

# **AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MISTURAS DE EXTRATANTES APLICADAS À PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO OBTIDO A PARTIR DE CONCENTRADO FOSFÁTICO NACIONAL**

S.A. Rodrigues<sup>1</sup>, M.B. Mansur<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Desenvolvimento Mineral, Vale, BR 381, Km 450, Santa Luzia, MG, 33040-900.

e-mail: sebastiao.rodrigues@vale.com

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais  
Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG, 31270-901. e-mail: marcelo.mansur@demet.ufmg.br

## **RESUMO**

A avaliação atual dos depósitos de fosfatos revela uma tendência na redução dos teores de fósforo e consequente elevação nos teores de elementos contaminantes. Isto implica na obtenção de concentrados fosfáticos de qualidade inferior que poderão requerer, a depender das concentrações de  $P_2O_5$  e das espécies contaminantes presentes, o uso de processos de purificação até mesmo para a produção de ácido fosfórico grau fertilizante. A extração por solventes é extensivamente aplicada na purificação de ácido fosfórico e, para tal, se utilizam extratantes orgânicos derivados de funções químicas variadas tais como éteres, álcoois, cetonas, ésteres carboxilados, trialkilfosfatos, aminas, etc. Tais extratantes podem ser empregados tanto isoladamente quanto em misturas. A vantagem do uso como misturas é que separações antes consideradas difíceis em função da composição complexa do licor podem se tornar possíveis quando espécies catiônicas, aniônicas e neutras encontram-se presentes concomitantemente no licor, como é o caso de licores da produção de ácido fosfórico. Neste trabalho, um estudo comparativo de vários agentes de extração foi realizado utilizando-se compostos comercialmente empregados na purificação de ácido fosfórico como Fosfato de tributílica (TBP), Éter di-isopropílico (EDIP), Metil-isobutilcetona (MIBK) e Alamina 336. Para tal, utilizou-se o ácido fosfórico produzido pela Fosfértil (Uberaba, MG). Após pré-tratamento inicial para diminuição dos teores de sulfato e flúor, o ácido foi contactado com fases orgânicas contendo diferentes composições de extratantes. Observou-se que TBP e EDIP são os extratantes mais indicados para a purificação de ácido fosfórico, embora o MIBK também tenha se mostrado interessante em algumas composições. Já a presença de Alamina 336 se mostrou desvantajosa por aumentar especialmente a extração de flúor e de ferro, apesar dos percentuais promissores de extração de fósforo obtidos no estudo.

**PALAVRAS-CHAVE:** ácido fosfórico; extração por solventes; sinergia de extratantes.

## 1. INTRODUÇÃO

O ácido fosfórico (ou ácido ortofosfórico,  $H_3PO_4$ ) é um ácido fraco, oxiácido, derivado do anidrido fosfórico, amplamente empregado industrialmente a depender do seu grau de pureza. O *grau comercial*, por exemplo, é usado em processos de decapagem e na produção de fertilizantes; o *grau alimentício (animal ou humano)* é empregado na produção de sais minerais para a alimentação animal e na acidificação de alimentos e bebidas para consumo humano; já o *grau farmacêutico* é usado em aplicações da indústria farmacêutica. A pureza do ácido fosfórico obtido por via úmida (também denominado de processo WPA - *Wet Phosphoric Acid*) é bastante variável e depende da origem do concentrado de fosfato e das condições operacionais utilizadas. Dentre os contaminantes normalmente presentes nos concentrados fosfáticos, citam-se o Fe, Al, F, Mg, Si e Sr, além de radionuclídeos, particularmente U e Th. Alguns destes são indesejáveis devido à sua toxicidade, enquanto outros devem ser limitados em decorrência de efeitos deletérios nas etapas do processo (Theys, 2003), daí a necessidade de etapas subseqüentes de purificação. Embora diversos métodos possam ser empregados, a purificação de ácido fosfórico industrial obtido por via úmida é normalmente realizada utilizando-se a técnica de extração por solventes (Ahmed *et al.*, 2007).

Os principais processos comerciais de purificação de ácido fosfórico utilizando-se extração por solventes são (Pallú, 2005): (i) Prayon, cujo solvente consiste de uma mistura dos extratantes éter diisopropílico (EDIP) e fosfato de tributíla (TBP); (ii) Rhône Poulenc, que utiliza somente o TBP; (iii) IMI, que utiliza uma mistura de éteres e álcoois; (iv) Budenheim, que utiliza o solvente isopropanol; (v) Toyosoda, que utiliza butanol ou isobutanol como solventes; e (vi) Albright & Wilson, que utiliza o solvente metil-isobutilcetona (MIBK).

De uma maneira geral, tais processos empregam extratantes tipicamente de solvatação, que consistem de reagentes orgânicos contendo átomos de oxigênio ligados a funções carbônicas como éteres, álcoois e cetonas, e ainda compostos contendo o oxigênio ligado a compostos derivados de fósforo, como o TBP. Éteres e cetonas contêm ligações do tipo C-O e são doadores de elétrons, enquanto álcoois exibem tanto propriedades doadoras quanto receptoras de elétrons em decorrência da natureza anfótera do grupo hidroxila que se liga à molécula de água de diversas formas. Há estudos que utilizam aminas, porém a etapa de reextração é relativamente difícil (Agers *et al.*, 1963), como também processos aplicados para a extração de urânio (Singh *et al.*, 2009) que usam extratantes catiônicos (como o ácido di-2-etilhexil fosfórico, ou D2EHPA) e/ou de solvatação.

Sabe-se que misturas de extratantes podem melhorar consideravelmente o rendimento da extração. A explicação para este efeito é complexa, depende dos reagentes orgânicos envolvidos e sua interação com as espécies presentes no meio aquoso, logo é normalmente atribuída a um efeito sinérgico decorrente da mistura. Tal sinergia tem sido estudada nos últimos anos (Cheng *et al.*, 2008), daí muitas combinações de reagentes tem sido propostas com o objetivo de aumentar a transferência de massa e a cinética dos processos de separação de sistemas extrativos diversos. No caso específico da purificação de ácido fosfórico, estudos envolvendo álcoois como o isoamílico, pentanol, hexanol e heptanol em mistura com o TPB têm sido encontrados (Abdulbake e Shino, 2007). Alguns sistemas encontram-se patenteados. Como o custo de desenvolvimento de novos extratantes que sejam eficientes, seletivos e quimicamente estáveis é normalmente elevado e demorado, a busca por novos sistemas extrativos competitivos envolvendo misturas de extratantes comerciais se mostra mais factível. Tem-se, daí o objetivo do presente trabalho, que pretende avaliar misturas de reagentes comerciais na purificação de ácidos fosfóricos nacionais obtidos a partir de via úmida.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Coleta e pré-tratamento do ácido fosfórico

Amostras de ácido fosfórico industrial produzido por via úmida (após solubilização da apatita  $Ca_{10}(PO_4)_6(X_2)$  em ácido sulfúrico, em que  $X = F, OH$  ou  $Cl$ ) pela Fosfértil (Uberaba, MG) foram coletadas na saída do filtro (após a etapa de ataque ácido e antes da etapa de concentração por evaporação) e acondicionadas em bombonas plásticas. A amostra passou inicialmente por uma

etapa de pré-tratamento com a finalidade de diminuir os teores de sulfato livre e de flúor. Após filtração (funil de buchner) em papel de filtro faixa azul, 2 litros da solução foram colocados em um béquer de 3L e agitados lentamente sob aquecimento. Adicionou-se 50g de diatomita e 80g de concentrado de fosfato moído, ambos provenientes do depósito de fosfato de Bayóvar, Peru (estas haviam sido previamente cominuídas até 95% passante em 325 mesh Tyler ou 0,044mm). A polpa foi aquecida a 85°C sob agitação durante 1h e deixada em repouso por 24h para decantação. Após nova filtração, a torta foi lavada com 300mL de água deionizada, secada em estufa a 65°C por 6 h, resfriada em dessecador e pesada. A solução, por fim, foi alimentada a duas colunas em série contendo carvão ativado para clarificação. Alíquotas do ácido bruto e pré-tratado foram submetidas à caracterização química por ICP-OES (Varian, modelo Vista-pro com tocha radial). A densidade da solução foi medida utilizando-se um densímetro de bulbo em mercúrio.

## 2.2. Ensaios de extração por solventes

O intuito destes ensaios foi encontrar uma mistura de extratantes potencial a ser aplicada na purificação do ácido fosfórico. Os seguintes extratantes foram testados e utilizados conforme recebidos: Fosfato de tributíla (TBP, marca VETEC, pureza 99%), Alamina 336 (marca Cognis, pureza 95-100%), Metil-isobutilcetona (MIBK, marca FMAIA, pureza 98,5%) e Éter diisopropílico (EDIP, marca VETEC, pureza 99%). Ensaios de extração por solventes em batelada foram realizados contactando-se volumes iguais (30mL de cada fase, relação A/O = 1) de fase aquosa (no caso, a solução de ácido fosfórico após o pré-tratamento) e fase orgânica (no caso, misturas em diferentes proporções volumétricas com extratantes comerciais, conforme mostradas na Tabela I), em temperatura ambiente.

**Tabela I:** Composição volumétrica (em mL) das fases orgânicas estudadas.

Ensaio	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E1 0	E1 1	E1 2	E1 3	E1 4	E1 5	E1 6
<b>TBP</b>		10	20	30							20	10	20	10		
<b>EDIP</b>	30	20	10		20	10		20	10							
<b>Alamina 336</b>								10	20	30			10	20	10	20
<b>MIBK</b>					10	20	30				10	20			20	10

As fases foram contactadas em um béquer, sob agitação magnética constante, à temperatura ambiente, por 20 minutos. Ao final da extração, o agitador era desligado e as fases transferidas para um funil de separação. O pH da fase aquosa foi medido antes e depois do ensaio. Após a separação das fases, uma alíquota da fase aquosa foi encaminhada para análise por ICP-OES, tomando-se o cuidado de efetuar a diluição da amostra em cinco vezes ou mais, com água bi-distilada. O conteúdo da fase orgânica foi determinado por balanço de massa. A escolha do sistema extrator se baseou em critérios como percentagem de extração, seletividade ou coeficiente de separação do fósforo frente aos contaminantes presentes na fase aquosa, tempo de separação de fases e variação volumétrica das fases, em função da composição da fase orgânica.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Pré-tratamento do ácido fosfórico

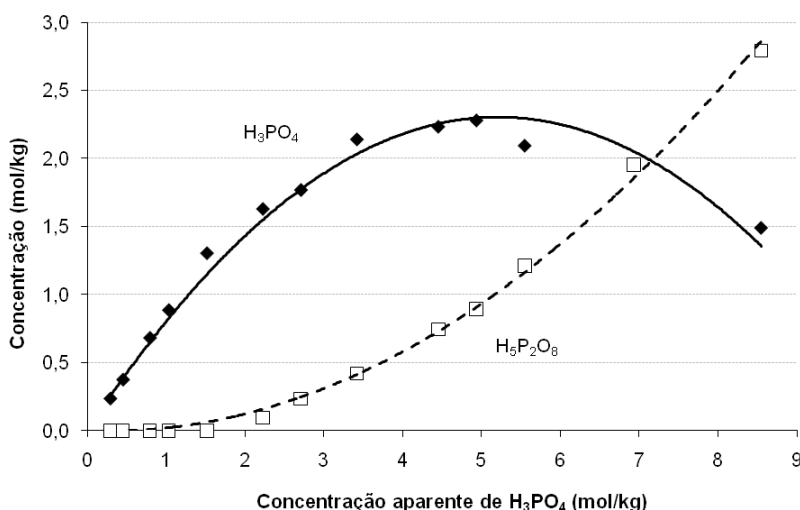
A composição química do ácido fosfórico antes e após a etapa de pré-tratamento encontra-se mostrada na Tabela II. Observa-se que o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total passou de 24,09% para 26,32%, enquanto que os de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e F<sup>-</sup> diminuíram de 1,49% para 0,153%, e de 1,92% para 1,63%,

respectivamente (remoção de 89,9% e 15,1%, respectivamente). Portanto, o pré-tratamento conforme realizado se mostrou mais eficiente na remoção de sulfato que de flúor. Isto pode ter sido ocasionado pela condensação dos gases contendo flúor, pois o recipiente foi mantido tampado durante a etapa de aquecimento, logo se recomenda fazer a operação em aberto. Os teores de Fe, Ca e Sr apresentaram aumento, que pode ser justificado ou por solubilização destes elementos contidos no concentrado de sulfato adicionado na etapa de dessulfatação do ácido bruto, ou ainda pela concentração do ácido devido ao aquecimento da solução. Já os teores de Si e Mn diminuíram, talvez por adsorção no carvão ativado, enquanto os demais teores (Al, Mg, Ba, Cd, Th e U) permaneceram praticamente constantes.

**Tabela II:** Composição química do ácido fosfórico antes e após o pré-tratamento.

<b>Parâmetro</b>	<b>Antes do pré-tratamento</b>	<b>Após o pré-tratamento</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	24,09	26,32
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	1,49	0,15
F <sup>-</sup> (%)	1,92	1,63
Fe (%)	0,66	0,97
Al (%)	0,11	0,10
Ca (%)	0,10	0,41
Mg (%)	0,18	0,16
Si (%)	0,26	0,17
Ba (ppm)	< 0,05	< 0,05
Cd (ppm)	< 0,05	< 0,05
Mn (ppm)	285,39	193,13
Sr (ppm)	106,07	111,17
Th (ppm)	61,00	63,00
U (ppm)	18,00	21,00

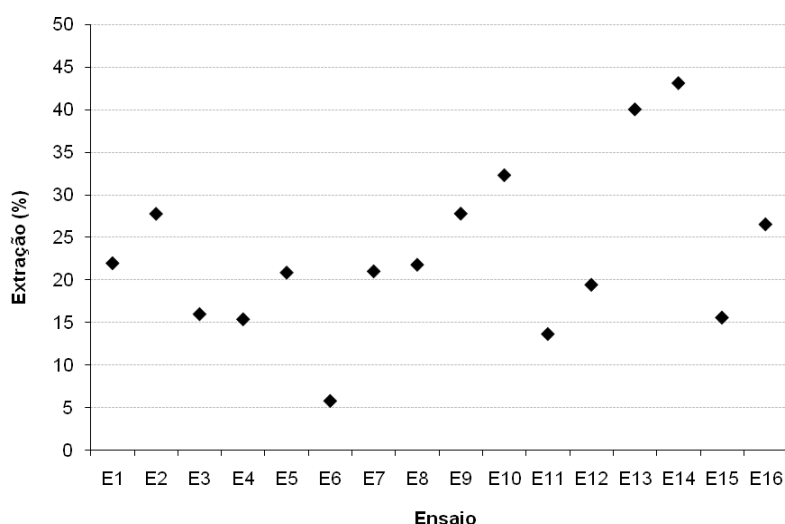
Cherif *et al.* (2000) propuseram um modelo termodinâmico para predizer a composição teórica do sistema H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C, válido para concentrações de até 9mol/kg de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (molalidade aparente). O modelo considera apenas a existência das espécies H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> e H<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, cujos coeficientes de atividade são calculados utilizando-se o modelo de Pitzer. Verifica-se na Figura 1 que o modelo proposto concorda satisfatoriamente com os pontos experimentais apresentados pelos autores supracitados. Assim, de acordo com os teores mostrados na Tabela I, tem-se que, para o ácido após o pré-tratamento (26,32% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou aproximadamente 3,7mol/kg de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 62,5% das espécies de ácido fosfórico encontra-se em solução sob a forma neutra H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enquanto que o restante está sob a forma aniônica, a saber, 25,0% como H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> e 12,5% como H<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>. Portanto, para a extração do ácido fosfórico, o uso de extratantes neutros (ou de solvatação) e aniônicos deve se mostrar mais adequado.



**Figura 1:** Composição teórica do sistema  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  segundo Cherif *et al.* (2000).

### 3.2. Ensaios de extração por solventes

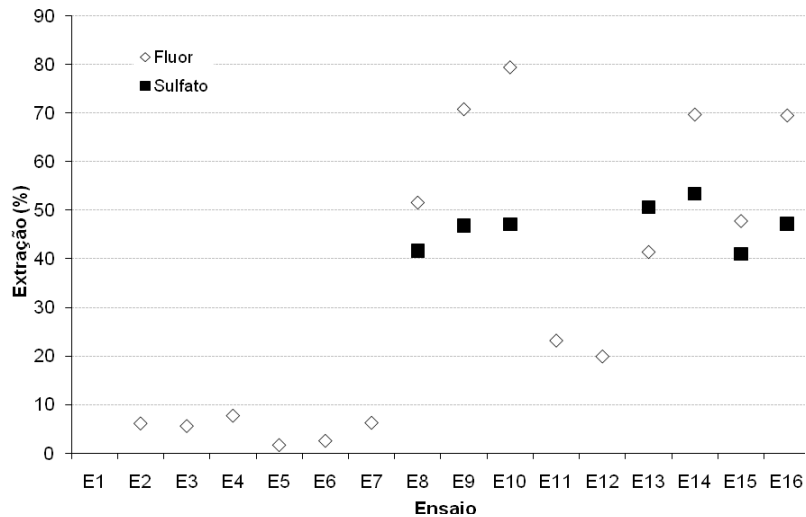
Na Figura 2 é mostrada a extração do elemento fósforo (que está indiretamente relacionada à extração de ácido fosfórico) em cada ensaio. Observa-se que na maioria das condições avaliadas a extração de fósforo situa-se entre 15 e 30%, apenas nos ensaios 13 e 14 (TBP + Alamina 336) é que se obtêm extrações na faixa de 40-45%. O sucesso da operação, contudo, está mais relacionado à seletividade da extração de fósforo frente aos contaminantes presentes no licor.



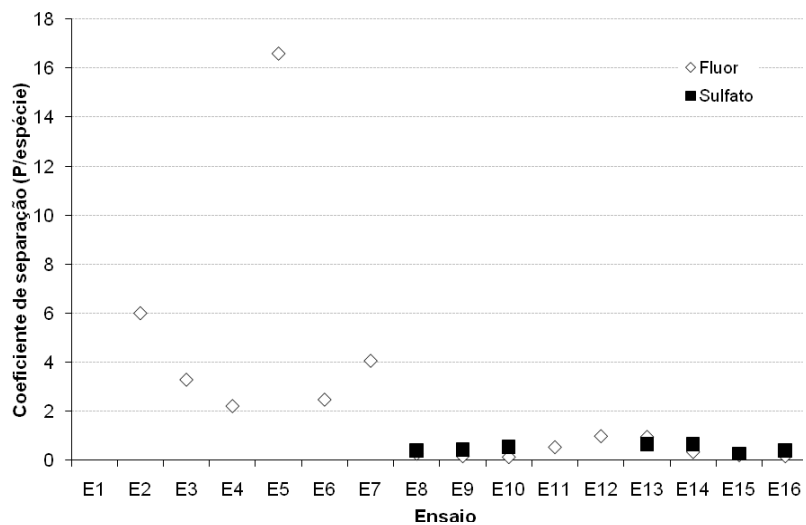
**Figura 2:** Extração por solventes de fósforo.

Na Figura 3(a) é mostrado o efeito da composição da fase orgânica na extração de flúor e de sulfato. Observa-se nitidamente a existência de 2 regiões: (i) nos ensaios 2-7 e 11-12, a extração de flúor é inferior a 25%; (ii) nos ensaios 8-10 e 13-16, esta varia entre 40 e 80%. Conclui-se, portanto, que a elevada extração de flúor está diretamente relacionada à presença de Alamina 336, extratante de natureza aniônica que tem preferência na extração de ânions, o que afeta significativamente a seletividade da extração de fósforo em relação ao flúor, como se observa na

Figura 3(b). Embora algumas análises de sulfato não possam ser consideradas (extrações negativas foram encontradas justamente nos ensaios 2-7 e 11-12), pode-se supor que tais extrações tenham sido baixas o suficiente para serem detectadas pelo método analítico empregado, daí espera-se um comportamento para o sulfato análogo ao observado para o flúor. As extrações de sulfato nos ensaios 8-10 e 13-16 situaram-se entre 40-55%.



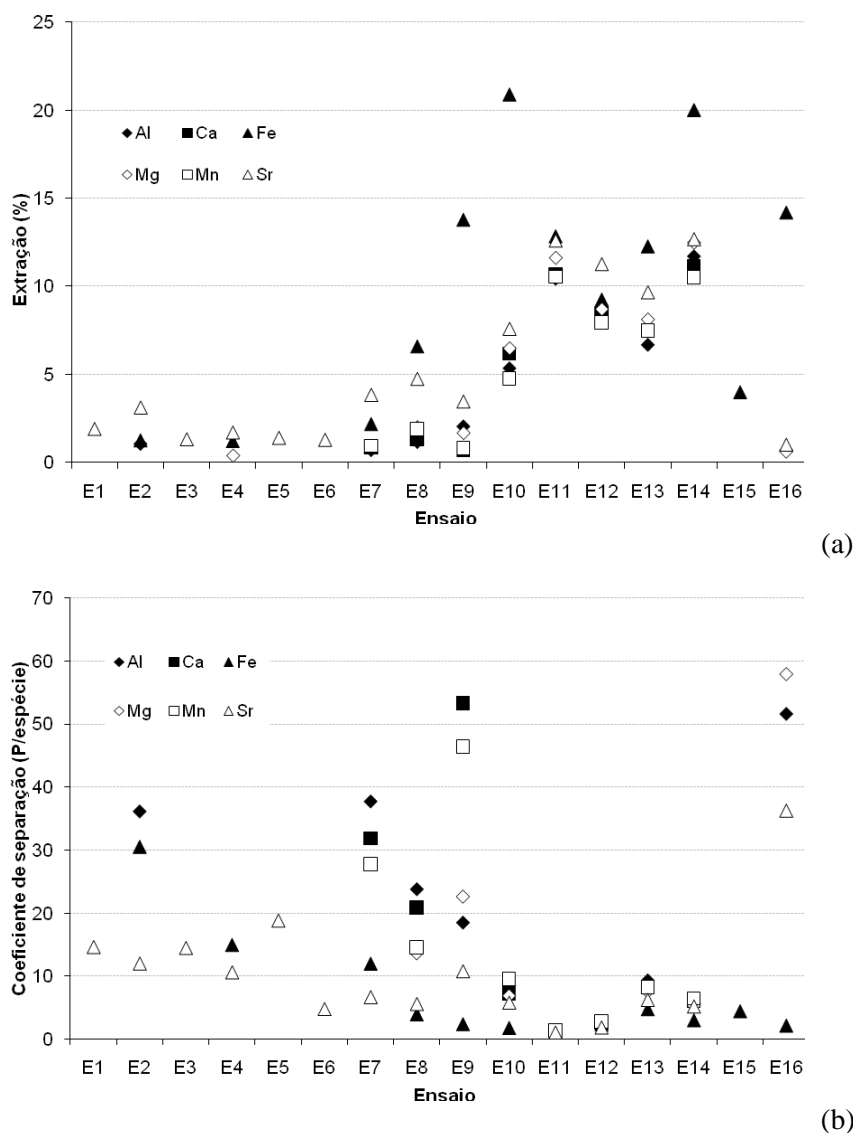
(a)



(b)

**Figura 3:** Extração de flúor e sulfato: (a) Percentual de extração; (b) Coeficiente de separação de fósforo frente aos contaminantes.

Na Figura 4(a) é mostrada a extração das espécies Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr. Extrações inferiores a 5% foram obtidas nos ensaios 1-7 (resultados negativos também foram obtidos, evidenciando possivelmente que as extrações tenham sido baixas). Extrações acima de 5% porém de no máximo 21% concentraram-se nos ensaios 10-14 e 16. Estas se apresentaram mais elevadas particularmente nos ensaios contendo Alamina 336, e principalmente para o íon ferro que, segundo análises utilizando-se informações do banco de dados do HSC *Chemistry*, encontra-se sob a forma  $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em solução aquosa. Com relação à seletividade frente ao fósforo, verifica-se na Figura 4(b) que esta depende da espécie, sendo baixa somente nos ensaios 10-15. Nos demais, verificou-se um comportamento muito variável, com resultados predominantemente superiores a 10.



**Figura 4:** Extração de Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr: (a) Percentual de extração; (b) Coeficiente de separação de fósforo frente aos contaminantes.

Já a extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti foi, salvo algumas situações para Ni e Ti, elevada (acima de 50%), e isto refletiu na baixa seletividade ao fósforo. As análises para Cr, K, Pb e Si resultaram em valores negativos e não puderam ser avaliados.

Por fim, com relação aos tempos de separação de fases, este foi inferior a 5min somente nos ensaios 1-4, 6-7, 12 e 15-16. Este parâmetro é crucial na definição de um sistema extrator por afetar a operação contínua em larga escala, além de exigir misturadores-decantadores com volumes de sedimentação relativamente grandes. Por fim, variações nos volumes das fases aquosa e orgânica também foram observados, de até 40% na maioria dos casos. Tais alterações de volume são comuns em se tratando de extratantes neutros (ou de solvatação), uma vez que as reações podem envolver as moléculas de água de hidratação que recobrem as espécies extraídas.

#### 4. CONCLUSÕES

A purificação de ácido fosfórico industrial obtido a partir de via úmida é avaliada neste trabalho mediante extração por solventes utilizando-se misturas entre os extratantes comerciais TBP, EDIP, MIBK e Alamina 336. As seguintes conclusões foram obtidas:

- O pré-tratamento do ácido fosfórico mostrou-se importante pois resultou em remoção de quase 90% de sulfato presente inicialmente no licor. A baixa remoção de flúor, de 15%, deve estar associada à realização do pré-tratamento em recipiente fechado, o que pode ter impedido a evaporação dos gases contendo esta espécie;
- Nas condições experimentais analisadas, verificou-se que TBP e EDIP são os extratantes mais indicados para a purificação de ácido fosfórico, embora o MIBK também tenha se mostrado interessante em algumas composições; e,
- A presença de Alamina 336 se mostrou desvantajosa na purificação de ácido fosfórico por aumentar consideravelmente a extração de flúor e de ferro, apesar dos percentuais de extração de fósforo relativamente promissores obtidos no estudo.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdulbake, M., Shino O. Synergistic effect of some alcohols on the extraction of  $H_3PO_4$  from Syrian wet phosphoric acid by TBP, *Chemical Engineering*, 51:1, p.3-6, 2007.

Agers, D.W., House, J.E., Drobnick, J.L., Lewis, C.J. The purification of inorganic acids by the amine liquid ion exchange process. *Unit processes in hydrometallurgy*, p.515-529, 1963.

Ahmed, H., Diamonta, H., Chaker, C., Abdelhamid, R. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Separation and Purification Technology*, 55, p.212-216, 2007.

Cheng, C. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*, 84, p.109-117, 2006.

Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, M.N., Abderrabba, M., Furst, W. Modelling of the equilibrium properties of VLE and liquid phase composition. *Fluid Phase Equilibria*, 175, p.197-212, 2000.

Pallú, E. Otimização experimental da purificação do ácido fosfórico por extração líquido-líquido. *Dissertação de Mestrado, UFPR*, 2005.

Singh, S.K., Dhama, P.S., Tripathi, S.C., Dakshinamoorthy, A. Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium using synergistic mixture of (2-Ethyl hexyl) phosphonic acid, mono (2-ethyl hexyl) ester (PC88A) and tri-n-butyl phosphate (TBP). *Hydrometallurgy*, 95, p.170-174, 2009.

Theys, T. Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses, *Prayon Technologies S.A.*, 2003.