico-carbonatado.

3.3 Lixiviação com Ácido Cítrico

Para a realização dos ensaios, o ácido cítrico foi preparado em duas concentrações diferentes, 9 e 15% v/v. Além da concentração, foram avaliados os parâmetros temperatura, porcentagem de sólidos, tempo de reação e agitação. Com o auxílio do programa estatístico Minitab®, um experimento fatorial fracionado com 8 testes, foi gerado. A Tabela 3 exemplifica os testes elaborados pelo software com os respectivos valores de máximo e mínimo.

Tabela 3 - Fatorial para os testes de lixiviação com ácido cítrico.

Teste	Concentração (%)	Temperatura (°C)	Sólidos (%)	Tempo (min)	Agitação (rpm)
01	15	25	20	60	1160
02	9	25	20	120	300
03	9	25	10	120	1160
04	9	40	10	60	1160
05	15	25	10	60	300
06	9	40	20	60	300
07	15	40	20	120	1160
08	15	40	10	120	300

A realização do experimento fatorial foi importante para simular todos os cenários possíveis com as variáveis. Além disso, foi realizada uma análise estatística, onde o gráfico de efeitos principais foi gerado e através dele os melhores índices foram destacados, alcançando assim, os parâmetros ótimos para a realização de futuros testes.

A unidade experimental para realização dos ensaios era formada basicamente por um béquer de vidro, com capacidade de 600 ml, um agitador mecânico digital e, para os testes onde foi necessário variar a temperatura, uma manta aquecedora. No recipiente foi adicionada a massa de minério (40 ou 90 g) 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%. A temperatura e a agitação foram reguladas conforme os experimentos e o tempo de lixiviação medido com o auxílio de um cronômetro digital.

Com o término do tempo de lixiviação, o material contido no béquer foi destinado para a filtragem, em filtro a vácuo. A torta formada, denominada rejeito, foi secada, pesada e posteriormente enviada para análise química. O material filtrado, concentrado, não foi analisado quimicamente, devido à dificuldade de conceber análises em soluções.

Entretanto, com os valores de massa e teor da alimentação e do rejeito gerado, foi possível encontrar a recuperação metalúrgica para o P_2O_5 na solução de concentrado, mostrando a real eficiência do método em concentrar o composto. A unidade experimental utilizada nos testes com ácido cítrico é apresentada pela Figura 6.

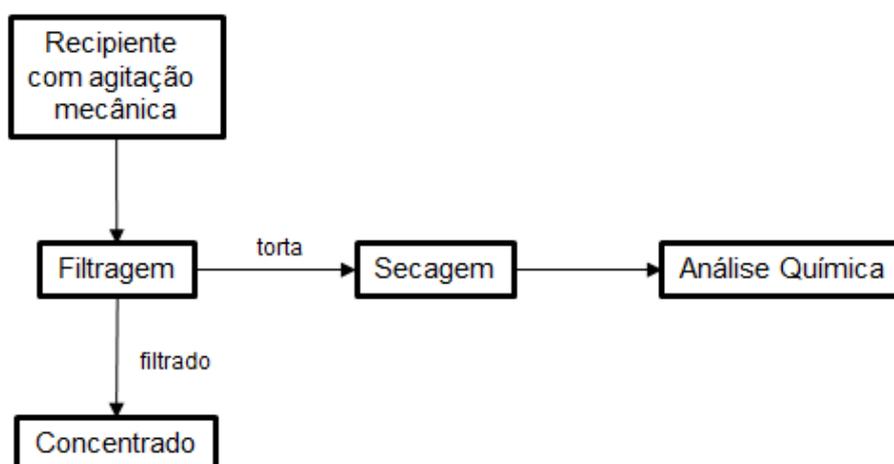


Figura 6 - Unidade experimental para os testes de lixiviação.

3.4 Lixiviação com Ácido Clorídrico

Os procedimentos para realização dos ensaios com ácido clorídrico foram semelhantes aos com ácido cítrico, neste caso, foi preparado nas concentrações de 10 e 20% v/v. Os parâmetros avaliados foram os mesmos dos ensaios com o ácido cítrico, inclusive com os mesmos valores de máximo e mínimo. O programa estatístico Minitab® também foi utilizado para obter o experimento fatorial fracionado e a análise estatística dos resultados. A Tabela 4 expressa os testes propostos.

Tabela 4 – Fatorial para os testes de lixiviação com ácido clorídrico.

Teste	Concentração (%)	Temperatura (°C)	Sólidos (%)	Tempo (min)	Agitação (rpm)
01	10	40	20	60	300
02	20	25	10	60	300
03	20	25	20	60	1160
04	10	25	10	120	1160
05	10	40	10	60	1160
06	20	40	10	120	300
07	10	25	20	120	300
08	20	40	20	120	1160

A unidade experimental foi a mesma dos testes com o ácido cítrico, constituído por um béquer de 600 ml, um agitador mecânico digital e uma manta aquecedora, para os testes com aquecimento. Da mesma forma, após a lixiviação com o ácido clorídrico, o material foi destinado a filtragem a vácuo, gerando dois produtos. A torta, classificada como rejeito, foi seca e, em seguida, levada para análise química. O filtrado, denominado de concentrado, assim como na lixiviação com ácido cítrico, teve a recuperação metalúrgica de P_2O_5 calculada por diferença, a forma como o cálculo foi realizado pode ser observado no Apêndice A.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das amostras, bem como os dados obtidos nos testes de lixiviação com ácido cítrico e clorídrico para a recuperação de P_2O_5 , serão abordados neste tópico.

4.1 Caracterização das amostras

A massa retida em cada faixa granulométrica utilizada durante o peneiramento da amostra é exposta pela Tabela 5. A partir desses dados, foi possível o cálculo das porcentagens de retido simples, retido acumulado e passante acumulado do material nas diferentes malhas.

Tabela 5 - Dados da análise granulométrica.

Malha (#)	Abertura (mm)	Massa Retida (g)	% Retido Simples	% Retido Acum.	% Passante Acum.
65	0,212	37,50	19,35	19,35	80,65
100	0,150	27,90	14,40	33,74	66,26
150	0,106	33,20	17,13	50,87	49,13
200	0,075	31,33	16,17	67,04	32,96
270	0,053	17,73	9,15	76,19	23,81
325	0,045	8,82	4,55	80,74	19,26
400	0,038	13,19	6,81	87,54	12,46
-400	-	24,14	12,46	100,00	-
TOTAL	-	193,81	-	-	-

A massa utilizada no início do peneiramento foi de 200 g e com o somatório das massas retidas em cada peneira foi possível verificar uma perda de 3,1% da massa inicial. Essa perda de massa não foi significativa e provavelmente está relacionada com a acurácia do operador em executar a retirada e pesagem dos materiais nas peneiras.

Com base nos valores da Tabela 5, a curva de distribuição granulométrica foi elaborada e é mostrada pela Figura 7.

Distribuição Granulométrica

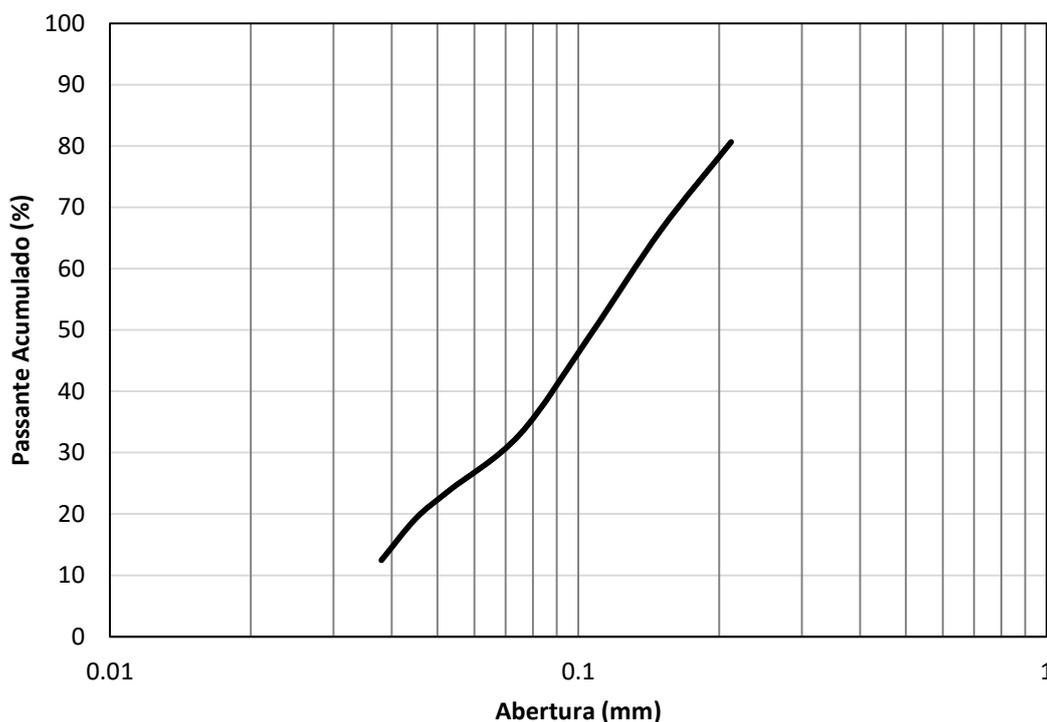


Figura 7 - Distribuição granulométrica das amostras utilizadas nos testes.

Analisando a distribuição granulométrica foram verificados valores de d_{50} e d_{80} de aproximadamente 0,120 mm e 0,200 mm, respectivamente. O tamanho da partícula exerce impacto significativo na lixiviação ácida, principalmente no processo de dissolução do minério. Jian-Rui e Jie (2006) executaram um trabalho 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 7 com o tamanho ótimo de partícula mencionado pelos autores, conclui-se que as amostras utilizadas nos presentes testes de lixiviação estão dentro da margem proposta.

Complementando a análise granuloquímica, os teores das amostras submetidas à fluorescência de raios-X, para cada faixa granulométrica, são expressas Tabela 6. Também foram calculados a média ponderada e o desvio padrão a fim de encontrar o coeficiente de variação, que nada mais é que o

desvio padrão dividido pela média. Com esse valor é possível verificar o quanto cada composto químico dispersou em torno desta, apontando qual destes apresentou uma distribuição de teor mais homogênea entre as faixas granulométricas. Além disso, a média tem também como objetivo, a obtenção de um valor representativo dos compostos que alimentam os testes de lixiviação.

Tabela 6 - Análise granuloquímica dos principais compostos.

Malha (#)	Abertura (mm)	P₂O₅	Fe₂O₃	MgO	CaO	SiO₂
65	0,212	12,37	10,06	10,78	20,42	30,61
100	0,150	17,30	11,16	6,38	27,68	21,90
150	0,106	17,34	13,35	5,84	27,55	19,07
200	0,075	16,28	16,05	6,07	25,76	18,31
270	0,053	15,70	17,21	5,56	24,88	17,65
325	0,045	15,91	17,64	4,80	24,95	16,57
400	0,038	15,61	18,56	4,38	24,69	15,42
-400	-0,038	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
Coef. Variação	-	0,101	0,251	0,314	0,097	0,247

Analisando as distribuições de teores dos compostos químicos, o P₂O₅ e o CaO foram os que apresentaram menor coeficiente de variação, e portanto são os que apresentam comportamento mais homogêneo entre as faixas granulométricas. Assim, é possível afirmar que a granulometria pouco interfere na variação de P₂O₅ e CaO das amostras utilizadas, não existindo faixas com valores de teores mais expressivos que outras. O MgO representou o maior coeficiente entre esses compostos, com valor igual a 0,314. Isso demonstra a grande heterogeneidade dos teores deste composto frente à granulometria.

Por fim, a distribuição dos teores de Fe₂O₃ e SiO₂ resultaram em coeficientes parecidos, nos valores de 0,251 e 0,247, o que demonstra certa homogeneidade destes. A Figura 8 retrata a variação de teor dos principais compostos químicos, de acordo com a abertura das peneiras utilizadas na análise granuloquímica.

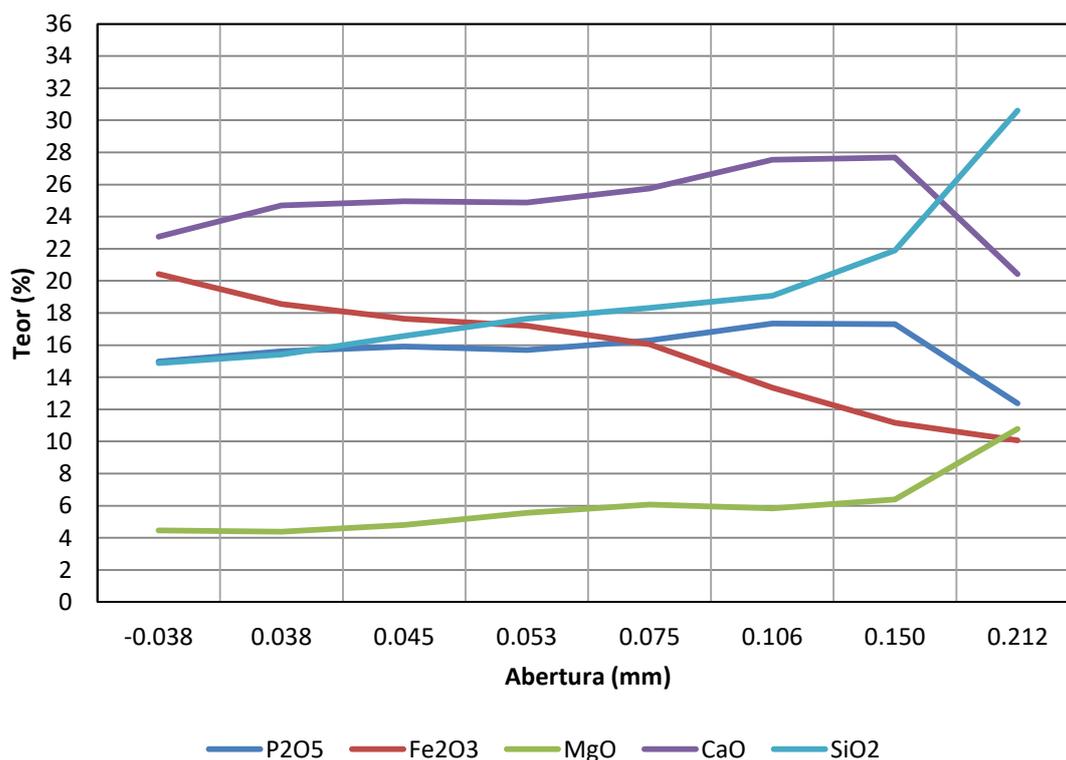


Figura 8 – Gráfico da análise granuloquímica das amostras.

Verificando o gráfico, fica evidente uma relação entre o P_2O_5 e o CaO , uma vez que as retas de ambos os compostos apresentam o mesmo comportamento. De maneira geral, as apatitas apresentam em sua fórmula química os elementos fósforo e cálcio, o que justifica essa forte correlação entre os dois compostos.

Para os teores de Fe_2O_3 foi observada uma tendência em aumentarem com a redução da granulometria. Os óxidos de ferro apresentam-se como impurezas nas rochas fosfáticas e durante o beneficiamento, tendem a se concentrar nas frações mais finas. Para tanto, faz-se necessário à utilização de etapas como deslamagem e separação magnética durante o processo para remoção deste composto.

O MgO e o SiO_2 apresentam uma leve disposição em diminuir com a redução da granulometria. Além disso, esses compostos também apresentam boa correlação, o que pode ser atribuído à composição mineralógica do material.

4.2 Lixiviação com Ácido Cítrico

A análise química dos principais compostos presentes no rejeito produzido pelos testes com ácido cítrico, as condições operacionais e os dados do material alimentado, são expostos pela Tabela 7.

Tabela 7 – Compostos presentes no rejeito dos testes com ácido cítrico.

Teste	Conc. Ácido (%)	Temperatura (°C)	Sólidos (%)	Tempo (min)	Agitação (rpm)	P₂O₅	Fe₂O₃	MgO	CaO	SiO₂	Massa (g)
Alim.	-	-	-	-	-	15,57	14,62	6,57	24,74	20,57	-
01	15	25	20	60	1160	15,19	15,62	6,38	21,40	21,60	81,80
02	9	25	20	120	300	15,14	14,17	7,13	21,82	22,59	83,50
03	9	25	10	120	1160	8,80	8,25	4,69	12,74	12,21	37,27
04	9	40	10	60	1160	14,53	15,33	6,80	20,73	22,87	35,40
05	15	25	10	60	300	14,39	15,69	6,45	20,39	22,36	35,30
06	9	40	20	60	300	15,37	13,87	7,18	22,08	23,52	81,90
07	15	40	20	120	1160	15,67	15,49	6,73	22,48	22,00	80,30
08	15	40	10	120	300	14,47	15,69	6,68	20,58	22,60	33,80

Comparando os teores de alimentação com os do rejeito gerado, foi possível constatar que apenas o teste 03 apresentou redução significativa de teor em todos os compostos. Os demais testes apresentaram pouca ou quase nenhuma redução considerável nas porcentagens. Por se tratar do rejeito, esperava-se uma diminuição no teor de P₂O₅, indicando uma boa recuperação deste na solução de concentrado. Essa pequena redução no teor do composto em questão pode estar relacionado com o fato de o ácido cítrico ser um ácido fraco e ter sido utilizado em concentrações baixas, influenciado na capacidade de atacar de forma seletiva o composto.

Assim como observado na análise granuloquímica, após os testes de lixiviação, foi verificada uma boa correlação dos teores de P₂O₅ e o CaO no rejeito. Esse fato demonstra que a lixiviação será responsável por solubilizar ambos os compostos no concentrado.

A recuperação de P₂O₅ na solução de concentrado dos testes com ácido cítrico foi calculada e é apresentado na Figura 9.

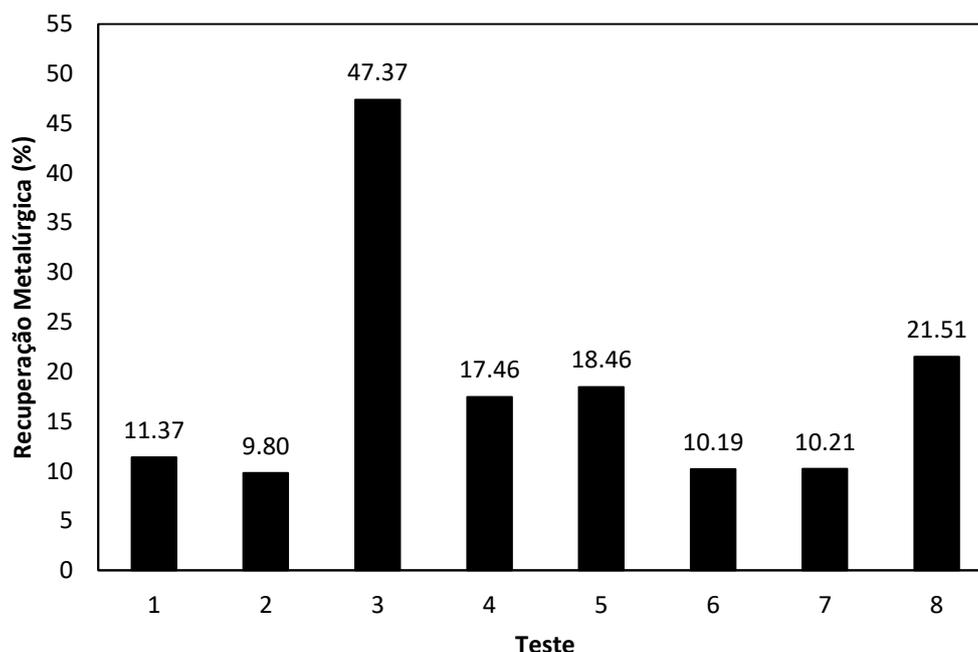


Figura 9 – Recuperação de P_2O_5 para os testes com ácido cítrico.

Assim como indicado nos dados obtidos para o rejeito, somente o teste 03 apresentou recuperação considerável de P_2O_5 , por volta de 47,37%. Os demais testes foram responsáveis por indicar recuperações inferiores a 25%, constatando a ineficiência do ácido em solubilizar o composto de interesse.

Nos experimentos com ácido cítrico em rochas sedimentares de Jian-Rui e Jie (2016), as amostras apresentavam valores de P_2O_5 , SiO_2 e CaO iguais a 15,47%, 5,82% e 35,98%, respectivamente. Após a lixiviação constatou-se um teor de P_2O_5 de 34,82%, com recuperação de 88%. No caso do material dolomítico utilizado pelos autores, o ácido fraco foi utilizado para atacar o cálcio. Além disso, por se tratar de um composto simples a dolomita será facilmente lixiviada pelo ácido. Já no minério sílico-carbonatado parte do material dolomítico está associado à sílica, elemento extremamente difícil de ser lixiviado, assim, a recuperação de P_2O_5 não atingiu valores mais expressivos.

Com os dados de recuperação foi realizado um estudo estatístico para investigar o efeito das variáveis utilizadas nos testes, por intermédio do programa Minitab®. A Figura 10 exemplifica a análise realizada.

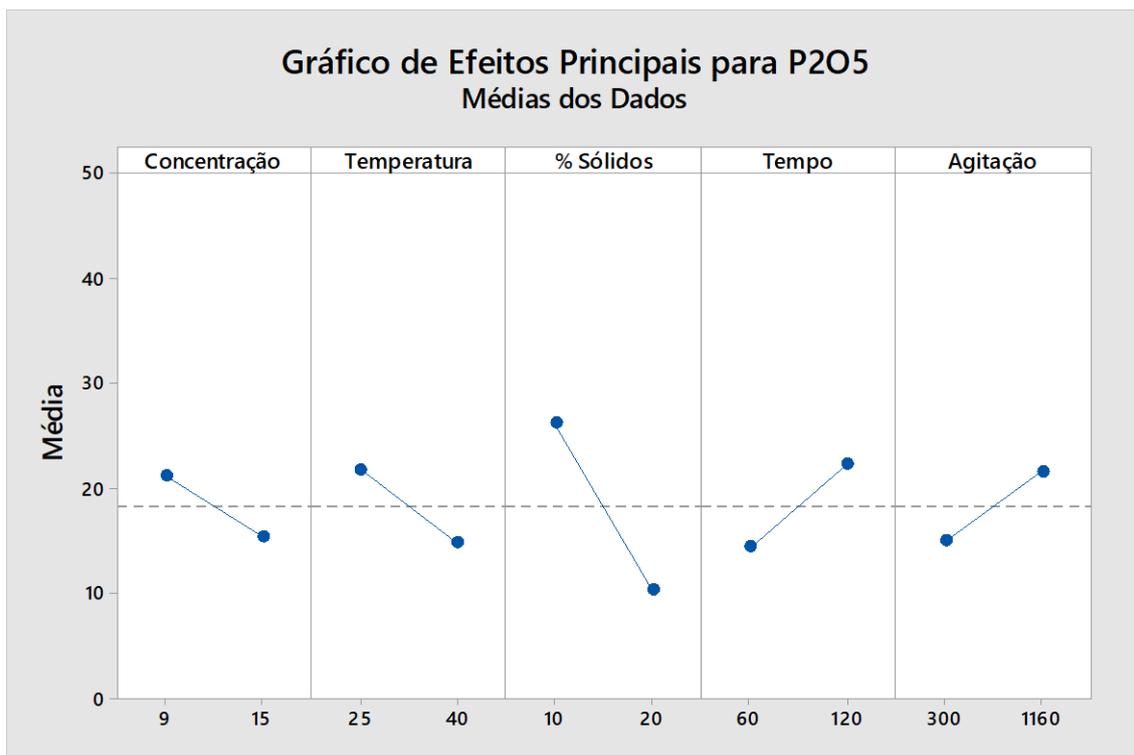


Figura 10 - Análise estatística para os testes com ácido cítrico.

A inclinação das retas é responsável por informar qual parâmetro interferiu de forma mais relevante nos testes, para tanto, quanto maior a inclinação da reta, maior a influência. De acordo com a análise do gráfico, a porcentagem de sólidos foi a variável que teve o efeito mais significativo na recuperação de P₂O₅. Os demais parâmetros apresentaram basicamente o mesmo comportamento.

Haja vista os baixos valores de recuperação de P₂O₅ encontrado nos testes, a análise estatística foi influenciada pelo teste 03, que apresentou a maior recuperação. Assim, os melhores parâmetros, segundo o programa, foram: 9% de concentração, 25 °C, 10% de sólidos, 120 minutos, e 1160 rpm de agitação, os mesmos utilizados no teste 03.

Entretanto, uma vez que o programa assume essas condições como as melhores para os testes com ácido cítrico, a recuperação não atingirá valor superior ao encontrado pelo teste, 47,37%. Para tanto, a realização outros ensaios, com novos valores para os parâmetros, se faz necessário.

4.3 Lixiviação com Ácido Clorídrico

A análise química realizada no rejeito de todos os testes de lixiviação com ácido clorídrico juntamente com a massa e as condições dos testes são apresentados na Tabela 8. Além disso, os dados de alimentação foram fixados na mesma tabela para comparação dos resultados.

Tabela 8 - Compostos presentes no rejeito dos testes com ácido clorídrico.

Teste	Conc. Ácido (%)	Temperatura (°C)	Sólidos (%)	Tempo (min)	Agitação (rpm)	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Massa (g)
Alim.	-	-	-	-	-	15,57	14,62	6,57	24,74	20,57	-
01	10	40	20	60	300	11,63	18,71	6,25	14,26	26,28	61,72
02	20	25	10	60	300	1,45	24,28	7,13	1,50	36,38	18,90
03	20	25	20	60	1160	2,94	22,85	8,46	3,89	33,2	49,30
04	10	25	10	120	1160	1,79	25,85	8,56	2,15	34,24	21,10
05	10	40	10	60	1160	3,27	24,66	5,79	3,22	34,65	19,30
06	20	40	10	120	300	1,59	22,57	2,87	1,74	40,71	16,55
07	10	25	20	120	300	10,24	18,67	7,40	13,91	26,82	62,90
08	20	40	20	120	1160	6,44	24,24	3,61	4,84	34,98	47,40

Ao investigar os dados foi possível constatar que os testes 01 e 07 divergiram dos demais, isso fica claro quando o teor de P₂O₅ é averiguado. Nos demais testes, esse composto teve seu teor reduzido a valor bem inferior ao alimentado, chegando a 1,45 no teste 02.

A discrepância nos testes pode ser verificada e justificada comparando a massa de rejeito gerado para os ensaios realizados com mesma porcentagem de sólidos. Nos testes 01 e 07 após a lixiviação os rejeitos apresentaram massas de 61,72 e 62,90 g. Para os testes 03 e 08, também com 20% sólidos, resultaram em massas de rejeitos de 49,30 e 47,30 g. Essa diferença de massas expõe a ineficiência da lixiviação nos testes 01 e 07, provavelmente influenciada pela variável de agitação combinada com a porcentagem de sólidos. Devido à alta porcentagem de sólidos, 20% e baixa rotação, 300rpm, as partículas não ficaram em suspensão tempo suficiente para serem atacadas pelo ácido.

Como verificado nos rejeitos dos testes com ácido cítrico, o P_2O_5 e o CaO apresentaram uma correlação positiva com ácido clorídrico, em virtude principalmente da mineralogia do material. Portanto, o ácido clorídrico será responsável por solubilizar ambos os compostos na solução de concentrado.

Para os teores de Fe_2O_3 e SiO_2 foi verificado um comportamento semelhante, ambos os compostos tiveram seus teores acrescidos em todos os testes, quando comparados com a alimentação. Os teores de MgO tiveram poucas variações expressivas, no geral, pouco variaram.

A recuperação de P_2O_5 na solução de concentrado dos testes com ácido clorídrico foi calculado e é apresentado na Figura 11.

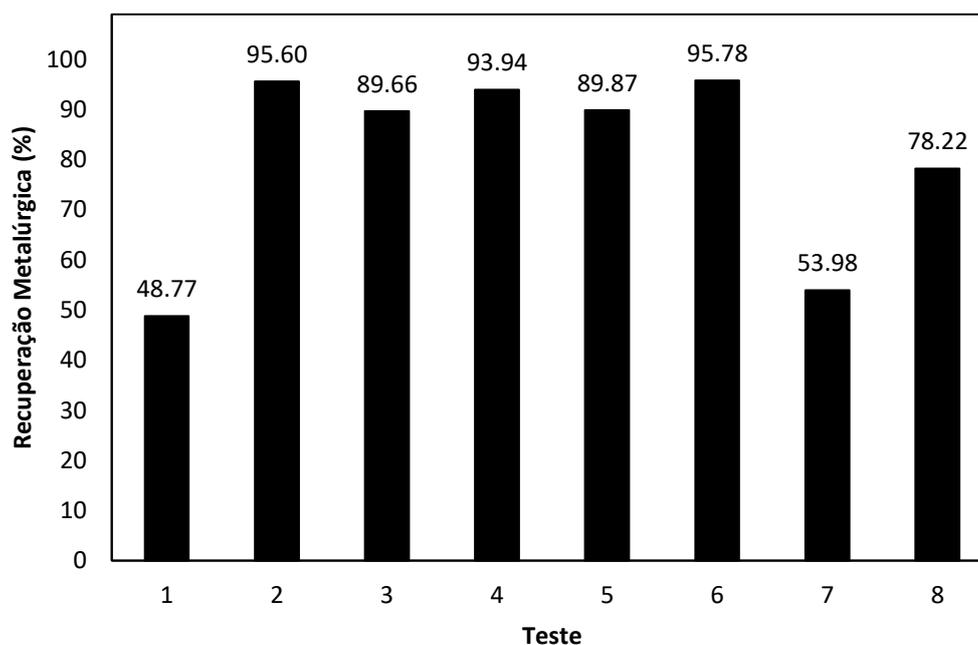


Figura 11 - Recuperação de P_2O_5 para os testes com ácido clorídrico.

Pela análise, foram constatadas altas recuperações de P_2O_5 , variando de 48,77% a 95,78%. Esses valores demonstram uma alta afinidade do ácido clorídrico em solubilizar esse composto químico, bem superior quando comparado com o ácido cítrico.

Com o intuito de averiguar os parâmetros que mais influenciaram nos testes e seus respectivos valores, novamente foi gerado no programa Minitab®, um gráfico com o efeito das principais variáveis na recuperação de P_2O_5 , representado pela Figura 12.

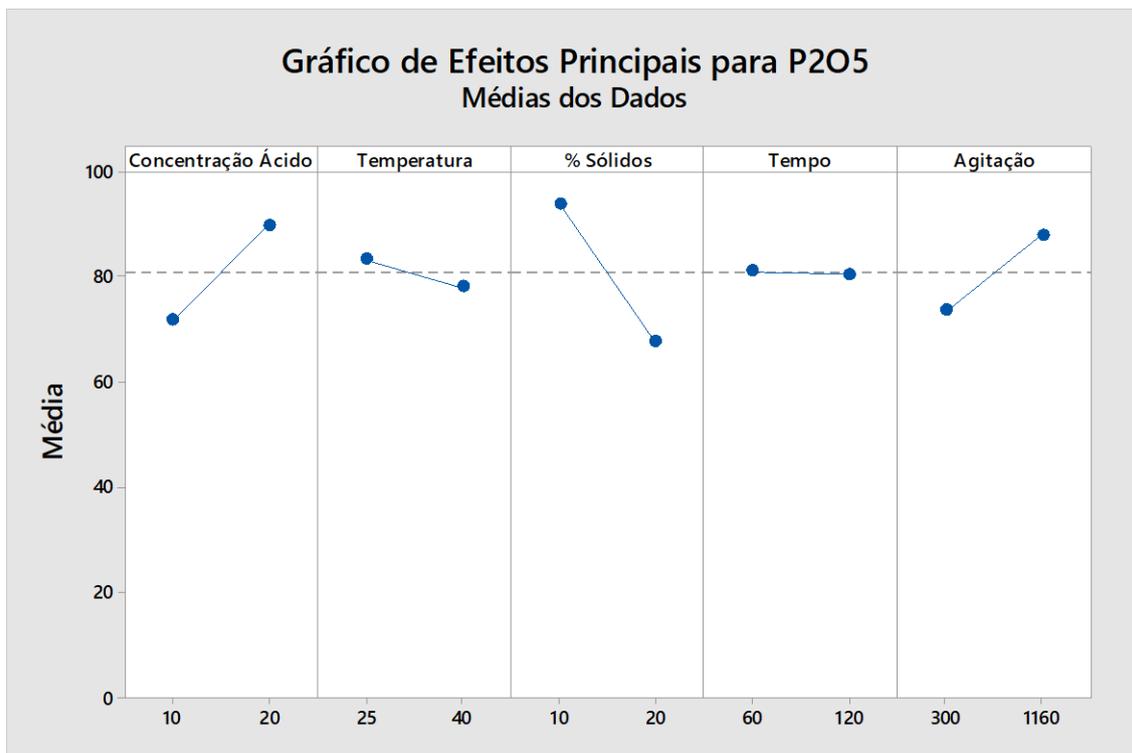


Figura 12 - Análise estatística para os testes com ácido clorídrico.

As variáveis que mais influenciam na recuperação do composto são: 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 programa identificou os melhores resultados de recuperação. Os parâmetros tempo e a temperatura foram os que menos interferiram na recuperação de P_2O_5 e, portanto, podem ser utilizados sob qualquer valor dentro desse intervalo, ficando a cargo do operador.

5. CONCLUSÃO

O ácido cítrico e clorídrico foram utilizados para uma possível recuperação do P_2O_5 presente no minério sílico-carbonatado do Complexo Carbonatítico do Barreiro. Este minério apresentava em sua composição um conteúdo de 15,57% de P_2O_5 . Para tanto, após a realização dos experimentos, as seguintes conclusões foram obtidas:

- De fato, o processo de lixiviação foi responsável pelo incremento de P_2O_5 na solução (licor), atingindo recuperações de até 95,78%, para o ácido clorídrico.
- Nos experimentos com ácido clorídrico foi possível constatar uma recuperação média de 80,73%, valor bem superior aos obtidos nos testes com ácido cítrico. As condições de operação consideradas ótimas pelo programa estatístico foram: concentração de 20%, 25 °C, 10% de sólidos, 60 minutos, e 1160 rpm de agitação. Além disso, segundo o Minitab® os parâmetros, tempo e temperatura, pouco influenciaram nos resultados de recuperação.
- Já nos testes com ácido cítrico foi possível verificar que apenas o teste 03 apresentou recuperação considerável de P_2O_5 , com valor de 47,37%. Por ter apresentado uma recuperação bem superior aos outros testes, a análise estatística considerou que os melhores parâmetros foram: 9% de concentração, 25 °C, 10% de sólidos, 120 minutos, e 1160 rpm de agitação, os mesmos utilizados no teste 03.
- O minério sílico-carbonatado apresenta altos teores de sílica, material este extremamente difícil de ser lixiviado. Assim, a utilização de um ácido fraco, como foi o caso do ácido cítrico, não tornou possível a obtenção de recuperações maiores.
- 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. Porém, como este material está em solução uma forma de precipitá-lo deverá ser estudada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHRAF, M.; ZAFAR, I. Z.; ANSARI, T. M. **Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous**. *Hydrometallurgy*, v. 80. 286-292 p. 2005.

BARROS, L. A. F. de. **Caracterização Tecnológica de Minério Fosfático de Salitre - Patrocínio-MG**. 2005. 483f. Tese de (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/BUOS-8DPH9J>>. Acesso em: 20 jan. 2018.

BIONDI, J. C. **Processos metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros**. São Paulo: Oficina de Textos. 2003. 528 p.

CAMISASSA, I. A. **Tipologia das Apatitas no Minério Sílico-carbonatado da Mina do Barreiro, Araxá-MG**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Ouro Preto, 2013. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/>>

CIMINELLI, V. S. **Hidrometalurgia**. Belo Horizonte. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2007. 157-159 p.

CIMINELLI, V. S. **Introdução ao Processamento Aquoso - Lixiviação**. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade. Belo Horizonte. 2010.

GHARABAGHI, M.; IRANNAJAD, M.; NOAPARAST, M. **A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching**, *Hydrometallurgy*, v. 103. 96-107 p. 2010.

GHARABAGHI, M.; NOAPARAST, M.; IRANNAJAD, M. **Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid**. *Hydrometallurgy*, 341-345 p. 2009.

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**. v. 89. 1199-1205 p. 2016.

KAWATRA, S. K.; CARLSON, J. **Beneficiation of Phosphate Ore**. Society for Mining, Metallurgy & Exploration. 2014. 168 p.

LAPIDO LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. D. M.; NASCIMENTO, M. **Agrominerais - Fosfato**. In Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2ª edição. 2008. 141-153 p.

MAGALHÃES, C. C. D. C. **Estudo da aplicabilidade do ácido de Caro como agente de lixiviação do cobre**. 2009. Trabalho de conclusão de curso, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59672/1/000137285.pdf>> Acesso em: 10 mar. 2018.

MORAIS, C. A. D.; ALBUQUERQUE, R. O. D.; LADEIRA, A. C. Q. **Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral**. In: Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. 39-45. 2014.

OLIVEIRA, M. D. S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental**. 2007. 223f. Tese de (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, 2007. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/MAPO-7REMKR>>. Acesso em: 20 jan. 2018.

OLIVEIRA, M. D. S.; PERES, A. E. C. **Flotabilidade da apatita e minerais de ganga**. Revista Escola de Minas. 2010. 7 p.

RODRIGUES, C. S.; LIMA, P. R. A. S. **Complexos carbonatíticos do Brasil: Geologia**. São Paulo: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. 3-17p. 1984.

SAMESHIMA, R. H. **Modelagem Geostatística Aplicada à Jazida de Apatita de Araxá-MG**. 2000. 192f. Tese de (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, 2000. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-18112015-131605/pt-br.php>>. Acesso em: 22 jan. 2018.

SANTANA, R. C. D. **Efeito da Altura da Coluna na Flotação de Minério Fosfático em Diferentes Granulometrias**. 2011. 192f. Tese de (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15054>>. Acesso em: 20 jan. 2018.

SOUZA, A. E. D. **Balanço Mineral Brasileiro: Fosfato**. 356-359 p. 2001.

SOUZA, A. E. D.; FONSECA, D. S. **Economia Mineral do Brasil: Fosfato**. Brasília. 2009. 546-547 p.

UNDA, A. G. R. **Lixiviação em pilhas de minérios de ouro de baixo teor incorporada ao processo de tanques agitados, “Carbon in leaching”, uma alternativa econômica no norte do Uruguai**. 2016. 157f. Tese - Universidade Federal de Minas Gerais, 2016. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUBD-AHSMTN/tese_andres_unda.pdf?sequence=1>. Acesso em: 28 mar. 2018.

ZAFAR, Z. I.; ANWAR, M. M.; PRITCHARD, D. W. **Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions**. Minerals Engineering, v. 19. 1459-1461. 2006.

ZAFAR, Z. I.; ASHRAF, M. **Selective leaching kinetics of calcareous phosphate**. Chemical Engineering Journal, v. 131. 41-48 p. 2007.

ZANBAK, C. **Heap leaching technique in mining: Within the Context of Best Available Technique (BAT)**. 2012. 36 p.

APÊNDICE A

Para o cálculo de recuperação metalúrgica, valores como massa e teor da espécie de interesse, da alimentação e do concentrado são levados em consideração. No caso dos testes realizados, não foi possível valorar os teores do concentrado, para tanto, a fórmula foi adaptada da seguinte maneira:

$$Rm = 1 - \frac{Rr}{Aa}$$

Onde:

R = massa de rejeito;

r = teor de P_2O_5 no rejeito;

A = massa de alimentação;

a = teor de P_2O_5 na alimentação.

Por exemplo, no Teste 1, realizado com ácido clorídrico, foi gerado um rejeito com teor de P_2O_5 de 11,63 % e massa de 61,72 g. A massa alimentada foi de 90 g e teor de 15,57%. Portanto, a seguinte recuperação metalúrgica foi obtida:

$$Rm = 1 - \frac{61,72 \times 0,1163}{90 \times 0,1557} = 0,4877 = 48,77\%$$