



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**EFEITO DAS IMPUREZAS FERRO, ALUMÍNIO E MAGNÉSIO NA
CADEIA DE PROCESSAMENTO QUÍMICO DO FOSFATO.**

NILSON JOSÉ FERNANDES

Uberlândia – MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**EFEITO DAS IMPUREZAS FERRO, ALUMÍNIO E MAGNÉSIO NA
CADEIA DE PROCESSAMENTO QUÍMICO DO FOSFATO.**

Autor: Nilson José Fernandes

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

F363e Fernandes, Nilson José, 1975-
2012 Efeito das impurezas ferro, alumínio e magnésio na cadeia de
processamento químico do fosfato / Nilson José Fernandes. - 2012.
186 f. : il.

Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.
Co-orientador: Carlos Henrique Ataíde.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Adubos e fertilizantes - Teses.
3. Ácido fosfórico - Teses. 4. Superfosfatos - Teses. I. Barrozo, Marcos Antonio de Souza. II. Ataíde, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 30 DE NOVEMBRO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo
Orientador (PPGEQ/UFU)

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Co-Orientador (PPGEQ/UFU)

Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
(FEQ/UFU)

Prof.a Dr.a Michelly dos Santos Oliveira
(CEFET/Araxá-MG)

Dr. Roberto Mattioli Silva
Tecplan Consultoria

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Deus único, em que insisto em dizer que é vivo; que é o caminho, a verdade e a vida; pois se não falássemos Dele, até as pedras falariam, mas todos saberiam desta verdade. “E tudo quanto fizerdes por palavras ou por obras, fazei-o em nome do Senhor Jesus, dando por ele graças a Deus Pai.” Colossenses 3:17

Agradeço aos meus filhos Caio Henrique Fernandes e Pedro Samuel Fernandes, que com 6 e 2 aninhos, suas existências me dão forças para sempre buscar caminhos de ficar mais presente e próximo deles e de meus familiares. À minha esposa (Sheilla Carazi Simão Fernandes), à minha mãe (Aparecida Bernardo de Oliveira) e em memória de meu pai (Nelson José Fernandes).

Agradeço ao Governo Federal por prover Universidade gratuita e de qualidade como a Universidade Federal de Uberlândia. Aos Professores Marcos Antônio de Souza Barrozo e Carlos Henrique Ataíde, pessoas inteligentíssimas que tanto admiro e que estiveram comigo no desenvolvimento deste trabalho. Ao sempre mentor Roberto Mattioli Silva, que como um tempero, faz toda a diferença. Muito obrigado.

Agradeço ao Grupo Anglo American por me dispor de tempo e recursos para este trabalho. A todos que contribuíram em qualquer momento deste trabalho o meu obrigado. Em especial aos engenheiros(as) Karen Cristina Cardoso Silva, Jerusa Rodrigues Lima, Marco Antonio Galvão e Luana dos Reis Araújo. Muito sucesso para vocês.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE SÍMBOLOS	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO I	1
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 O Fósforo na Natureza	1
1.2 O Processamento Químico do Fosfato	2
1.3 A Influência das Impurezas no Processamento Químico do Fosfato.....	3
1.4 Relevância	5
1.5 Objetivos	6
CAPÍTULO II.....	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Minerais Fosfáticos	8
2.2 Concentração do Minério Fosfático	11
2.3 Solubilização do Fosfato	14
2.3.1 Ácido Fosfórico.....	15
2.3.1.1 Reação	16
2.3.1.2 Filtração.....	28
2.3.1.3 Concentração	29
2.3.2 Acidulação (TSP)	31
2.4 Granulação	38
2.4.1 Aspectos Gerais	38
2.4.2 Granulação de Fertilizantes Fosfáticos	43
2.5 O Efeito das Impurezas	53
2.5.1 Efeito de Impurezas no Ácido Fosfórico.....	53
2.5.2 Efeito de Impurezas na Produção de Superfosfatos	56
2.5.3 Efeito de Impurezas na Produção de Fertilizantes Granulados.....	57
CAPÍTULO III	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 Planejamento Experimental	59
3.2 Preparação dos Concentrados Fosfáticos (Etapa Experimental i).....	61
3.3 Produção do Ácido Fosfórico em Bancada (Etapa Experimental ii)	63
3.3.1 Composição da Mistura Ambiente de Reação	65
3.3.2 Reação do Ácido Fosfórico	65
3.3.3 Separação do Ácido Fosfórico e Fosfogesso (Filtração).....	66
3.3.4 Testes de Filtrabilidade do Fosfogesso	67

3.4	Análises Realizadas na Etapa do Ácido Fosfórico.....	69
3.5	Preparação das Soluções de Ácido Fosfórico “Contaminadas” para as Reações de TSP (Etapa Experimental iii).....	76
3.6	Produção de TSP em Bancada (Etapa Experimental iv).....	78
3.7	Análises Realizadas na Etapa do TSP	80
3.8	Granulação de TSPG em Bancada (Etapa Experimental v).....	82
3.8.1	Preparação do TSP	84
3.8.2	Preparação da Fase Líquida.....	84
3.8.3	Testes de Granulação do TSPG.....	85
3.9	Análises Realizadas no TSPG.....	86
CAPÍTULO IV		88
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
4.1	Solubilização do Concentrado Fosfático em Ácido Fosfórico.....	89
4.1.1	Viscosidade do Ácido Fosfórico (29% P ₂ O ₅) a 80°C	91
4.1.2	Densidade do Ácido Fosfórico (29% P ₂ O ₅) a 25°C	92
4.1.3	Teores de Sulfato Livre (SO ₄ ⁻²) no Ácido Fosfórico (29% P ₂ O ₅).....	94
4.1.4	Recuperação de P ₂ O ₅	96
4.1.5	Filtrabilidade do Fosfogesso	100
4.2	Resultados das Reações de Acidulação do TSP.....	105
4.2.1	Conversões de P ₂ O ₅ no TSP	107
4.2.2	Teores de Acidez Fosfórica Residual e Umidade Livre no TSP.....	114
4.2.3	Análise de Especificação do TSP para TSPG	121
4.3	Resultados da Granulação do TSPG	124
4.3.1	Dureza do TSPG.....	125
4.3.2	Higroscopicidade.....	128
4.3.3	Fator de Granulação (α_{50}).....	132
CAPÍTULO V		138
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	138
5.1	Conclusões	138
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	139
5.3	Reflexões Pertinentes ao Assunto	139
APÊNDICE A		140
A.1	Parâmetros de Recuperação P ₂ O ₅ e Filtração de Fosfogesso	141
APÊNDICE B		142
B.1	Parâmetros de Conversão e RA para o TSP	143
APÊNDICE C		144
C.1	Tratamentos estatísticos dos resultados experimentais do TSP.....	145
C.2	Tratamentos estatísticos dos resultados experimentais do TSPG.....	148
APÊNDICE D		150
D.1	Análises de Dureza de Amostras de TSPG.....	151

ANEXO 1.....	152
A1 1 Modelo do Agitador Utilizado nos Experimentos de Ácido Fosfórico e TSP	153
ANEXO 2.....	154
A2 1 Método de Análise do Teor de P_2O_5 Total no Ácido Fosfórico.....	155
A2 2 Método de Análise do Teor SO_4^{-2} no Ácido Fosfórico	157
A2 3 Método de Análise do Teor de Ferro (Fe_2O_3) no Ácido Fosfórico	159
A2 4 Método de Análise do Teor de Alumínio (Al_2O_3) no Ácido Fosfórico	161
A2 5 Método de Análise do Teor de Magnésio (MgO) no Ácido Fosfórico	163
ANEXO 3.....	165
A3 1 Método de Análise do Teor de P_2O_5 Total no Fosfogesso	166
A3 2 Método de Análise do Teor de P_2O_5 CNA no Fosfogesso	168
A3 3 Método de Análise do Teor de P_2O_5 SA no Fosfogesso	170
ANEXO 4.....	172
A4 1 Método de Análise do Teor de P_2O_5 Total no TSP	173
A4 2 Método de Análise do Teor de CaO Total no TSP	175
A4 3 Método de Análise do Teor de P_2O_5 CNA no TSP	177
A4 4 Método de Análise do Teor de P_2O_5 SA no TSP	179
A4 5 Método de Análise do Teor Acidez Fosfórica (P_2O_5) TSP	181
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	183

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Evolução nacional da produção de grãos, área cultivada e vendas de fertilizantes	5
Figura 2.1 - Projetos e minas de fosfato e potássio no Brasil	9
Figura 2.2 - Curvas típicas de seletividade no processo de beneficiamento	12
Figura 2.3 - Diagrama esquemático do processo produtivo de concentrado fosfático.....	13
Figura 2.4 - Diagrama do processo produtivo de ácido fosfórico via úmido	16
Figura 2.5 - Diagrama de estabilidade das fases para o sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	17
Figura 2.6 - Efeito da concentração de P_2O_5 e temperatura na viscosidade do ácido fosfórico puro....	22
Figura 2.7 - Hábitos cristalinos típicos do fosfogesso.....	23
Figura 2.8 - Distribuição granulométrica típica do fosfogesso (escala bancada: P_2O_5 Flórida).....	24
Figura 2.9 - Diagrama de solubilidade	25
Figura 2.10 - Diagrama de solubilidade do sulfato de cálcio dihidrato em ácido fosfórico.....	25
Figura 2.11 - Ilustração esquemática da formação de novos cristais (nucleação).....	26
Figura 2.12 - Isotermas de solubilidade do $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30
Figura 2.13 - Ilustração de uma unidade convencional de produção de TSP.....	36
Figura 2.14 - Distribuição de fase líquida durante a formação e secagem dos grânulos.....	40
Figura 2.15 - Mecanismo de crescimento de grânulo por aglomeração.....	41
Figura 2.16 - Mecanismo de crescimento de grânulo por quebra	41
Figura 2.17 - Mecanismo de crescimento de grânulo por formação de camadas.....	41
Figura 2.18 - Ilustração de uma unidade típica de granulação de reciclo quente.....	44
Figura 2.19 - Ilustração do processo de granulação química	45
Figura 2.20 - Ilustração do processo de granulação física.....	46
Figura 2.21 - Ilustração de granulador tipo tambor rotatório	46
Figura 2.22 - Ilustração de granulador tipo prato	47
Figura 2.23 - Perfil de um tambor rotatório.	47
Figura 2.24 - Curvas de determinação da eficiência de granulação	51
Figura 3.1a - Etapas experimentais para a produção de ácido fosfórico (etapas i e ii).	60
Figura 3.1b - Etapas experimentais para a produção de TSP e TSPG (etapas iii, iv e v).....	61
Figura 3.2 - Esquema da produção de ácido fosfórico em bancada.	64
Figura 3.3 - Esquema de filtração de ácido fosfórico em bancada.....	66
Figura 3.4 - Esquema dos testes de filtrabilidade do fosfogesso.....	67
Figura 3.5 - Ilustração da identificação do tempo de indução.....	68
Figura 3.6 - Princípio de funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica.....	70

Figura 3.7 - Representação do viscosímetro <i>Canon-Fenske</i>	72
Figura 3.8 - Unidade experimental para medida de viscosidade.....	73
Figura 3.9 - Equipamento de difração de raios laser <i>Mastersizer (Malvern Instruments)</i>	75
Figura 3.10 - Aparato experimental dos testes em bancada de TSP.	80
Figura 3.11 - Granulador tipo prato utilizado na granulação do TSPG.....	83
Figura 3.12 - Granulação do TSPG em granulador prato de bancada.....	86
Figura 3.13 - Configuração de um dinamômetro digital (medida de dureza).	87
Figura 4.1 - Forma dos cristais de fosfogesso.....	101
Figura 4.2 - Acompanhamento dos teores de P_2O_5 CNA (base seca) do TSP durante a cura.....	108
Figura 4.3 - Acompanhamento dos teores de P_2O_5 SA (base seca) do TSP durante a cura.	108
Figura 4.4 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 CNA para $Mg^*=0$	111
Figura 4.5 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 CNA para $Al^*=0$	111
Figura 4.6 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 CNA para $Fe^*=0$	111
Figura 4.7 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 SA para $Mg^*=0$	112
Figura 4.8 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 SA para $Al^*=0$	112
Figura 4.9 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 SA para $Fe^*=0$	112
Figura 4.10 - Teores de acidez P_2O_5 residual do TSP durante a cura.....	115
Figura 4.11 - Teores de umidade livre do TSP durante a cura.....	115
Figura 4.12 - Superfícies de resposta da acidez fosfórica residual do TSP para $Mg^*=0$	118
Figura 4.13 - Superfícies de resposta da acidez fosfórica residual do TSP para $Al^*=0$	118
Figura 4.14 - Superfícies de resposta da acidez fosfórica residual do TSP para $Fe^*=0$	119
Figura 4.15 - Superfícies de resposta da umidade do TSP para $Mg^*=0$	119
Figura 4.16 - Superfícies de resposta da umidade do TSP para $Al^*=0$	120
Figura 4.17 - Superfícies de resposta da umidade do TSP para $Fe^*=0$	120
Figura 4.18 - Superfície de resposta da dureza do TSPG para $Mg^{**}=0$	127
Figura 4.19 - Superfície de resposta da dureza do TSPG para $Al^{**}=0$	127
Figura 4.20 - Superfície de resposta da dureza do TSPG para $Fe^{**}=0$	128
Figura 4.21 - Aumento da umidade do TSPG para $Mg^{**}=0$	131
Figura 4.22 - Aumento da umidade do TSPG para $Al^{**}=0$	131
Figura 4.23 - Aumento da umidade do TSPG para $Fe^{**}=0$	131
Figura 4.24 - Fator de granulação do TSPG para $Mg^{**}=0$	135
Figura 4.25 - Fator de granulação do TSPG para $Al^{**}=0$	135
Figura 4.26 - Fator de granulação do TSPG para $Fe^{**}=0$	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Aproveitamento do fósforo por etapa de processamento	2
Tabela 1.2 - Exemplos de alguns minerais de composição fosfática	3
Tabela 2.1 - Caracterização típica dos concentrados fosfáticos no Brasil.	14
Tabela 2.2 - Especificação típica do TSP recém produzido.....	34
Tabela 2.3 - Especificação típica do TSP curado.....	35
Tabela 2.4 - Formação de sais no processo produtivo de ácido fosfórico.....	55
Tabela 2.5 - Formação de sais no processo produtivo de superfosfatos.	57
Tabela 3.1 - Concentrado fosfático utilizado nos experimentos de ácido fosfórico.....	62
Tabela 3.2 - Contaminantes utilizados na composição dos planejamentos experimentais.	62
Tabela 3.3 - Composição química final dos concentrados fosfáticos (35% P_2O_5) utilizados nos experimentos de produção de ácido fosfórico.....	62
Tabela 3.4 - Massa da mistura ambiente onde ocorreram as reações de ácido fosfórico.....	64
Tabela 3.5 - Massa dos reagentes para as reações de ácido fosfórico.....	65
Tabela 3.6 - Condições de operação do espectrômetro.....	71
Tabela 3.7 - Coeficientes de Correção <i>Hagenbach Couette</i> para o capilar de nº 50.....	73
Tabela 3.8 - Especificações das soluções de ácido fosfórico “contaminadas”	76
Tabela 3.9 - Especificações das soluções de ácido fosfórico “contaminadas” preparadas para as reações de TSP ($\alpha=1,41$).....	78
Tabela 3.10 - Composição do concentrado fosfático consumido nos experimento de TSP.....	79
Tabela 3.11 - Quantidade de reagentes para a reação de TSP.....	79
Tabela 3.12 - Composição do TSP consumido nos testes de granulação do TSPG ($\alpha=1,41$).....	84
Tabela 4.1 - Teores de contaminantes presentes nas soluções de ácido fosfórico (29% P_2O_5).....	89
Tabela 4.2 - Efeitos dos contaminantes sobre a solubilização de Fe_2O_3 no ácido fosfórico.	90
Tabela 4.3 - Efeitos dos contaminantes sobre a solubilização de Al_2O_3 no ácido fosfórico.	90
Tabela 4.4 - Efeitos dos contaminantes sobre a solubilização de MgO no ácido fosfórico.	90
Tabela 4.5 - Resultados da viscosidade cinemática do ácido fosfórico (29% P_2O_5) a 80°C.....	91
Tabela 4.6 - Efeitos dos contaminantes sobre a viscosidade cinemática do ácido fosfórico.	92
Tabela 4.7 - Resultados da densidade do ácido fosfórico (29% P_2O_5) a 25°C.....	93
Tabela 4.8 - Efeitos dos contaminantes sobre a densidade do ácido fosfórico a 25°C.	93
Tabela 4.9 - Resultados da concentração de sulfato livre no ácido fosfórico (29% P_2O_5).....	94
Tabela 4.10 - Efeitos dos contaminantes sobre o sulfato livre.....	95
Tabela 4.11 - Resultados de recuperação e perdas obtidos nas reações de ácido fosfórico.	96

Tabela 4.12 - Efeitos dos contaminantes sobre a recuperação de P_2O_5	97
Tabela 4.13 - Efeitos dos contaminantes sobre as perdas inatacado.	98
Tabela 4.14 - Efeitos dos contaminantes sobre as perdas cocrystal.....	98
Tabela 4.15 - Efeitos dos contaminantes sobre as perdas solúveis.	99
Tabela 4.16 - Distribuição granulométrica do fosfogesso.....	102
Tabela 4.17 - Resultados da filtrabilidade da torta de fosfogesso ($<\alpha>$).	103
Tabela 4.18 - Composição das soluções de ácido fosfórico consumidas no TSP ($\alpha=1,41$).....	106
Tabela 4.19 - Resultados de conversão (X) de P_2O_5 CNA e SA para o TSP ($\alpha=1,41$).	109
Tabela 4.20 - Resultados de acidez fosfórica residual e umidade livre para o TSP ($\alpha=1,41$).....	117
Tabela 4.21 - Cálculos de especificação para o TSP consumido no TSPG.	122
Tabela 4.22 - Resultados de dureza para o TSPG ($\alpha=1,41$).....	126
Tabela 4.23 - Aumentos de umidade livre (U_g) para o TSPG ($\alpha=1,41$).....	129
Tabela 4.24 - Parâmetros do modelo GGS para o TSPG.	133
Tabela 4.25 - Resultados de fator de granulação para o TSPG ($\alpha=1,41$).....	134
 Tabela A1.1: Teores de P_2O_5 e CaO do concentrado fosfático * e fosfogesso *	141
Tabela A1.2: Parâmetros de filtração da torta de fosfogesso (Equação 2.14).....	141
 Tabela B1.1: Teores de P_2O_5 e CaO do Concentrado Fosfático ** e TSP **	143
 Tabela C1.1: Resultado da conversão CNA imediata do TSP ($R^2=0,8886$).....	145
Tabela C1.2: Resultado da conversão CNA no 10º dia do TSP ($R^2=0,9817$).	145
Tabela C1.3: Resultado da conversão SA imediata do TSP ($R^2=0,8983$).....	145
Tabela C1.4: Resultado da conversão SA 10º dia do TSP ($R^2=0,9547$).	146
Tabela C1.5: Resultado da acidez imediata do TSP ($R^2=0,8936$).....	146
Tabela C1.6: Resultado da acidez no 10º dia do TSP ($R^2=0,9346$).....	146
Tabela C1.7: Resultado da umidade imediata do TSP ($R^2=0,9669$).	147
Tabela C1.8: Resultado da umidade no 10º dia do TSP ($R^2=0,9203$).....	147
 Tabela C2.1: Resultado da dureza do TSPG ($R^2=0,8213$).	148
Tabela C2.2: Resultado da umidade livre após 24 horas do TSPG ($R^2=0,9560$).....	148
Tabela C2.3: Resultado da umidade livre após 48 horas do TSPG ($R^2=0,9081$).....	148
Tabela C2.4: Resultado da umidade livre após 144 horas do TSPG ($R^2=0,6770$).....	149
Tabela C2.5: Resultado do fator de granulação do TSPG ($R^2=0,7241$).....	149
 Tabela D1.1: Resultados de dureza das amostras de TSPG	151

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de filtração	$[L^2]$
a	Coeficiente Linear da Equação Fundamental da Filtração (2.13)	$[-]$
Al^*	Variável adimensional de concentração de alumínio na solução de ácido fosfórico consumido nas reações de TSP	$[-]$
Al^{**}	Variável adimensional de concentração de alumínio no TSP consumido na granulação de TSPG	$[-]$
b	Coeficiente Angular da Equação Fundamental da Filtração (2.13)	$[-]$
$b.s.$	Composição em base seca	$[-]$
C	Concentração de sólidos em uma suspensão	$[M^1M^{-1}]$
CNA	Solúvel em solução de citrato neutro de amônio	$[-]$
D	Diâmetro do granulador	$[L]$
dp	Diâmetro do fertilizante granulado (classificação por peneiras)	$[L]$
D_{Sauter}	Diâmetro característico de Sauter	$[L]$
D_{50}	Diâmetro em que 50% das partículas têm diâmetro menor que D_{50}	$[L]$
DAP	<i>Diammonium Phosphate</i>	$[-]$
Fe^*	Variável adimensional de concentração de ferro na solução de ácido fosfórico consumido nas reações de TSP	$[-]$
Fe^{**}	Variável adimensional de concentração de ferro no TSP consumido na granulação de TSPG	$[-]$
F_c	Força centrífuga	$[M^1L^1T^{-2}]$
F_g	Força gravitacional	$[M^1L^1T^{-2}]$
g	Aceleração devido à gravidade	$[L^1T^{-2}]$
h	Altura do granulador (prato)	$[L^1]$
K_{ps}	Constante de equilíbrio na dissociação de sais	$[M^1L^{-1}]$
l	Comprimento do granulador (rotatório)	$[L^1]$
m	Massa de sólido(s)	$[M^1]$
MAP	<i>Monoammonium Phosphate</i>	$[-]$
MER	<i>Minor Element Ratio</i>	$[-]$
Mg^*	Variável adimensional de concentração de magnésio na solução de ácido fosfórico consumido nas reações de TSP	$[-]$

Mg^{**}	Variável adimensional de concentração de magnésio no TSP consumido na granulação de TSPG	[-]
n_C	Velocidade crítica do granulador tipo tambor rotatório	[T ⁻¹]
N_C	Velocidade do granulador tipo prato	[T ⁻¹]
P_2O_5 Acidez	Corresponde ao P_2O_5 presente na forma de ácido fosfórico existente em uma amostra	[-]
P_2O_5 CNA	Corresponde ao P_2O_5 solúvel em solução de citrato neutro de amônio e em água existente em uma amostra	[-]
P_2O_5 SA	Corresponde ao P_2O_5 solúvel em água existente em uma amostra	[-]
P_2O_5 Total	Corresponde a todas as formas de P_2O_5 existentes em uma amostra	[-]
$\dot{m}_{C_F}$	Vazão mássica de concentrado fosfático	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{Fosf}$	Vazão mássica de ácido fosfórico	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{Gesso}$	Vazão mássica de fosfogesso	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{P_2O_5 Alim}$	Vazão mássica de P_2O_5 presente na alimentação	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{P_2O_5 C_F}$	Vazão mássica de P_2O_5 presente no concentrado fosfático	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{P_2O_5 CNA TSP}$	Vazão mássica de P_2O_5 solúvel em CNA presente no TSP	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{P_2O_5 Fosf}$	Vazão mássica de P_2O_5 presente no ácido fosfórico	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{P_2O_5 Gesso}$	Vazão mássica de P_2O_5 presente no fosfogesso	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{P_2O_5 Total}$	Vazão mássica de P_2O_5 Total	[M ¹ T ⁻¹]
$\dot{m}_{TSP}$	Vazão mássica de TSP	[M ¹ T ⁻¹]
R	Raio do granulador	[L]
R^2	Coeficiente de correlação para o ajuste das equações	[-]
RA	Razão de acidulação	[M ¹ M ⁻¹]
R_m	Resistência do meio filtrante	[L ⁻¹]
SA	Solúvel em água	[-]
SSP	<i>Single Super Phosphate</i>	[-]
$SSPG$	<i>Single Super Phosphate Granulated</i>	[-]
t	Tempo	[T ¹]
$t_{indução}$	Tempo de nucleação de partículas	[T ¹]

TSP	<i>Triple Super Phosphate</i>	[-]
TSPG	<i>Triple Super Phosphate Granulated</i>	[-]
U_g	Umidade livre do TSPG	$[M^1M^{-1}]$
V	Volume de filtrado	$[L^3]$
X	Conversão do TSP	$[M^1M^{-1}]$
$\%CaO_{C_F}$	Percentual mássico de CaO presente no concentrado fosfático	[-]
$\%CaO_{Fosf}$	Percentual mássico de CaO presente no ácido fosfórico	[-]
$\%CaO_{Gesso}$	Percentual mássico de CaO presente no fosfogesso	[-]
$\%CaO_{TSP}$	Percentual mássico de CaO presente no TSP	[-]
$\%P_2O_{5C_F}$	Percentual mássico de P_2O_5 presente no concentrado fosfático	[-]
$\%P_2O_{5Gesso}$	Percentual mássico de P_2O_5 presente no fosfogesso	[-]
$\%P_2O_{5CNA\ Gesso}$	Percentual mássico de P_2O_5 solúvel em CNA presente no fosfogesso	[-]
$\%P_2O_{5SA\ Gesso}$	Percentual mássico de P_2O_5 solúvel em água presente no fosfogesso	[-]
$\%P_2O_{5Fosf}$	Percentual mássico de P_2O_5 presente no ácido fosfórico	[-]
$\%P_2O_{5Total\ TSP}$	Percentual mássico de P_2O_5 total presente no TSP	[-]
α_{50}	Fator de granulação	$[L^1L^{-1}]$
α	Resistividade da torta incompressível	$[L^1M^{-1}]$
$\langle\alpha\rangle$	Resistividade média da torta de fosfogesso	$[L^1M^{-1}]$
α'	Ângulo de posição da partícula em um granulador	[-]
θ	Ângulo de inclinação granulador	[-]
ϕ	Ângulo de inclinação do granulado	[-]
ρ	Densidade do fluido	$[M^1L^{-3}]$
μ	Viscosidade do fluido	$[M^1L^{-1}T^{-1}]$
ΔP	Perda de carga da filtração	$[M^1L^{-1}T^{-2}]$

RESUMO

O elemento fósforo desempenha papel fundamental no metabolismo das plantas. É amplamente utilizado como fertilizante. Este elemento é geralmente encontrado na natureza em formas insolúveis ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). A solubilização em ácido fosfórico e/ou superfosfatos (SSP ou TSP) são processos amplamente utilizados na indústria de fertilizantes. As impurezas (também chamadas de contaminantes) contidas no fosfato exercem uma influência significativa no processamento dos fertilizantes, bem como na qualidade de produtos intermediários e finais. O objetivo deste trabalho foi analisar a influência de algumas destas principais impurezas (ferro, alumínio e magnésio) na cadeia produtiva do fertilizante TSPG, que consiste na produção do ácido fosfórico, acidulação do TSP e finalmente granulação do TSPG. Foram realizados experimentos em bancada para cada etapa. As concentrações das impurezas foram relacionadas entre as etapas, o que permitiu alcançar uma análise sistêmica da cadeia de processamento. As premissas para a aplicação das metodologias foram reproduzir ao máximo os parâmetros típicos da aplicação industrial. Foram utilizados nos experimentos concentrados fosfáticos de origem ígnea. Para variação da concentração dos contaminantes foram utilizados a magnetita (fonte de Fe_2O_3), o alumínio metálico (fonte de Al_2O_3) e o hidróxido de magnésio (fonte de MgO). No ácido fosfórico foram observadas reduções nas conversões, aumento da viscosidade e densidade de ácido fosfórico com a crescente concentração das impurezas. Na etapa de filtração do fosfogesso foi encontrado aumento da resistividade da torta com o aumento da concentração de impurezas. O elemento mineral ferro promoveu um aumento no tempo de indução de nucleação dos cristais. Na acidulação de TSP a crescente concentração das impurezas reduziram as conversões em P_2O_5 CNA e P_2O_5 SA. Verificou-se com isto o aumento dos teores de acidez fosfórica residual e umidade livre no TSP. Uma análise da especificação para a granulação de TSP em TSPG apresentou limite superior de impurezas (*MER*) para o concentrado fosfático em torno 0,15. A granulação do TSPG apresentou efeitos provenientes do TSP, ou seja, maiores teores de acidez fosfórica residual no TSP atribuíram maior dureza, maior higroscopicidade e maior fator de granulação para TSPG. O trabalho reproduziu em bancada a atual configuração do cenário industrial.

Palavras Chaves: impurezas, contaminantes, fertilizantes, ácido fosfórico, superfosfato triplo (TSP), superfosfato triplo granulado (TSPG, GTSP).

ABSTRACT

The element phosphorus plays key role in plants metabolism. It is widely used as fertilizer. This element is usually found in insoluble forms ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). The solubilization in phosphoric acid and/or superphosphates (SSP or TSP) processes are widely used in the fertilizer industry. Impurities (also called contaminants) contained in phosphates exert a significant influence on the processing of fertilizers as well as the quality of intermediates and final products. The objective of this work was to analyze the influence of some of these main impurities (iron, aluminum and magnesium) in the production chain TSPG fertilizer, which is the production of phosphoric acid, the acidulation of TSP and finally granulation of TSPG. Bench experiments were performed at each step. The contaminants concentrations from processing steps are interrelated in order to achieve a systemic analysis of the processing chain. The premises for the application of methodologies were playing the most typical parameters from industrial application. Igneous phosphate concentrate was used in the experiments. For contaminants concentrations variations were used magnetite (Fe_2O_3 source), the metal aluminum (Al_2O_3 source) and magnesium hydroxide (MgO source). Reductions in conversions, increases in viscosity and density of phosphoric acid were observed with increasing presence of these impurities. In the phosphogypsum filtration there was found an increase in resistivity of the cake with the increase of the impurities content. The iron mineral element promoted an increase in induction time of crystals nucleation. The increasing impurities concentration in the TSP acidulation caused reductions in P_2O_5 conversions (Neutral Ammonium Citrate soluble and Water Soluble), that caused the increased levels of residual phosphoric acid and free moisture in the TSP. An analysis of the specification for the TSP granulation in TSPG presented upper limit of impurities (MER) from phosphate concentrate around 0.15. The granulation of TSPG showed effects from the TSP, i.e., higher levels of residual phosphoric acid in the TSP assigned greater hardness, higher hygroscopicity and higher granulation factor to TSPG. The bench tests reproduced the current industrial setting.

Keywords: impurities, contaminants, fertilizers, phosphoric acid, triple superphosphate (TSP), granular triple superphosphate (TSPG, GTSP).

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

1.1 O Fósforo na Natureza

O fósforo trata-se de um elemento essencial à vida, pois faz parte da composição do núcleo das células de todos os seres vivos. É o 10º elemento mais abundante na natureza (LOUREIRO, et al., 2008). “Desempenha função chave na fotossíntese, no metabolismo de açúcares, no armazenamento e transferência de energia, na divisão celular, no alargamento das células e na transferência da informação genética” (POTAFOS, 2005), sendo então utilizado, juntamente com o Nitrogênio e o Potássio, como macronutriente na produção de fertilizantes.

A prática da utilização de fosfatos como fertilizantes é tão antiga que não há registros de seu início. Excrementos de aves eram usadas pelos cartagineses há mais de 200 anos a.C. Os incas utilizavam guano (excremento de morcegos) na fertilização da agricultura de subsistência muito antes da chegada dos espanhóis (WAGGMAN, 1969).

A abundância do elemento fósforo (P) em concentração encontra-se principalmente em jazidas de fosfatos naturais insolúveis, onde a fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) é o principal elemento presente. O fosfato, após processos químicos de solubilização, torna-se disponível para absorção das plantas e entra na vida animal pela alimentação dos herbívoros, havendo forte decaimento no retorno natural para o solo.

De acordo com SILVA (1994), ao longo da cadeia de processamento de fosfato para utilização como fertilizante (de lavra à lavoura), é estimado que apenas 10% do fósforo são efetivamente aproveitados pela planta, conforme apresentado na Tabela 1.1.

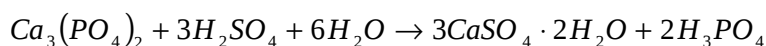
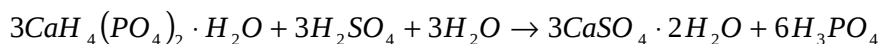
Tabela 1.1 - Aproveitamento do fósforo por etapa de processamento
(MALAVOLTA, s.d.; BARBOSA, 1980).

<i>Etapa</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Rendimento Acumulado (%)</i>
Prospecção	100	100
Lavra	70 - 85	70 - 85
Beneficiamento	60 - 70	42 - 60
Transporte e manuseio do concentrado	95 - 98	40 - 59
Industrialização	90 - 97	36 - 57
Transporte e manuseio do fertilizante	95 - 98	34 - 56
Aplicação e assimilação para culturas	5 - 30	2 - 17

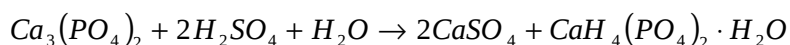
1.2 O Processamento Químico do Fosfato

Para a absorção do fósforo pelas plantas é necessário que este se encontre numa forma solúvel e não agressiva. A maioria dos fosfatos naturais (Ca_3PO_4) é insolúvel em soluções neutras ou alcalinas, no entanto, em soluções ácidas (ex.: H_2SO_4 ; H_3PO_4) estes reagem, formando uma diversidade de componentes (fertilizantes) solúveis, ou parcialmente solúveis, os quais simplificações das reações típicas de formação são:

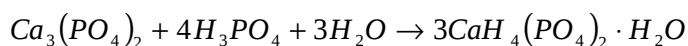
Produção de ácido ortofosfórico (processo dihidrato):



Produção de Superfosfato Simples (SSP):



Produção de Superfosfato Triplo (TSP):



O ácido ortofosfórico (comumente chamado de ácido fosfórico) é uma forma solúvel do fosfato, no entanto, por motivos elementares (acidez), não é aplicada diretamente ao solo como fertilizante. Trata-se de um produto intermediário de fundamental importância na produção dos fertilizantes de alta concentração.

É importante enfatizar que a apresentação do componente Ca_3PO_4 , como fosfato natural (insolúvel), é apenas uma simplificação das diversas formas que o fosfato pode ser encontrado na natureza. A Tabela 1.2 apresenta alguns nomes e fórmulas de fosfatos como exemplificação.

Tabela 1.2 - Exemplos de alguns minerais de composição fosfática (SILVA, 1994).

Minerais	Fórmula
Apatitas	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH}, \frac{1}{2}\text{CO}_3)_2$
Crandalita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Gorceixita	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Goiasita	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Florencita	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Rabdofanita	$(\text{Ce}, \text{Y}) \text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Monazita	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4$

De acordo com WEBMINERAL (2009), existem aproximadamente 370 minerais com teores de fósforo acima de 10%. Entretanto, a grande maioria tem apenas significado científico-mineralógico. Atualmente, somente os da série de apatita constituem minerais com fins comerciais (LOUREIRO, et al., 2008).

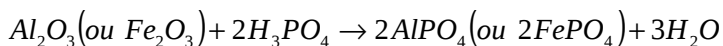
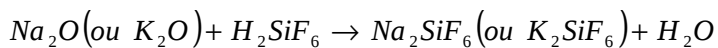
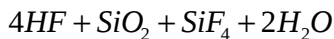
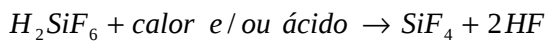
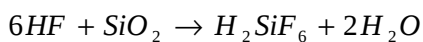
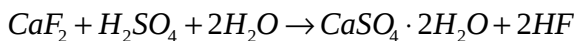
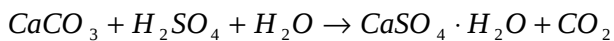
1.3 A Influência das Impurezas no Processamento Químico do Fosfato

Embora o Item 1.2 apresente reações bem definidas para o processamento químico do fosfato, bem distante disto operam as unidades produtoras de fertilizantes. Os processos de lavra e beneficiamento, responsáveis pelo fornecimento de concentrados fosfáticos para as etapas de solubilização, são extremamente complexos. Embora apresentem resultados químico-analíticos regulares, não oferecem informações suficientes para descrever o comportamento das etapas de solubilização. Pequenas quantidades de impurezas minerais

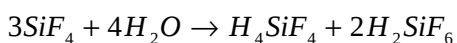
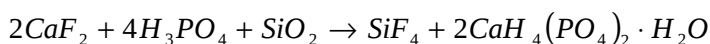
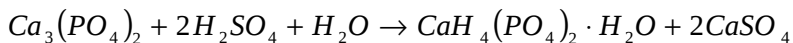
(também chamadas de contaminantes) presentes nos concentrados fosfáticos, como Fe, Al, Mg, Si e F, com características mineralógicas específicas, são capazes de provocar alterações significativas nos processos de produção de fertilizantes.

Reações paralelas envolvendo impurezas contidas em concentrados fosfáticos são exemplificadas a seguir para os processos de ácido fosfórico e superfosfatos.

No ácido fosfórico:



Nos superfosfatos:



Nos processos de solubilização as impurezas contidas nos concentrados fosfáticos exercem significativa influência sobre os índices de recuperação e produtividade das fábricas, como também sobre a qualidade dos produtos intermediários e finais, o que vem justificando ações de revisão da legislação vigente, revisão das especificações técnicas e aperfeiçoamento de processos produtivos (SILVA, 1994).

Na produção de ácido fosfórico, diante da complexidade das etapas produtivas envolvidas (reação, cristalização e filtração), é comum os projetos industriais iniciar com testes em escala piloto a partir de amostras de concentrado fosfático. No entanto, as amostras são incapazes de representar a vida útil da lavra, ou seja, no decorrer do tempo, o perfil de

impurezas que contamina o concentrado fosfático vai se modificando, e alterações na rota de processamento podem ser necessárias (SILVA, 2000).

Na produção de fertilizantes (superfosfatos), ou então nos processos de granulação (superfosfatos granulados), poucas informações são conhecidas, ou divulgadas, sobre a influência de contaminantes. Projetos industriais também iniciam com testes em escala piloto. Contudo, não oferecem elementos conceituais significativos que diferenciem os processos que operam com maior ou menor teor de impurezas, mesmo sendo notórias as diferenças operacionais entre estes.

1.4 Relevância

O crescimento populacional tem intensificado a demanda por recursos naturais como: terra, água, ar, alimentos, etc. Para atender a demanda por alimentos, a otimização da produtividade agrícola com uso de fertilizantes é de fundamental importância. Recentes projeções nacionais indicam, por exemplo, aumentos de 5% por ano na demanda por fertilizantes, conforme verificado na Figura 1.1.

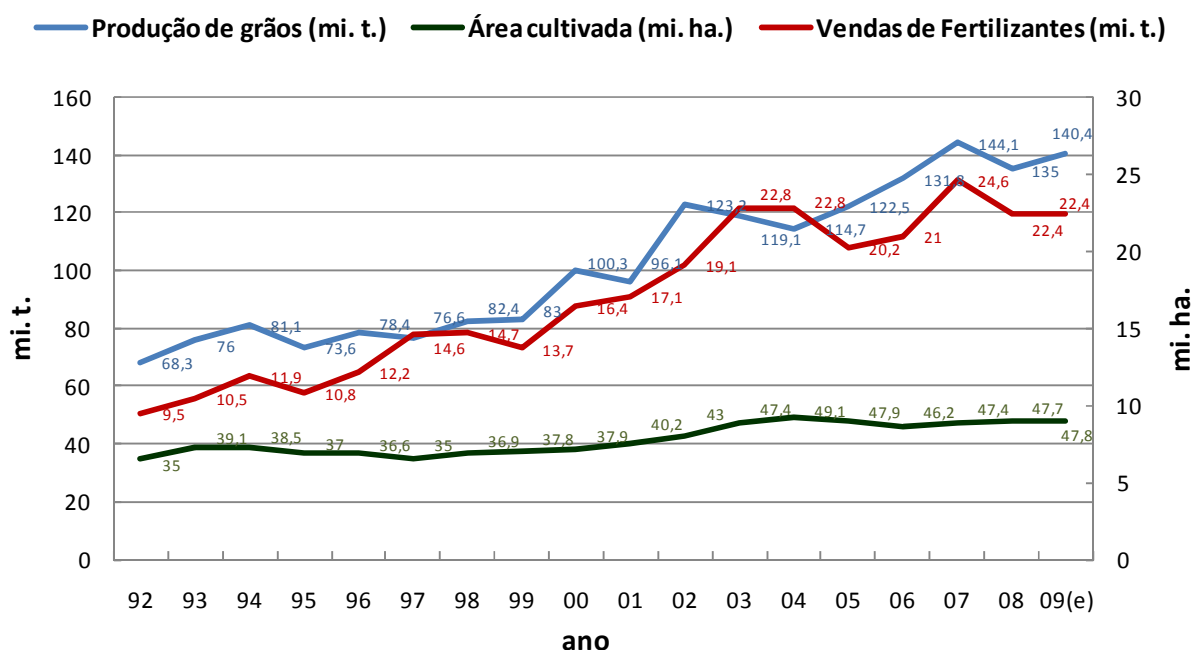


Figura 1.1 - Evolução nacional da produção de grãos, área cultivada e vendas de fertilizantes (ANDA, 2010).

O aumento da demanda por fertilizantes promove avanços significativos nas frentes de lavras de fosfato. Os minérios mais acessíveis e de melhor qualidade tendem a ser

explotados inicialmente. À medida que avançam as frentes de lavras, aumentam gradativamente a quantidade de impurezas presentes no minério de fosfato.

Segundo RIBEIRO (2008), a alteração das características do minério de fosfato se deve às mudanças espaciais dos depósitos no perfil intempérico, resultando em minérios menos concentrados e com uma mineralogia mais próxima da rocha primária. Isto significa menor concentração da apatita residual no perfil intempérico e, conseqüentemente, um produto mais heterogêneo e carregado de impurezas, ou ganga.

Atualmente, não há insuficiência prevista de minério ou concentrado fosfático. Entretanto, os produtores de fertilizantes fosfáticos atualmente são confrontados com um paradoxo. As competições em mercados nacionais e internacionais não permitem que se reduzam os teores dos produtos; tornando-se mais difícil, e caro, a produção destes tradicionais fertilizantes (MCCLELLAN & LEHR, 1982).

A redução dos teores de fosfato nos fertilizantes, devido ao aumento das impurezas no concentrado fosfático, embora postergada, aparentemente será inevitável. Entender os impactos dos possíveis cenários para esta provável nova configuração será fundamental para a análise crítica do negócio.

RIBEIRO (2008) diz que, para as indústrias se manterem estáveis em termos de custos e mercado, seria necessário o desenvolvimento de novos processos, para aumentar a recuperação e compensar a queda dos teores e rendimento mássico nas unidades de beneficiamento de fosfato. No entanto, o sucesso deste objetivo depende da quebra de várias barreiras de ordem tecnológica, geológica e mineralógica.

1.5 Objetivos

O **objetivo geral** do trabalho foi identificar em testes de bancada a influência de algumas das principais impurezas do concentrado fosfático (ferro, alumínio e magnésio) na cadeia de processamento químico do fertilizante TSPG.

Para isto, um planejamento experimental (2^k) foi desenvolvido para estudar a produção de ácido fosfórico (reação com cristalização induzida), e planejamentos compostos centrais ortogonais com 4 réplicas no centro foram utilizados para investigar as etapas de acidulação do TSP e de granulação do TSPG.

Os **objetivos específicos** do trabalho foram:

- i) Desenvolver metodologias em bancada de simulação da cadeia de processamento químico do fosfato até a produção do fertilizante TSPG;
- ii) Identificar modelos de predição de conversões para a solubilização de fosfato em TSP;
- iii) Analisar a influência sistêmica dos contaminantes ferro, alumínio e magnésio na especificação do fertilizante TSPG;
- iv) Propor trabalhos futuros de aprimoramento das metodologias de simulação para o seguimento de fertilizantes fosfáticos.

A cadeia de processamento químico do fertilizante TSPG é dividida em três processos consecutivos: produção do ácido fosfórico, acidulação do TSP e granulação do TSPG. Nos experimentos em bancada, cada processo foi relacionado com o processo anterior, o que permitiu alcançar a análise sistêmica da cadeia de processamento. Os desenvolvimentos das metodologias experimentais foram fundamentados nos conceitos apresentados no Capítulo II deste trabalho. As descrições detalhadas das metodologias são apresentadas no Capítulo III.

No Capítulo IV são apresentados os modelos de conversões para a solubilização do fosfato em TSP e a análise sistêmica da influência dos contaminantes ferro, alumínio e magnésio nos parâmetros químicos (especificação) e físicos do TSPG. As conclusões do trabalho e propostas para trabalhos futuros são finalmente apresentadas no Capítulo V.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica do trabalho são apresentadas todas as etapas de processamento do fosfato, sendo com maior riqueza as etapas pertinentes ao processamento químico.

Uma vez que a origem do fosfato atualmente utilizado na fabricação de fertilizantes é do tipo mineral, seu processamento certamente inicia-se com a lavra (exploração) de minério rico em fosfato. O Item 2.1 deste capítulo apresenta aspectos elementares das formações geológicas de fosfato bem como a localização das principais minas em operação.

O Item 2.2 apresenta os aspectos referentes ao beneficiamento do mineral lavrado, que tratam de operações de concentração (enriquecimento) do fosfato e adequação do minério em características físicas apropriadas para o processamento químico.

O processamento químico do fosfato inicia com as reações de solubilização do fosfato em ácido fosfórico e/ou superfosfatos. Os produtos solubilizados apresentam a capacidade de serem absorvidos pelas plantas, iniciando assim o seu propósito como fertilizantes. Os fundamentos dos processos de solubilização dos fosfatos são apresentados no Item 2.3.

O fertilizante comercial apresenta características físico-químicas bem definidas para a aplicação. Para obter estas características usualmente utiliza-se de processos chamados de granulação, o qual é apresentado no Item 2.4 deste capítulo.

As impurezas influenciam de alguma forma todos os processos descritos anteriormente. No Item 2.5 são apresentados os principais efeitos dos contaminantes ferro, alumínio e magnésio na cadeia de processamento químico do fosfato.

2.1 Minerais Fosfáticos

O fósforo é um elemento mineral não metálico, não renovável e não se encontra livre na natureza. É um elemento essencial para vida animal e vegetal.

Os minerais “ricos” em fósforo podem ser encontrados em depósitos sedimentares, ígneos e biogenéticos. Os depósitos biogenéticos são os de menor importância econômica, uma vez que são concentrações orgânicas formadas a partir de excrementos de aves.

Os depósitos de origem ígnea e sedimentar são utilizados amplamente na exploração de fosfatos para as indústrias de fertilizantes. Depósitos de origem ígnea são aqueles que envolvem minerais fundidos ou magma, e depósitos de origem sedimentar são aqueles onde sedimentos de fosfato se acumularam.

Com o intemperismo (conjunto de fenômenos naturais os quais a superfície da Terra esta sujeita), parte dos minerais de fósforo é dissolvida. As soluções resultantes dos fenômenos de intemperismo contêm fosfatos alcalinos e fosfatos de cálcio dissolvidos, ou na forma coloidal. Este fósforo, em parte, percola o solo e reprecipita ao encontrar regiões de profundidade com pH mais elevado, ou então, em maior parte, é carregada pelas águas, sendo redepositada ao longo de calhas naturais de drenagem (SILVA, 1994).

No Brasil, a maior parte das jazidas de fosfato encontradas são de origem ígnea. As principais minas em exploração encontram-se em Araxá-MG, Catalão-GO e Tapira-MG. A Figura 2.1 apresenta alguns projetos e as lavras de fosfato e potássio atualmente em operação.



Figura 2.1 - Projetos e minas de fosfato e potássio no Brasil (CEF, 2010).

As formações minerais fosfatadas não são puras, ou seja, ocorrem com uma diversidade de outros minerais. Sua composição é resultado de intemperismos os quais foram submetidos em sua formação.

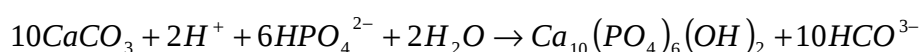
Existem três tipos de intemperismo: químico, físico e biológico. O intemperismo químico é comum nos climas quentes e úmidos. É o intemperismo mais profundo e o mais importante. O intemperismo físico é comum em climas quentes e secos ou frios e secos. Dessa forma, o intemperismo físico é predominante nas áreas onde temperatura e os índices pluviométricos são baixos, já o intemperismo químico é o contrário, é favorecido por altas temperaturas e índices pluviométricos.

O intemperismo químico é caracterizado pela modificação dos componentes e da estrutura interna dos minerais. As condições da superfície são diferentes das condições em que os minerais se formaram.

Os principais agentes do intemperismo químico são a água (H₂O) e o dióxido de carbono (CO₂). A água infiltra e percola os minerais, sendo que os constituintes mais solúveis são carreados pela solução. A respiração das plantas pelas raízes e oxidação da matéria orgânica enriquece o solo com CO₂. O aumento da concentração de CO₂ causa a redução de pH das águas superficiais e, conseqüentemente, implica no favorecimento das reações de intemperismo (hidratação, hidrólise, oxidação, carbonatação e complexação). A degradação não completa da matéria orgânica resulta na formação de ácidos orgânicos que se juntam às águas superficiais realçando a acidez, o que intensifica o intemperismo químico.

O oxigênio é um elemento químico muito reativo e, portanto, muito importante nas reações que envolvem seus minerais constituintes. A reação com oxidação ocorre mais rapidamente quando em meio aquoso, pois a água dissolve pequenas quantidades de minerais ou outras substâncias.

A predominância mineral de fósforo nas jazidas brasileiras de fosfatos (origem ígneas) está na fluorapatita (Ca₁₀(PO₄)₆F₂). Sua formação é presumida da precipitação de íons de cálcio com íons de fosfatos (provenientes das reações de intemperismo) em hidroxiapatitas (Ca₁₀(PO₄)₆OH₂) e, finalmente, convertida em fluorapatita pela absorção de flúor contido nas águas de percolação (SILVA, 1994). A reação de conversão da apatita é:



As apatitas apresentam baixa solubilidade em água ($K_{ps} \approx 10^{-60}$), o que contribui para a estabilização do mineral. A formação de minerais secundários dependerá das características físico-químicas das soluções de intemperismo, assim como o gradiente de pH existente no caminho das percolações. Fosfatos secundários (fosfatos de ferro e alumínio) são formados por reprecipitação a partir da solubilização de fosfato de cálcio com ácido carbônico.

Um maior detalhamento das possibilidades de formação mineral ocorridas em processos de intemperismos pode ser encontrado no trabalho de SILVA (1994). Todavia é importante ressaltar a observação do autor: “Os eventos geoquímicos que correm num processo de intemperismo ao longo de milhões de anos são, naturalmente, muito mais amplos e complexos do que os descritos de forma sucinta nestes tópicos” (SILVA, 1994).

O trabalho de LOUREIRO, et al. (2008) citam as seguintes observações sobre a complexidade dos minérios fosfatados:

- i) o radical PO_4^{-2} combina-se com mais de 30 elementos para formar minerais fosfatados;
- ii) nestes minerais pode haver um grande número e variedade de substituições entre íons similares; e
- iii) praticamente todos os elementos, por vezes apenas em traços, são encontrados nos minerais fosfatados.

2.2 Concentração do Minério Fosfático

O modelo de fertilização no Brasil é baseado em especificações de produtos importados com alta concentração de fosfato. Para processamento do fosfato (solubilização) torna-se naturalmente necessário a concentração do mineral (fluorapatita).

De acordo com CHAVES (2002), as configurações de instalação de uma unidade de beneficiamento de fosfato (operações de concentração) dependerão essencialmente das características mineralógicas do material explotado. O objetivo de unidades de beneficiamento é alcançar o máximo de recuperação (tonelada de concentrado / tonelada de minério) com o máximo de enriquecimento (teor de fosfato no concentrado / teor de fosfato no minério). Conforme apresentado na Figura 2.2, verifica-se que o objetivo a ser alcançado trata-se de um ponto otimizado, uma vez que são paradoxos.

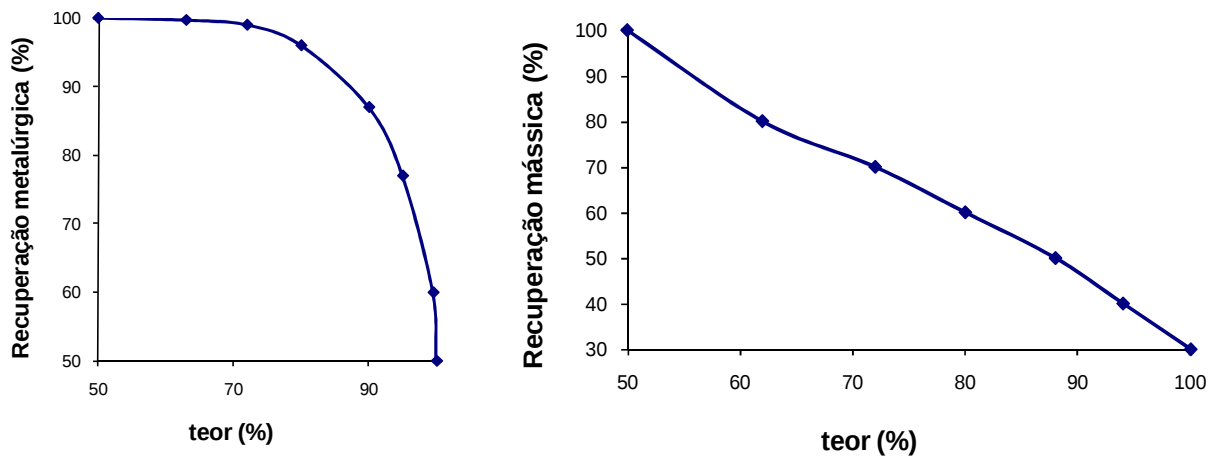


Figura 2.2 - Curvas típicas de seletividade no processo de beneficiamento (CHAVES, 2002).

Em operações de beneficiamento, as operações unitárias podem ser agrupadas em:

- i) Operações de cominuição: britagem e moagem;
- ii) Operações de separação por tamanho: peneiramento e deslamagem;
- iii) Operações de concentração: separação magnética, separação eletrostática, flotação, catação, separação gravimétrica;
- iv) Operações de separação sólido-líquido (ou desaguamento): espessamento, filtração, secagem; e
- v) Operações auxiliares: transporte de sólidos e polpas, estocagem, homogeneização.

No Brasil, os processos típicos utilizados na concentração da fluorapatita são ilustrados na Figura 2.3.

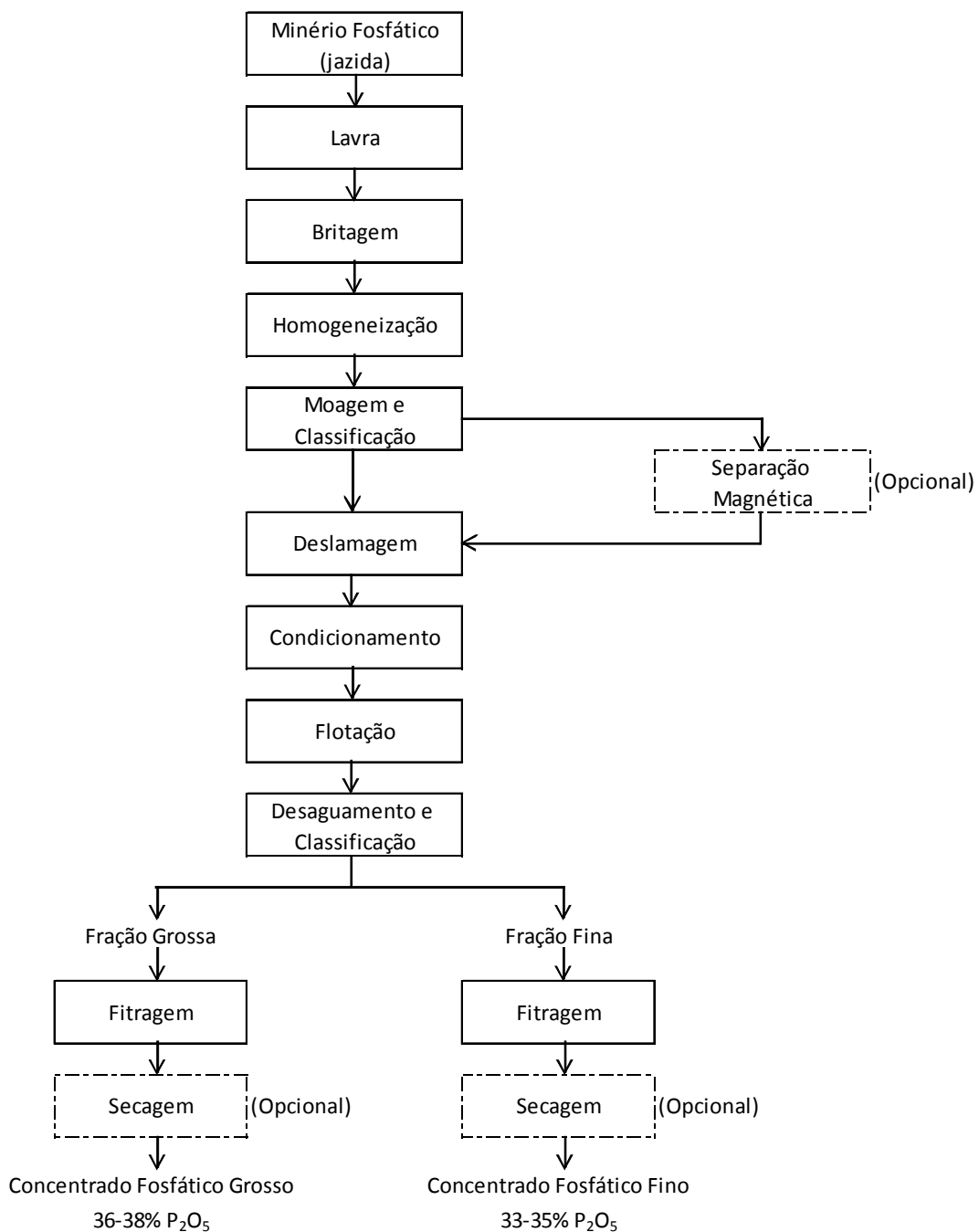


Figura 2.3 - Diagrama esquemático do processo produtivo de concentrado fosfático (Adaptado de IPT-SP, 1985).

Note que é usual a formação de dois tipos de produtos provenientes da etapa de concentração. Uma fração mais fina, chamada de concentrado fino (ou finos, ou ultrafinos), e outra fração mais grossa, chamada de concentrado grosso (ou grossos).

Na fração fina é possível observar uma maior quantidade de impurezas e, portanto, uma menor concentração de fosfato. Na fração grossa ocorre o contrário. Em atividades de

comercialização e/ou transporte de concentrado, é usual a utilização da fração grossa, uma vez que é mais “rica” em fosfato (redução de custo específico de transporte). A Tabela 2.1 apresenta as caracterizações analíticas e granulométricas típicas para estes concentrados.

Tabela 2.1 - Caracterização típica dos concentrados fosfáticos no Brasil.

	Concentrado Fosfático	
	Fração Grossa	Fração Fina
Granulometria:	85% retido #325	85% passante #325
P ₂ O ₅ :	36 - 38%	33 - 35%
(Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ + MgO):	2 - 4%	4 - 7%

A utilização de concentrado fosfático com maior concentração de impurezas (contaminantes) na produção de fertilizantes decorre em respostas reacionais totalmente diferentes entre si, os quais serão observados neste trabalho. De acordo com SILVA (1994), em face da complexidade mineralógica e das peculiaridades de cada jazimento, cada concentrado fosfático apresentará um comportamento próprio frente aos processos de solubilização.

2.3 Solubilização do Fosfato

Conforme mencionado anteriormente, os minerais fosfáticos em sua grande maioria, não se encontram na forma solúvel na natureza, ou seja, não são adequados para utilização como fertilizantes.

O processo amplamente utilizado nas indústrias de fertilizantes é a solubilização do concentrado fosfático pela reação do ácido sulfúrico (produção de fosfórico ou produção de Superfosfato Simples) ou pela reação do ácido fosfórico (produção de Superfosfato Triplo).

Os produtos provenientes desta reação são apresentados no Item 1.2 deste trabalho. As respostas analíticas para determinação de suas composições são:

Análise de P₂O₅ Total (MAPA, 2007): trata-se do resultado analítico de todo P₂O₅ contido em uma amostra. Corresponde a todas as formas de P₂O₅ existentes na amostra.

Análise de P_2O_5 CNA (MAPA, 2007): trata-se do resultado analítico do P_2O_5 solúvel em solução de citrato neutro de amônio e em água. Corresponde essencialmente ao P_2O_5 nas formas de fosfato bicálcico ($Ca(HPO_4)$), fosfato monocálcico ($Ca(H_2PO_4)_2$) e acidez fosfórica (H_3PO_4), além de alguns sais complexos de fosfato com impurezas.

Análise de P_2O_5 SA (MAPA, 2007): trata-se do resultado analítico do P_2O_5 solúvel em água. Corresponde essencialmente ao P_2O_5 na forma de fosfato monocálcico ($Ca(H_2PO_4)_2$) e acidez fosfórica (H_3PO_4).

Análise de P_2O_5 Acidez (norma ABNT NBR 5774): trata-se do resultado analítico do P_2O_5 na forma de ácido fosfórico (acidez fosfórica residual do produto).

Verifica-se que para identificar a composição de fosfatos insolúveis, fosfato bicálcico (e/ou fosfatos complexos), ou fosfato monocálcico em uma amostra de produto, são apenas necessárias operações de subtração entre os resultados analíticos apresentados acima.

No Brasil, a fabricação e comercialização de fertilizantes são orientadas e fiscalizadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2007). As definições e normas sobre as especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem de fertilizantes são regulamentadas pela Instrução Normativa nº 5, de 23 de fevereiro de 2007.

2.3.1 Ácido Fosfórico

A produção de ácido fosfórico pode ocorrer via duas rotas: os processos a úmido, usando ácido sulfúrico; ou os processos que utilizam fornos elétricos para produzir fósforo elementar. O último, embora capaz de processar minério com reduzidos teores de fósforo, é praticamente abandonado devido aos altos custos envolvidos no consumo de energia elétrica (BECKER, 1989).

O processo via úmido pode ser dividido em três grandes subprocessos:

- i) reação (solubilização da apatita em uma solução de ácido fosfórico);
- ii) filtração (separação da solução de ácido fosfórico do sulfato de cálcio); e
- iii) concentração (aumento de concentração de ácido fosfórico pela evaporação de parte da água contida na solução).

A Figura 2.4 ilustra a configuração típica do processo de produção de ácido fosfórico via úmido.

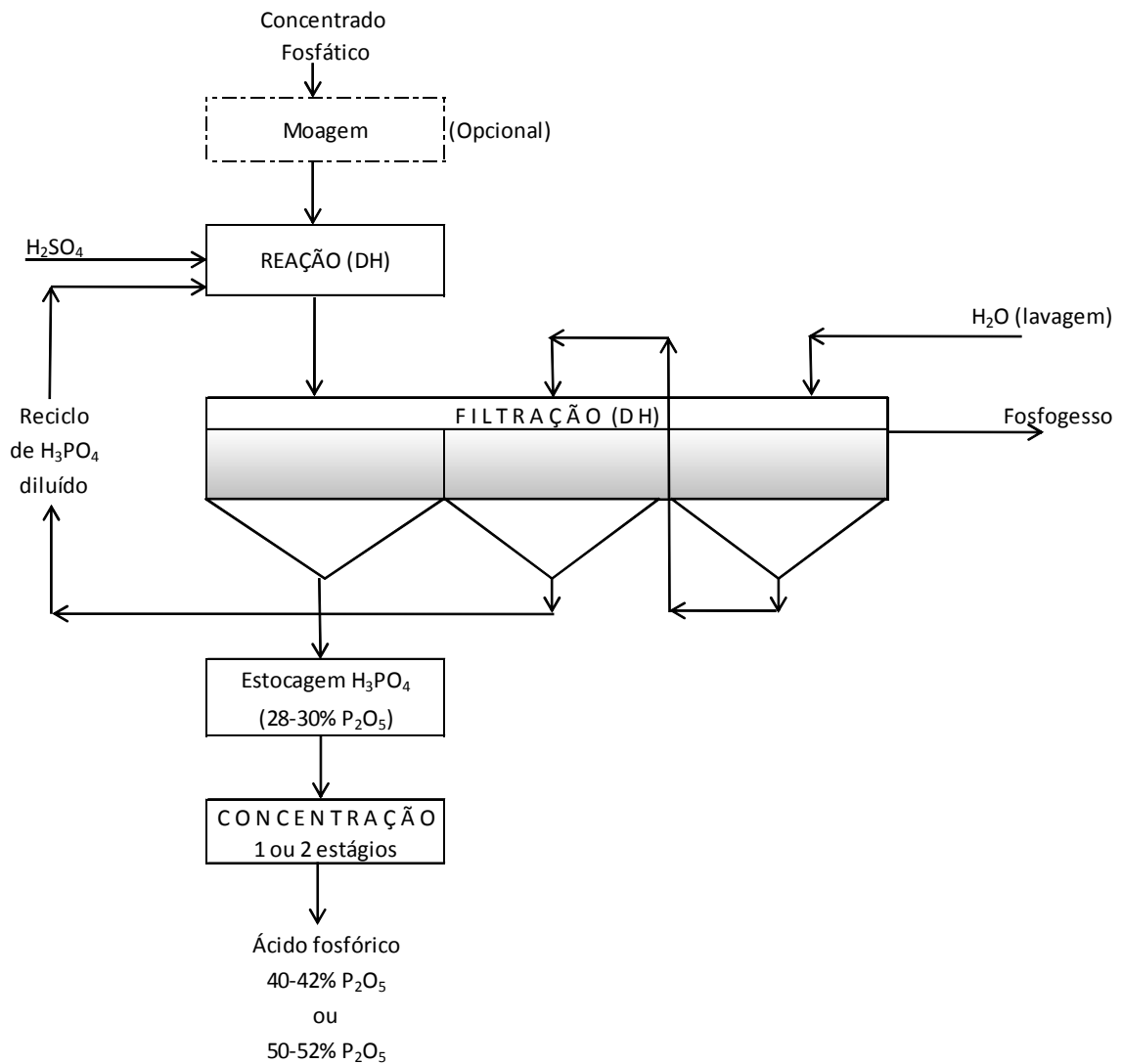
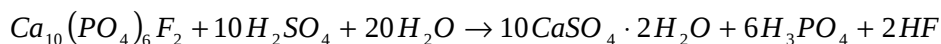
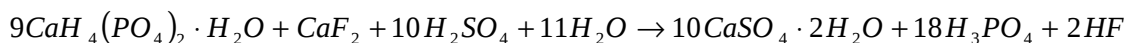
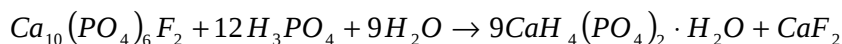


Figura 2.4 - Diagrama do processo produtivo de ácido fosfórico via úmido (IPT-SP, 1985).

Os aspectos mais relevantes de cada subprocesso estão descritos nos Itens 2.3.1.1 à 2.3.1.3.

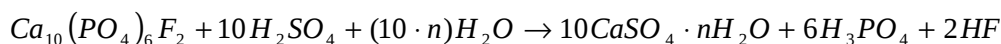
2.3.1.1 Reação

Assumindo-se a fluorapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{F}_2]$ como o principal constituinte mineral presente no concentrado fosfático, podem-se representar as reações de solubilização do concentrado fosfático em ácido fosfórico (processo dihidrato) da seguinte forma:



A reação final trata-se da reação global que ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, a apatita reage com o ácido fosfórico formando o fosfato monocálcico (solúvel); em seguida, pela ação do ácido sulfúrico, é então convertida em ácido fosfórico e sulfato de cálcio (SAUCHELLI, 1966). A reação é exotérmica, havendo portanto a necessidade de retirada de calor durante a reação para conservar as condições de temperatura do processo.

Os processos produtivos industriais de ácido fosfórico são definidos, entre outros aspectos, pelo grau de hidratação do sulfato de cálcio formado. A reação global para diferentes graus de hidratação do sulfato de cálcio é da seguinte forma:



O índice n , refere-se à hidratação do sulfato de cálcio, que pode ser 0 (gesso anidrita); $\frac{1}{2}$ (gesso hemihidrato) ou 2 (gesso dihidrato, ou fosfogesso), dependendo das condições de processo em que ocorre o meio reacional (IPT-SP, 1985). A Figura 2.5 apresenta o diagrama das regiões de estabilidade para cada fase de hidratação do sulfato de cálcio no processo de produção de ácido fosfórico.

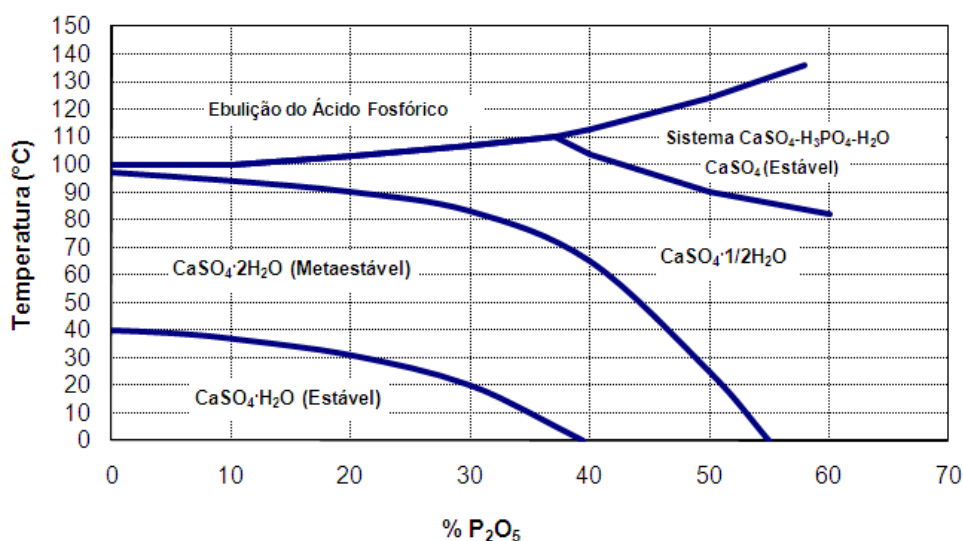


Figura 2.5 - Diagrama de estabilidade das fases para o sistema $CaSO_4$ - H_3PO_4 - H_2O (SLACK, 1968).

Referências sobre a influência do sulfato livre e de impurezas solubilizadas nas reações de fosfórico quanto às regiões de estabilidade das fases de hidratação podem ser encontradas respectivamente nos trabalhos de GILBERT Jr. (1967) e SILVA (2000).

No Brasil é predominante a rota dihidrato na produção de ácido fosfórico. As condições de operação dos reatores de ácido fosfórico por esta rota ficam, em geral, ao redor dos seguintes valores: temperatura na faixa de 75-80°C e concentração de P_2O_5 entre 26-30% p/p (SILVA, 2000).

Em reações onde há fases sólidas (reagente: concentrado fosfático → produto: fosfogesso) e fluidas (reagentes: ácido sulfúrico e água → produto: solução de ácido fosfórico) presentes ao mesmo tempo, torna-se necessário uma boa mistura e dispersão do meio reacional, a fim de prover máxima área interfacial de contato para a reação (BROTZ, 1965).

De acordo com P&K (1991), os principais objetivos a serem alcançados na reação de ácido fosfórico são:

- i) *máxima solubilização do fosfato (conversão, ou recuperação); e*
- ii) *“boa” formação dos cristais de fosfogesso, promovendo máxima taxa de filtração e reduzida perdas solúveis.*

Além destes, também diretamente relacionado ao aspecto econômico, outro objetivo deve ser considerado:

- iii) *continuidade operacional da unidade (fator de utilização).*

Cada um dos itens será tratado a seguir de maneira particularizada, embora estejam intrinsecamente relacionados.

- i) *Solubilização do fosfato (conversão, ou recuperação):*

O processo de solubilização consiste em transformar fosfatos insolúveis em fosfatos solúveis (exemplo: ácido fosfórico). As perdas do processo de produção do ácido fosfórico ocorrerão quando o fosfato não converter-se em solução, ou seja, quando este é encontrado na fase sólida (fosfogesso). Perdas chamadas “mecânicas” ou “industriais”, que consistem de vazamentos, drenagens, outros, também podem ocorrer durante a atividade operacional.

Com alguns resultados analíticos do fosfogesso e do ácido fosfórico produzidos, assumindo-se simplificações bastante razoáveis, é possível então identificar uma série de informações quanto ao balanço material; entre elas as recuperações do processo. Os equacionamentos referidos são:

$$Recuperação = \frac{\dot{m}_{P_2O_5Fosf}}{\dot{m}_{P_2O_5Alim}} = \frac{\dot{m}_{P_2O_5Alim} - \dot{m}_{P_2O_5Gesso}}{\dot{m}_{P_2O_5Alim}} = 1 - \frac{\dot{m}_{P_2O_5Gesso}}{\dot{m}_{P_2O_5Alim}} \quad (2.1)$$

Com:

$$\dot{m}_{P_2O_5Gesso} = \dot{m}_{Gesso} \cdot \%P_2O_{5Gesso}$$

$$\dot{m}_{P_2O_5Alim} = \dot{m}_{C_F} \cdot \%P_2O_{5C_F}$$

A Equação 2.1 fica:

$$Recuperação = 1 - \frac{\dot{m}_{Gesso} \cdot \%P_2O_{5Gesso}}{\dot{m}_{C_F} \cdot \%P_2O_{5C_F}} \quad (2.2)$$

Os balanços de massa parciais para o CaO e P₂O₅ são:

$$P_2O_5: \quad \%P_2O_{5C_F} \cdot \dot{m}_{C_F} = \%P_2O_{5Gesso} \cdot \dot{m}_{Gesso} + \%P_2O_{5Fosf} \cdot \dot{m}_{Fosf}$$

$$CaO: \quad \%CaO_{C_F} \cdot \dot{m}_{C_F} = \%CaO_{Gesso} \cdot \dot{m}_{Gesso} + \%CaO_{Fosf} \cdot \dot{m}_{Fosf}$$

Isolando-se $\dot{m}_{Fosf}$ no balanço de massa parcial de P₂O₅, tem-se que:

$$\dot{m}_{Fosf} = \frac{\%P_2O_{5C_F} \cdot \dot{m}_{C_F} - \%P_2O_{5Gesso} \cdot \dot{m}_{Gesso}}{\%P_2O_{5Fosf}} \quad (2.3)$$

Substituindo $\dot{m}_{Fosf}$ (Equação 2.3) no balanço de massa parcial de CaO, tem-se que:

$$\%CaO_{C_F} \cdot \dot{m}_{C_F} = \%CaO_{Gesso} \cdot \dot{m}_{Gesso} + \%CaO_{Fosf} \cdot \left(\frac{\%P_2O_{5C_F} \cdot \dot{m}_{C_F} - \%P_2O_{5Gesso} \cdot \dot{m}_{Gesso}}{\%P_2O_{5Fosf}} \right) \quad (2.4)$$

Desenvolvendo a equação 2.4, tem-se que:

$$\dot{m}_{C_F} \cdot \left(\%CaO_{C_F} - \frac{\%P_2O_{5C_F} \cdot \%CaO_{Fosf}}{\%P_2O_{5Fosf}} \right) = \dot{m}_{Gesso} \cdot \left(\%CaO_{Gesso} - \frac{\%P_2O_{5Gesso} \cdot \%CaO_{Fosf}}{\%P_2O_{5Fosf}} \right) \quad (2.5)$$

$$\frac{\dot{m}_{Gesso}}{\dot{m}_{C_F}} = \frac{\left(\frac{\%CaO_{C_F} \cdot \%P_2O_{5Fosf} - \%P_2O_{5C_F} \cdot \%CaO_{Fosf}}{\%P_2O_{5Fosf}} \right)}{\left(\frac{\%CaO_{Gesso} \cdot \%P_2O_{5Fosf} - \%P_2O_{5Gesso} \cdot \%CaO_{Fosf}}{\%P_2O_{5Fosf}} \right)} \quad (2.6)$$

$$\frac{\dot{m}_{Gesso}}{\dot{m}_{C_F}} = \frac{\%CaO_{C_F} \cdot \%P_2O_{5Fosf} - \%P_2O_{5C_F} \cdot \%CaO_{Fosf}}{\%CaO_{Gesso} \cdot \%P_2O_{5Fosf} - \%P_2O_{5Gesso} \cdot \%CaO_{Fosf}} \quad (2.7)$$

Assim, a Equação de Recuperação 2.2 fica:

$$Recuperação = 1 - \frac{(\%CaO_{C_F} \cdot \%P_2O_{5Fosf} - \%P_2O_{5C_F} \cdot \%CaO_{Fosf}) \cdot \%P_2O_{5Gesso}}{(\%CaO_{Gesso} \cdot \%P_2O_{5Fosf} - \%P_2O_{5Gesso} \cdot \%CaO_{Fosf}) \cdot \%P_2O_{5C_F}} \quad (2.8)$$

Com a simplificação $\%CaO_{Fosf} = 0$, tem-se a Equação de *Recuperação Simplificada*:

$$Recuperação_{Simplificada} = 1 - \frac{\%CaO_{C_F} \cdot \%P_2O_{5Gesso}}{\%CaO_{Gesso} \cdot \%P_2O_{5C_F}} \quad (2.9)$$

As perdas no processo de produção de ácido fosfórico são:

$$\text{- Perdas por inatacado:} \left[\frac{(\%P_2O_{5Gesso} - \%P_2O_{5CNA Gesso})}{\%P_2O_{5Gesso}} \right] \quad (2.10)$$

Partículas de concentrado fosfático que não reagem, ou reage formando compostos insolúveis em solução de citrato neutro de amônio, são chamadas de perdas por inatacado. As

perdas por inatacado normalmente ocorrem pela falta de reação, e podem estar relacionadas com a solubilidade do meio reacional ou com o bloqueio das reações.

Quando uma partícula de concentrado fosfático está reagindo, íons de cálcio se difundem para o meio reacional enquanto íons de sulfato difundem em direção dos cristais. Isto ocorre com maior facilidade quanto mais solúvel, e menos viscoso, for o meio reacional. A solubilidade do sulfato de cálcio é reduzida quando a quantidade de sulfato livre (SO_4^{-2}) aumenta, assim, a solubilidade deve ser mantida tão baixa quanto possível, porém com excesso suficiente para se ter a reação com toda a apatita.

Quando o excesso de SO_4^{2-} é muito alto, ocorre supersaturação das partículas de fosfato. A nucleação do fosfogesso ocorre muito próxima à superfície da partícula de fosfato, e então ocorre na própria partícula, ou seja, bloqueia a partícula, evitando assim completar sua própria reação.

Assim, verifica-se que a quantidade de sulfúrico livre deve ser controlada, e tem limitações que dependerá de vários parâmetros como: a concentração, a viscosidade, a temperatura de ácido fosfórico, as características físicas do meio reacional (porosidade, concentração de sólidos, tamanho das partículas, outros), etc.

$$- \text{Perdas por recristalização (ou cocrystalização)}: \left[\frac{(\%P_2O_5_{CNA\ Gesso} - \%P_2O_5_{SA\ Gesso})}{\%P_2O_5_{Gesso}} \right] \quad (2.11)$$

Partículas de concentrado fosfático que reagem, porém formam cristais de fosfato bicálcico ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)$), ou outros sais insolúveis em água e solúveis em solução de citrato neutro de amônio, são chamados perdas por recristalização (ou perdas cocrystal). Ocorrem, por exemplo, quando há deficiência de sulfato livre (SO_4^{-2}) no meio reacional (desloca equilíbrio para a não solubilização do fosfato). Este fenômeno é irreversível e não provoca alterações no estado de hidratação do fosfogesso.

Outra causa do aumento das perdas por recristalização é o aumento da concentração do ácido fosfórico no meio reacional, que aumenta a quantidade de íons HPO_4^{-2} , aumentando assim o fenômeno de substituição. Como consequência, ocorre também o aumento da viscosidade do ácido, que dificulta o fenômeno de difusão. A Figura 2.6 apresenta a influência da concentração do ácido fosfórico (P_2O_5) na viscosidade do mesmo:

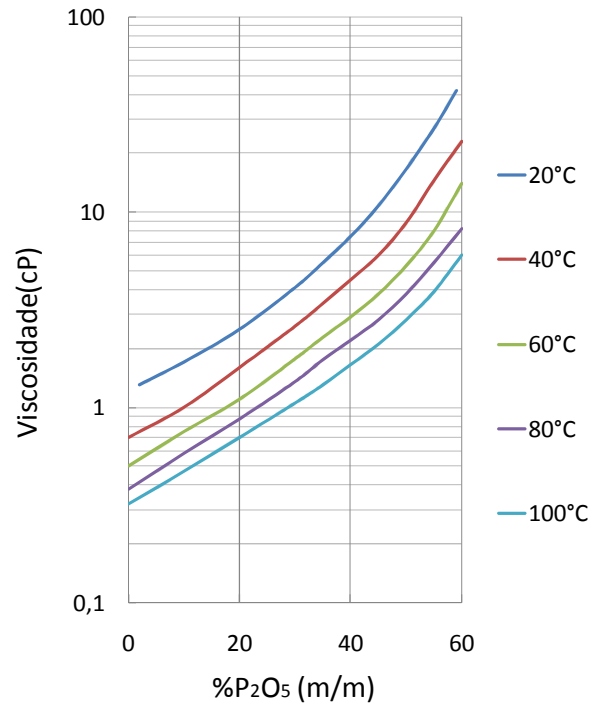


Figura 2.6 - Efeito da concentração de P_2O_5 e temperatura na viscosidade do ácido fosfórico puro (BECKER, 1989).

$$- \text{Perdas solúveis:} \left[\frac{\%P_2O_{5 \text{ SA Gesso}}}{\%P_2O_{5 \text{ Gesso}}} \right] \quad (2.12)$$

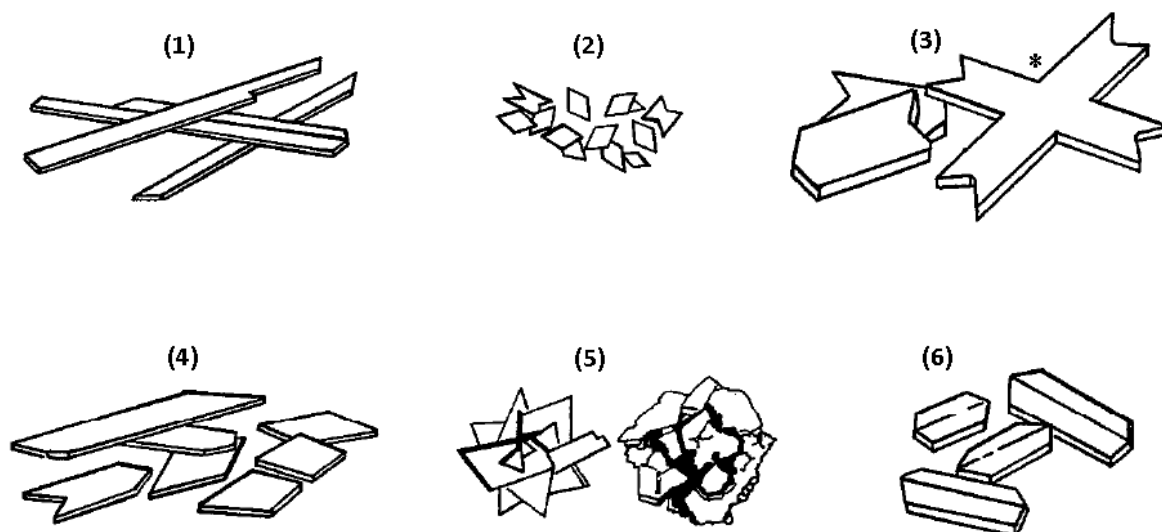
As perdas de ácido fosfórico que ficam no fosfogesso após a etapa de filtração são chamadas de perdas solúveis. Não estão relacionadas à conversão, e sim ao processo de filtração, que será abordado no Item 2.3.1.2.

Segundo ROCHA (1991), estima-se que cerca de 8% do P_2O_5 alimentado no processo de produção de ácido fosfórico é perdido, sendo que 6% das perdas ocorrem durante a reação:

- Perdas na reação: 76%
 - ✓ P_2O_5 inatacado: 26%
 - ✓ P_2O_5 cocristal: 20%
 - ✓ P_2O_5 solúvel: 30%
- Perdas na evaporação: 7%
- Perdas mecânicas: 17%

ii) “boa” formação dos cristais de fosfogesso:

Melhores taxas de filtração e reduzidas perdas solúveis são alcançadas quanto mais adequada for a forma cristalina (menor relação área/volume das partículas, ou seja, maior o D_{Sauter}) e a distribuição granulométrica do fosfogesso formado (maioria de tamanho intermediário, no entanto com presença de cristais menores e maiores) . As Figuras 2.7 e 2.8 ilustram respectivamente alguns hábitos cristalinos e a distribuição granulométrica típica do fosfogesso formado na produção de ácido fosfórico.



- (1) - cristais aciculares (ou “agulha”)
- (2) - formato de losangos (finos e pequenos)
- (3) - cristais rômnicos (* formação de maclas)
- (4) - cristais rômnicos
- (5) - aglomerados
- (6) - cristais rômnicos espessos

Figura 2.7 - Hábitos cristalinos típicos do fosfogesso
(BECKER, 1989).

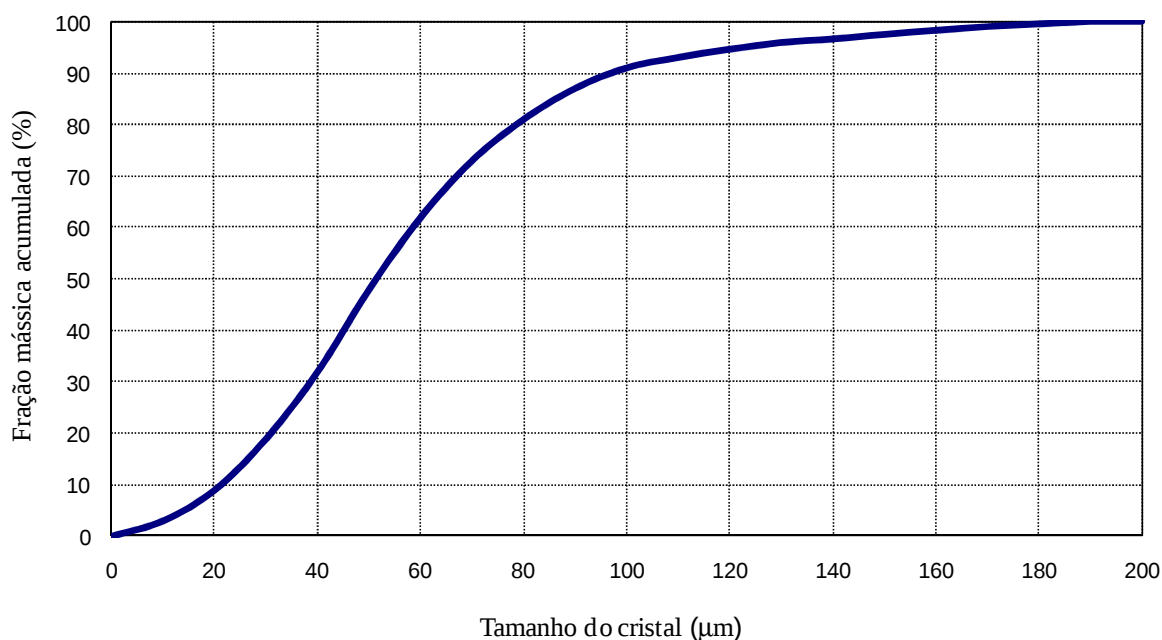


Figura 2.8 - Distribuição granulométrica típica do fosfogesso (escala bancada: P_2O_5 Flórida) (BECKER, 1989).

Os melhores cristais são os que se parecem com uma esfera (menor relação área/volume), no entanto, se a distribuição granulométrica for uniforme, há espaços vazios em excesso, e então as perdas solúveis são maiores. Cristais com formas alongadas e distribuição uniforme apresentam baixa taxa de filtração, pois formam uma torta estruturada, reduzindo sua filtrabilidade. Normalmente, o que ocorre é a composição de cristais com diferentes formas, e distribuição granulométrica predominantemente intermediária (BECKER, 1989).

Os fatores que influenciam a formação cristalina do fosfogesso são: (1) distribuição granulométrica do concentrado fosfático alimentado; (2) concentração do ácido fosfórico produzido; (3) sólidos contidos no meio reacional; (4) quantidade de sulfato livre no meio reacional; (5) impurezas contidas no concentrado fosfático alimentado; (6) temperatura do meio reacional e (7) sistema de reação (tempo de residência, agitação e recirculação). Análises mais detalhadas sobre cada uma destas variáveis são apresentadas no trabalho de BECKER (1989).

Os modelos clássicos de cristalização compreendem três etapas básicas: o alcance da supersaturação, a nucleação e o crescimento dos cristais. Segundo ROCHA (1991), a cristalização ideal deveria consistir destas etapas isoladas e extremamente controladas, mas isso não ocorre em sistemas reais. Como descritivos às etapas de cristalização têm-se:

- Alcance da supersaturação

Uma solução em equilíbrio com sua fase sólida é chamada de solução saturada. A supersaturação ocorre quando há concentração de soluto superior à concentração de equilíbrio em fase saturada. Ela pode ocorrer do resfriamento da solução saturada, da evaporação de solvente, da adição de agente precipitante ou da formação de soluto por reação química (caso do gesso formado na produção de ácido fosfórico) (MCCABE & SMITH, 1967).

Na supersaturação há duas regiões: uma chamada de lábil e outra de metaestável. As Figuras 2.9 e 2.10 ilustram as regiões de supersaturação e as curvas de saturação e supersaturação, respectivamente.

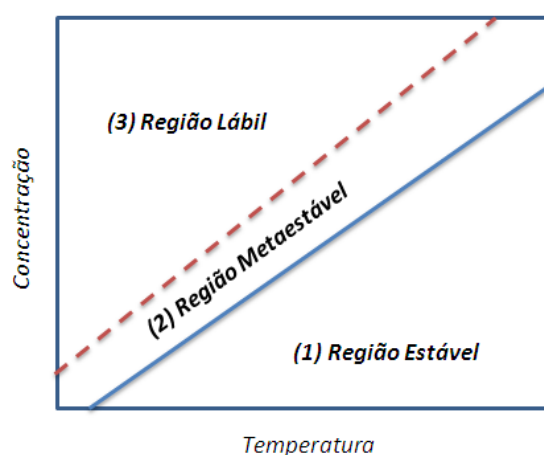


Figura 2.9 - Diagrama de solubilidade (ROCHA, 1991).

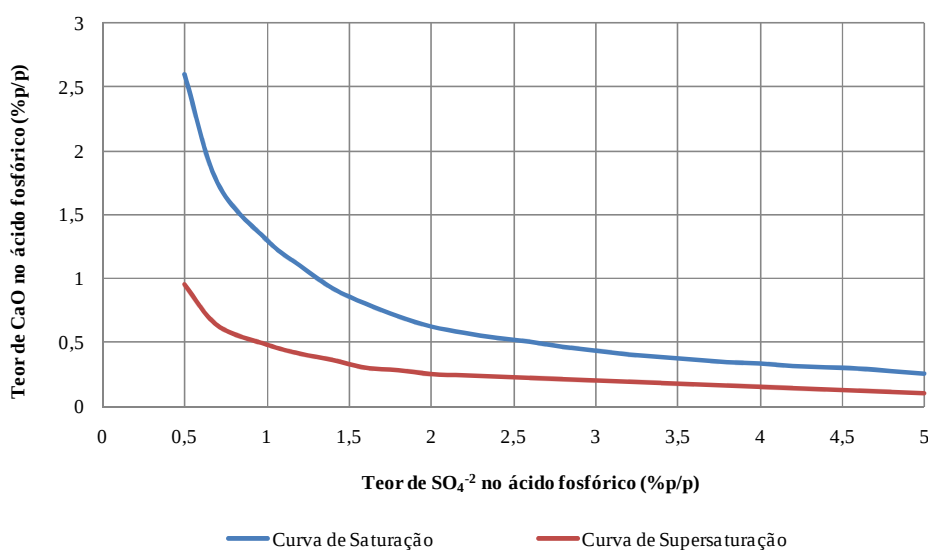


Figura 2.10 - Diagrama de solubilidade do sulfato de cálcio dihidrato em ácido fosfórico (SLACK, 1968; BECKER, 1989).

A região (1) é estável (abaixo da saturação). Nesta região é impossível ocorrer a cristalização. A região (2) é chamada de metaestável. Nesta região a cristalização é improvável, no entanto pode ocorrer o crescimento de cristais caso houver presença de sementes de cristal no meio. A região (3) é chamada de lábil (ou instável). Nesta região a cristalização espontânea é provável, ocorrendo tanto a formação de novos cristais como o crescimento dos existentes (MULLIN, 1972; NÝVLT, 1971).

Por estes aspectos devem-se buscar, na produção de ácido fosfórico, condições operacionais que possibilitem a precipitação na região metaestável, para obtenção de cristais de baixa dispersão e, portanto, alta filtrabilidade (SILVA, 2000).

- Nucleação:

Para o crescimento dos cristais em uma solução supersaturada deve-se existir um número mínimo de corpos sólidos, conhecidos como sementes (ou embriões, ou núcleos, ou centros de cristalização). A nucleação trata-se da formação destas sementes. Ela pode ser espontânea ou induzida. A Figura 2.11 apresenta a classificação usual para a nucleação.

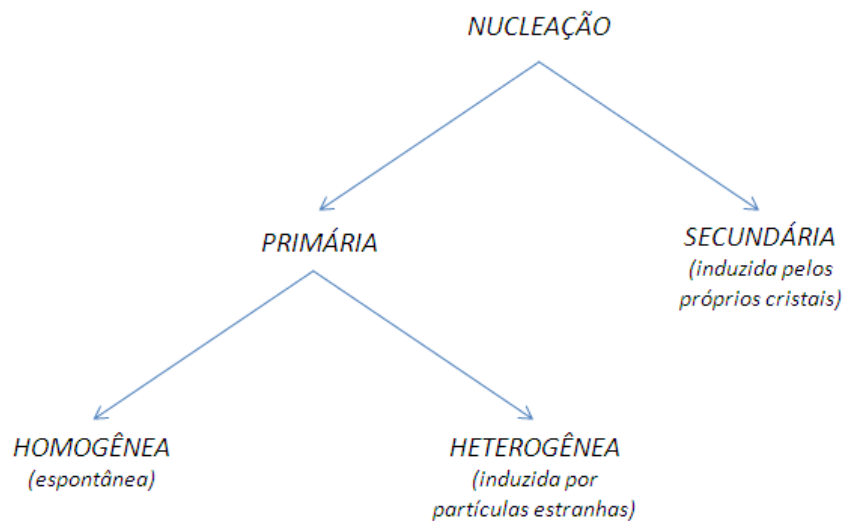


Figura 2.11 - Ilustração esquemática da formação de novos cristais (nucleação) (ROCHA, 1991).

A supersaturação é certamente a principal variável neste fenômeno, no entanto pode também ser estimulada pela introdução de forças mecânicas no sistema, como a ação de agitadores e bombas (MCCABE & SMITH, 1967).

Uma vez que o objetivo a ser alcançado é o crescimento dos cristais, devem-se buscar condições operacionais que reduzam o fenômeno de nucleação (formação de novas sementes).

Uma forma referencial para identificar a intensidade do fenômeno de nucleação num processo produtivo é através da determinação do tempo de indução da solução, que mede o tempo transcorrido desde o estabelecimento da supersaturação até a formação e crescimento dos cristais a um tamanho detectável dos núcleos. É um parâmetro relativamente fácil de obter e permite a inferência da cinética de nucleação e da tensão interfacial.

Um detalhamento da abordagem matemática do fenômeno de nucleação, que baseia-se na condensação de um vapor em um líquido, pode ser encontrada nos trabalhos de ROCHA (1991) e MULLIN (1972).

- Crescimento dos cristais:

O crescimento dos cristais resulta da deposição de íons ou moléculas sobre a superfície dos cristais, promovendo o aumento de suas dimensões (SILVA, 2000).

Há uma série de abordagens que visam descrever os mecanismos de crescimento dos cristais. O detalhamento de alguns destes principais mecanismos podem ser encontrados nos trabalhos de ROCHA (1991) e BECKER (1989).

Nesta etapa (crescimento dos cristais) concentram-se os maiores esforços operacionais. Uma forma direta para identificar a intensidade do fenômeno de crescimento dos cristais é através da medida do tamanho dos cristais.

A utilização desta informação pode ser tão abrangente quanto o foco a ser abordado. Podem partir de simples comparações qualitativas de observações do fosfogesso em um microscópico, até uma caracterização completa (diâmetro e forma característicos, distribuição granulométrica), envolvendo análises instrumentais de última geração.

iii) *Continuidade operacional da unidade (fator de utilização):*

O processo de produção de ácido fosfórico via rota hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) resulta em ácido fosfórico com alta concentração em P_2O_5 (40–50%), enquanto no processo dihidratado a concentração é menor (28–30%).

Segundo SILVA (2000), a obtenção de ácido, cada vez mais concentrado, foi a diretriz básica que norteou a busca de inovação e otimizações da técnica de produção de ácido fosfórico pela via úmida, a partir de ácido sulfúrico.

As duas afirmações acima, sem o devido contexto, poderiam induzir a inferir que, diante a vantagem de se alcançar maior concentração do ácido fosfórico com a rota hemihidrato, esta aplicação certamente seria a predominante industrialmente, no entanto não é isto que ocorre.

Dizer que uma rota é melhor que outra em funções de informações elementares seria simplificar ao extremo a questão. O fato é que há vantagens e desvantagens em cada tecnologia, ou mesmo a combinação delas.

Segundo SILVA (2000), a gênese do depósito determina as características de cada concentrado fosfático, tais como, composição mineralógica, composição química, reatividade química, perfil de impurezas, granulometria e área superficial dos grãos, dentre outros fatores, que afetam o comportamento do processo de produção de ácido fosfórico, em termos de produtividade e recuperação de P_2O_5 .

O processo dihidrato até o momento vem oferecendo os melhores resultados operacionais para os concentrados produzidos nacionalmente (origem ígnea). Há experiências de operação utilizando concentrado nacional em rota hemihidrato, no entanto decorreu em tantos problemas operacionais que foi necessário a adequação do processo para a rota dihidrato.

No processo de produção via dihidrato, a fase líquida da polpa reacional apresenta concentrações de ácido fosfórico ao redor de 400g/L de P_2O_5 e sulfato livre (SO_4^{-2}) na faixa de 20 a 40g/L. A solubilização da apatita (e das impurezas minerais associadas) e a precipitação do sulfato de cálcio ocorrem numa polpa ácida, constituída na maior parte das vezes entre 30 – 40% p/p de sólidos (sulfato de cálcio, fosfato inatacado, minerais insolúveis, etc.) e 60 – 70% p/p de fase líquida.

Embora apresentado de uma maneira simplificada, o processo produtivo de ácido fosfórico é tão abrangente e complexo quanto a composição do concentrado fosfático consumido neste processo. Nos trabalhos de SILVA (2000) e/ou BECKER (1989), por exemplo, é possível encontrar considerações mais detalhadas sobre este processo.

2.3.1.2 Filtração

Por se tratar de uma reação heterogênea (fases sólida e líquida), existe após a etapa de reação uma etapa de filtração, que tem como objetivo separar a solução de ácido fosfórico do fosfogesso.

Conforme apresentado na Figura 2.4, o fosfogesso formado é submetido a lavagens, com o objetivo de recuperar o ácido fosfórico contido no mesmo. As perdas solúveis de P_2O_5 ocorrem da ineficiência deste processo.

A filtração dependerá das características de tamanho e forma dos cristais de fosfogesso. Quando a cristalização do fosfogesso é favorável (cristais “maiores” e aglomerados) as perdas de P_2O_5 solúvel normalmente são menores.

A Equação Fundamental da Filtração (2.13) descreve o mecanismo de filtrabilidade para o fosfogesso:

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu}{A\Delta P} \left(\frac{\langle \alpha \rangle \rho C}{A} V + R_m \right) \quad (2.13)$$

Integrando-se a Equação 2.13 obtendo-se:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu}{A\Delta P} \left(\frac{\langle \alpha \rangle \rho C}{2A} V + R_m \right) \quad (2.14)$$

Como $t/V \times V$ tem um comportamento linear, encontra-se, portanto, $\langle \alpha \rangle$ e R_m através dos coeficientes linear (a) e angular (b) da reta, uma vez que as demais variáveis são conhecidas:

$$a = \text{Coeficiente linear} = \frac{\mu R_m}{A\Delta P} \Rightarrow \text{obtem-se } R_m ;$$

$$b = \text{Coeficiente angular} = \frac{\mu \langle \alpha \rangle \rho C}{2A^2 \Delta P} \Rightarrow \text{obtem-se } \langle \alpha \rangle .$$

2.3.1.3 Concentração

Os processos produtivos para fertilizantes de alta concentração, como o TSPG, consomem ácido fosfórico com concentrações entre 42 e 54%. O ácido fosfórico proveniente da rota dihidrato (28-30% P_2O_5) necessariamente precisa ser concentrado.

Os complexos industriais de fertilizantes, além de produzirem o ácido fosfórico, produzem também ácido sulfúrico. A combustão do enxofre (S) para produção de ácido sulfúrico é extremamente exotérmica e capaz de gerar energia suficiente (na forma de vapor) para concentração do ácido fosfórico e ainda, em muitas unidades, promover a cogeração de energia elétrica (turbinas a vapor).

Na etapa de concentração, com a redução da presença de água e a redução da temperatura nos tanques de estocagem, ocorre a redução da solubilidade de diversos sais, entre eles do próprio sulfato de cálcio. Nesta etapa ocorre a precipitação de parte dos sais dissolvidos na ácido fosfórico (fenômeno chamado de pós-precipitação). A Figura 2.12 apresenta a redução de solubilidade do sulfato de cálcio em função do aumento da concentração do ácido fosfórico (em P_2O_5) e redução da temperatura.

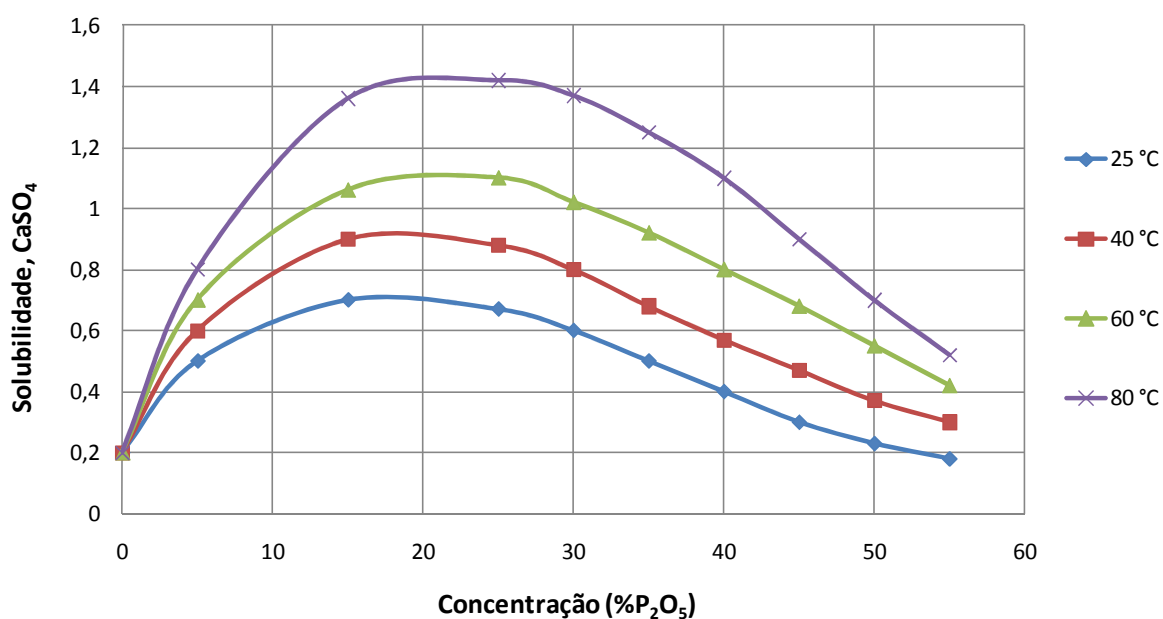


Figura 2.12 - Isotermas de solubilidade do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (SLACK, 1968; BECKER, 1989).

A operação de concentração trata-se de um processo elementar (evaporação de água), em que pontos de atenção normalmente estão relacionados à operacionalidade do sistema (equipamentos, procedimentos, materiais, etc.), visando otimizar trocas térmicas e reduzir possíveis perdas de P_2O_5 por arraste; ou então à retirada/recuperação de flúor (na forma de H_2SiF_6) contido no ácido fosfórico. No trabalho de BECKER (1989) é possível encontrar informações mais detalhadas sobre este tipo de operação.

2.3.2 Acidulação (TSP)

Os processos de acidulação consistem em reações de solubilização de concentrados fosfático insolúveis em fosfatos solúveis, ou parcialmente solúveis. Os produtos acidulados se encontram disponíveis para absorção das plantas (solúveis), no entanto ainda é um produto intermediário, pois não apresentam características físico-químicas apropriadas para mistura com outros nutrientes ou mesmo para a aplicação em solo. Daí a necessidade dos processos de granulação, que serão apresentados no Item 2.4.

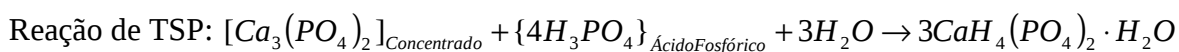
Os produtos acidulados mais comuns comercialmente são:

- Superfosfato Simples (SSP, de Single Super Phosphate): Proveniente da reação de ácido sulfúrico com concentrado fosfático (Item 1.2). Trata-se de um fertilizante de baixa concentração, e tem como principal contribuição o consumo de concentrados fosfáticos de qualidade marginal (chamados de finos, ou ultrafinos). São ricos em macronutrientes secundários como o Cálcio (do concentrado fosfático) e o enxofre (do ácido sulfúrico).

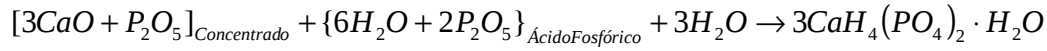
- Superfosfato Triplo (TSP, de Triple Super Phosphate): Proveniente da reação de ácido fosfórico com concentrado fosfático (Item 1.2). Trata-se de um fertilizante de alta concentração, e será o produto mais detalhado neste trabalho. Tem como uma de suas características a deficiência de enxofre em sua composição.

O SSP foi o primeiro fertilizante químico produzido industrialmente, por John Bennet Lawes, em 1842. O SSP dominou a produção de fertilizantes fosfáticos por mais de 12 décadas. Nos anos 70, com a produção de ácido fosfórico em grande escala, entra então no mercado os fertilizantes de alta concentração, entre eles o TSP (SINDEN, 2010; PORTER & FRISKEN, 1953).

A relação estequiométrica na produção de TSP (premissa: solubilização em fosfato monocálcico), também chamada de razão de acidulação (RA), é igual a 2, ou seja, são utilizados 2 moles de P_2O_5 primário na forma de ácido fosfórico para cada mol de P_2O_5 secundário na forma de concentrado fosfático. A reação que identifica o cálculo estequiométrico é:



Destacando o P_2O_5 explicitamente na reação de TSP tem-se:



Desta forma verifica-se que:

$$RA = \frac{\{2P_2O_5\}_{ÁcidoFosfórico}}{[P_2O_5]_{Concentrado}} = 2 \quad (2.15)$$

Nas aplicações industriais, com o objetivo de se alcançar maiores conversões, utiliza-se excesso de ácido fosfórico, o que aumenta a razão de acidulação para em torno de 2,5 P_2O_5 ácido fosfórico / P_2O_5 concentrado fosfático. As equações 2.16 a 2.23 apresentam um roteiro de cálculos para se identificar a razão de acidulação (RA) e a conversão (X) analiticamente. A conversão do TSP aplica-se somente a solubilização da fonte de P_2O_5 insolúvel (secundária), ou seja, do concentrado fosfático. O P_2O_5 proveniente do ácido fosfórico já se encontra na forma solubilizada.

Razão de Acidulação (RA):

$$RA = \frac{\dot{m}_{P_2O_5Fosf}}{\dot{m}_{P_2O_5CF}} = \frac{\dot{m}_{P_2O_5Fosf}}{\dot{m}_{CF} \cdot \%P_2O_5CF} \quad (2.16)$$

Sendo:

$$\dot{m}_{P_2O_5Fosf} = \dot{m}_{P_2O_5Total} - \dot{m}_{P_2O_5CF}$$

$$\dot{m}_{P_2O_5Total} = \dot{m}_{TSP} \cdot \%P_2O_5Total_{TSP}$$

A Equação 2.16 fica:

$$RA = \frac{\dot{m}_{P_2O_5Total} - \dot{m}_{P_2O_5CF}}{\dot{m}_{CF} \cdot \%P_2O_5CF} = \frac{\dot{m}_{TSP} \cdot \%P_2O_5Total_{TSP} - \dot{m}_{CF} \cdot \%P_2O_5CF}{\dot{m}_{CF} \cdot \%P_2O_5CF} \quad (2.17)$$

Do balanço parcial de CaO tem-se:

$$\dot{m}_{C_F} = \frac{\%CaO_{TSP} \cdot \dot{m}_{TSP}}{\%CaO_{C_F}} \quad (2.18)$$

Substituindo a Equação 2.18 na Equação 2.17 obtém-se:

$$RA = \frac{\%P_2O_{5TotalTSP} - \frac{\%CaO_{TSP}}{\%CaO_{C_F}} \cdot \%P_2O_{5C_F}}{\frac{\%CaO_{TSP}}{\%CaO_{C_F}} \cdot \%P_2O_{5C_F}} \quad (2.19)$$

Conversão CNA ou SA (X_{CNA} ou SA):

$$X_{CNA \text{ ou } SA} = \frac{\dot{m}_{P_2O_5CNA \text{ ou } SATSP} - \dot{m}_{P_2O_5Fosf}}{\dot{m}_{P_2O_5C_F}} \quad (2.20)$$

Da equação 2.16 em 2.20 tem-se:

$$X_{CNA \text{ ou } SA} = \frac{\dot{m}_{P_2O_5CNA \text{ ou } SATSP} - \dot{m}_{P_2O_5C_F} \cdot RA}{\dot{m}_{P_2O_5C_F}} = \frac{\dot{m}_{P_2O_5CNA \text{ ou } SATSP}}{\dot{m}_{P_2O_5C_F}} - RA \quad (2.21)$$

Sendo:

$$\dot{m}_{P_2O_5CNA \text{ ou } SATSP} = \%P_2O_{5CNA \text{ ou } SATSP} \cdot \dot{m}_{TSP}$$

$$\dot{m}_{P_2O_5C_F} = \dot{m}_{C_F} \cdot \%P_2O_{5C_F}$$

A Equação 2.21, portanto, fica:

$$X_{CNA \text{ ou } SA} = \frac{\%P_2O_{5CNA \text{ ou } SATSP} \cdot \dot{m}_{TSP}}{\dot{m}_{C_F} \cdot \%P_2O_{5C_F}} - RA \quad (2.22)$$

Da equação 2.18 em 2.22 obtém-se:

$$X_{CNA\ ou\ SA} = \frac{\frac{\%P_2O_5_{CNA\ ou\ SA_{TSP}}}{\%CaO_{TSP}} \cdot \%P_2O_5_{CF}}{\%CaO_{CF}} - RA \quad (2.23)$$

O excesso de ácido fosfórico de fato contribui com maiores conversões, no entanto promove características indesejáveis para o TSP, como a alta acidez fosfórica residual e a alta umidade livre, que consequentemente intensificam os fenômenos tixotrópicos¹ e aumentam a higroscopicidade² do produto. A Tabela 2.2 apresenta características típicas do TSP recém produzido.

Tabela 2.2 - Especificação típica do TSP recém produzido (SINDEN, 2010).

	TSP recém produzido
P ₂ O ₅ Total	≈ 44 %
P ₂ O ₅ CNA	≈ 41 %
P ₂ O ₅ SA	≈ 39 %
P ₂ O ₅ Acidez	7 – 10 %
Umidade livre	9 – 10 %

Para reduzir os teores de acidez fosfórica residual (P₂O₅ Acidez) e umidade livre finais do TSP, e aumentar os ganhos em conversão, usa-se a prática de consumir o TSP dias após sua produção. O período entre a reação do TSP e seu consumo em unidades de granulação é chamado de cura. Neste período, que dura em torno de sete dias, as reações se completam e o produto torna-se mais friável.

Com o intuito de alcançar resultados ainda melhores neste processo de cura, há operações que utilizam a prática de remonte, ou seja, movimentar o produto assim que produzido, antes de ser armazenado.

¹ Tixotropia é a propriedade que possuem certos materiais de se liquefazer à medida que são submetidos, por exemplo, a alguma força mecânica (cisalhamento, vibrações).

² Higroscopicidade é a propriedade que possuem certos materiais de absorver água.

A atividade de armazenagem do TSP para cura, com entradas (produção) e saídas (consumo) regulares, é chamada pelos produtores de processo ROP, de Run Of Pile, que significa em português “o que vem da pilha”. De tão usual, o nome do TSP assimila, ou até mesmo é substituído, pela expressão ROP (ex.: TSP-ROP, ou simplesmente ROP). A Tabela 2.3 apresenta características típicas do TSP curado.

Tabela 2.3 - Especificação típica do TSP curado
(SINDEN, 2010).

	TSP curado
P ₂ O ₅ Total	≈ 45 %
P ₂ O ₅ CNA	≈ 44 %
P ₂ O ₅ SA	≈ 42 %
P ₂ O ₅ Acidez	3 – 7 %
Umidade livre	6 – 8 %

O processo produtivo de TSP ocorre em três fases: fluida, plástica e sólida. Em unidades convencionais de produção de TSP, a fase fluida é formada em um reator de mistura intensiva (alta agitação e baixo tempo de residência), onde são misturados o ácido fosfórico e o concentrado fosfático. O tempo de residência neste reator varia de 2 a 20 s.

O TSP fluido (em plena reação exotérmica) deixa o reator ainda fluido, e é então direcionado para extensas correias transportadoras enclausuradas com exaustão, comumente chamadas DEN.

No DEN, o TSP é transportado lentamente sob exaustão, para captura de gases voláteis desprendidos durante a reação (reação exotérmica), passando assim pela fase plástica e finalmente chegando à fase sólida. O tempo de residência neste equipamento varia em torno de 7 a 30 min.

No final do DEN (TSP já na fase sólida) é usual a instalação de quebradores de blocos (degrumadores), com o objetivo de tornar o produto mais solto para transporte em correias transportadoras até os armazéns de cura. A Figura 2.13 ilustra uma unidade operacional de TSP:

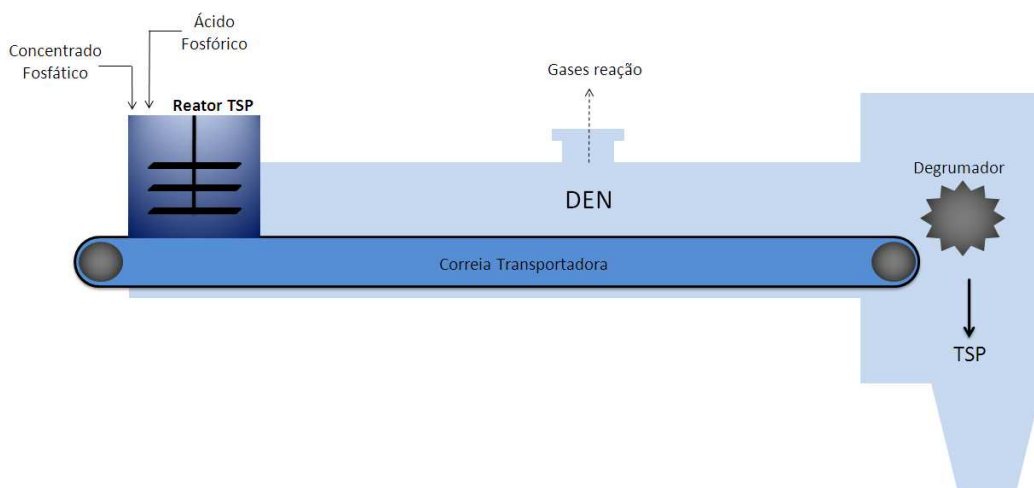


Figura 2.13 - Ilustração de uma unidade convencional de produção de TSP.

A cinética e termodinâmica da reação ditam os tempos de cada fase e as características finais do TSP produzido. No entanto, são controladas principalmente por fenômenos físicos. O ácido fosfórico reage com o concentrado fosfático formando um fino filme de solução na superfície das partículas. O ácido, por difusão, atravessa esta camada e reage com a apatita (SINDEN, 2010).

O processo produtivo de TSP, assim como a grande maioria dos produtos relacionados ao fosfato, porém com o agravante de ter em sua constituição duas fontes de fosfato (ácido fosfórico e concentrado fosfático), apresenta grande complexidade em sua formação. Assim, para processos desta natureza, os equipamentos normalmente são mais simples e bastante robustos. Até a palavra “rústica” poderia ser aplicada (SINDEN, 2010).

Os parâmetros de controle do processo são normalmente sustentados por testes de bancada, por resultados analíticos de controle do processo e por conceitos elementares que constituem contribuição para as reações.

Os parâmetros de controle importantes para o processo produtivo do TSP são:

- Relacionados ao ácido fosfórico (YARNELL, 1975):

Concentração do ácido fosfórico: varia em torno de 48 a 54% em P_2O_5 . Dois aspectos importantes estão relacionados ao controle desta variável:

- i) a termodinâmica da reação: a energia de reação deve ser suficiente para evaporar a água contida no ácido fosfórico durante a reação; e

- ii) a especificação de P_2O_5 solúvel no TSP: quanto menos concentrado está o ácido fosfórico consumido, mais sais dissolvidos não voláteis (impurezas) pode haver em seu meio. Estes sais podem ser inertes, e então reduzem a concentração de P_2O_5 solúvel final por diluição; ou podem ser impurezas reativas, e então reduzem a concentração de P_2O_5 solúvel devido à reação concorrente do P_2O_5 por alguma forma insolúvel.

A temperatura do ácido fosfórico: varia em torno de 40 a 50°C para processos que utilizam concentrados fosfáticos sedimentares e de 70 a 90°C em processos que utilizam concentrados fosfáticos ígneos (SINDEN, 2010). O controle de temperatura está associado à termodinâmica da reação e à contribuição aos fenômenos de difusão pela redução da viscosidade do ácido fosfórico (Figura 2.6).

- Relacionados ao concentrado fosfático:

Pureza do concentrado fosfático: varia em torno de 36 a 38 % em P_2O_5 . Assim como para o ácido fosfórico, este controle tem relação com a termodinâmica da reação e a especificação de P_2O_5 solúvel no TSP, devido à presença de impurezas (efeitos de diluição).

Granulometria do concentrado fosfático: varia em torno de 80 a 85% passante na malha 200# em processos que utilizam concentrados fosfáticos sedimentares; e cerca de 80 a 85% passante na malha 325# em processos que utilizam concentrados fosfáticos ígneos (SINDEN, 2010). O controle da granulometria está associado aos fenômenos de difusão, ou seja, aumentar a área superficial de contato entre as partículas de concentrado fosfático e o ácido fosfórico.

- Relacionados ao TSP:

Acompanhamento qualitativo: Inferência da cinética de reação por observações das fases líquida, plástica e sólida do TSP no interior do DEN.

Acompanhamento analítico do TSP imediato: Verificação da razão de acidulação e conversão analíticas (Equações 2.19 e 2.23 respectivamente) , da acidez fosfórica residual e da umidade livre.

Acompanhamento analítico do TSP em cura: Verificação do incremento de conversão, redução da acidez fosfórica residual, redução da umidade livre e os fenômenos de retrogradação (redução de solubilidade devido a presença de impurezas).

Acompanhamentos analíticos do TSP curado: Acompanhamento da conversão, da acidez fosfórica residual e da umidade livre do produto final.

Na maioria das operações de TSP, além dos controles acima apresentados, há ainda algumas práticas que também podem contribuir para os resultados alcançados no processo. São exemplos destas práticas:

- Dosagem de aditivos tensoativos: reduz a viscosidade do meio reacional, contribuindo assim com os fenômenos de difusão;
- Dosagem de ácido sulfúrico: favorece o aquecimento do meio reacional, devido o calor de diluição do ácido sulfúrico.
- Dosagem de carbonato de cálcio (calcário): a geração de CO_2 no meio reacional torna o TSP mais friável.
- Dosagem de cal virgem ou cal hidratada: reduz a tixotropia do produto.
- Dosagem de aditivos antiempedrantes: torna o produto mais friável em suas etapas de operação.

Estas adições, no entanto, são aplicáveis somente em quantidades muito pequenas (em ppm), ou então, sendo inertes, podem diluir a concentração de P_2O_5 no produto final.

2.4 Granulação

2.4.1 Aspectos Gerais

Granulação trata-se da operação unitária referente ao aumento de tamanho de partículas. Segundo SINDEN (2010), existem vários nomes para os processos envolvidos

nesta área e, realmente, faltam definições que sejam aceitas universalmente. Outras possíveis referências sobre o assunto podem ser encontradas como aglomeração, agregação ou acreção. O processo é muito utilizado nas indústrias de fertilizantes, farmacêuticas, alimentícias, químicas, siderúrgicas, mineração e produtos cerâmicos.

Na granulação as partículas formadas, ou aumentadas, são chamadas de grânulos, ou grãos, ou aglomerados. Dependendo do processo e do produto, estes grânulos podem apresentar tamanhos entre 0,02 mm até 50 mm. Na maioria das aplicações o formato dos grânulos é esférico, no entanto podem apresentar qualquer forma geométrica.

Os processos de granulação podem ocorrer via seca por compressão (prensagem, rolos compactadores); ou então via úmida por processos diversos (extrusão, leito fluidizado, spray dryer, granuladores rotatórios, etc.). BERNANDES (2006) diz que nos métodos de granulação via seca a adesão de partículas acontece por causa de uma pressão aplicada. Uma lâmina compacta ou flocos são produzidos de acordo com o tamanho do grânulo exigido, evidentemente com uma posterior desagregação ou moagem e classificação granulométrica. Nos métodos de granulação via úmida, o líquido adicionado à massa seca é distribuído pelas partículas através de agitações criadas dentro do equipamento granulador. A adesão das partículas se inicia devido a atuação do filme líquido, sendo que a agitação e/ou adição de mais líquido promovem mais adesão de partículas.

BERNANDES (2006) cita cinco forças de ligação entre as partículas quando ocorre a formação dos grânulos:

- i. Força de adesão/coesão: quando partículas estão envolvidas por filmes líquidos num processo de granulação, este filme é capaz de reduzir a distância de contato entre as partículas e aumentar a área de contato entre elas. Desta forma aumenta-se a força de atração de Van der Waals, que é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as partículas. Numa granulação por compressão (extrusão, por exemplo), estas forças aumentam, pois são reduzidas ainda mais as distâncias entre as partículas.
- ii. Forças interfaciais: são forças de interface entre o filme líquido, o ar e o conjunto de partículas que compõem o grânulo. Há três estágios de distribuição de água entre as partículas, que são ilustrados na Figura 2.14.

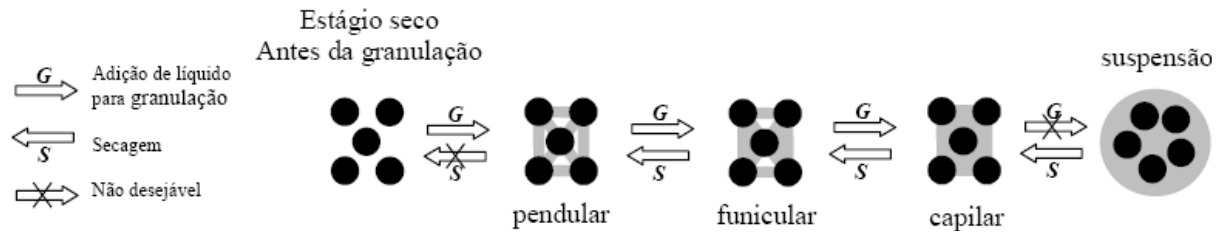


Figura 2.14 - Distribuição de fase líquida durante a formação e secagem dos grânulos (Adaptado de BERNANDES, 2006).

- No estágio pendular ocorre uma adesão devido às forças de tensão superficial da interface líquido/ar e devido à pressão de sucção hidrostática nas pontes de líquido.
- O estágio funicular é uma fase intermediária entre os estágios pendular e capilar.
- No estágio capilar todo o ar entre as partículas é deslocado e as partículas se mantêm unidas devido à sucção do grânulo. A resistência mecânica do grânulo úmido aumenta cerca de três vezes quando passamos do estágio pendular para o capilar.

Se a quantidade de fase líquida no meio continuar aumentando chega-se ao estágio de suspensão, descaracterizando assim o processo de granulação, que somente continuaria num processo reverso de secagem (ex.: spray dryer).

- iii. Forças de pontes sólidas: o líquido (solução) utilizado na granulação via úmida pode reagir ou solubilizar parcialmente as partículas (ex.: fertilizantes). Quando os grânulos passam por uma secagem, cristalizações ocorrem, promovendo ligações fortes entre as partículas, aumentando a resistência mecânica do grânulo. Esta resistência será tão maior quanto mais forte for a rede cristalina formada.
- iv. Forças de atração entre partículas sólidas: na ausência de líquidos e pontes sólidas, há dois tipos de forças de atração que podem agir entre as partículas: as forças eletrostáticas e as forças de Van der Waals (partículas secas), sendo a última cerca de quatro vezes maior que a primeira.
- v. Forças de entrelaçamento mecânico: são forças de suportes (encaixe) entre as partículas. Na granulação via seca, por exemplo, elas podem ser alcançadas utilizando-se altas pressões para promover a união das partículas.

São três os mecanismos de crescimento dos grânulos (BALLIU & CAMERON, 2007):

Aglomeração: Dois ou mais grânulos se unem para formar um grânulo maior. A Figura 2.15 ilustra o mecanismo.



Figura 2.15 - Mecanismo de crescimento de grânulo por aglomeração (BERNANDES, 2006).

Quebra: grânulos se desfazem em fragmentos e se unem a outros grânulos, formando camadas sobrepostas nos granulados que permanecem. A Figura 2.16 ilustra o mecanismo.

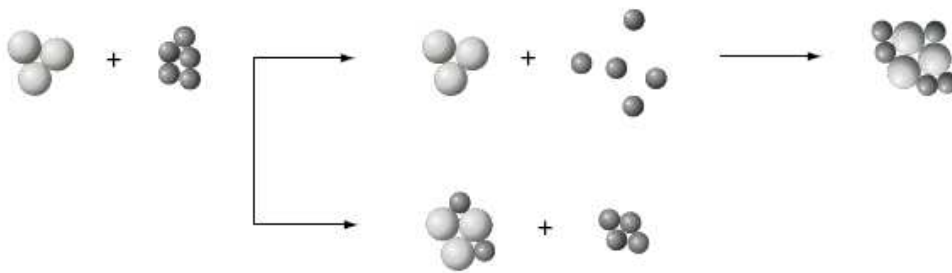


Figura 2.16 - Mecanismo de crescimento de grânulo por quebra (BERNANDES, 2006).

Formação de camadas: matéria fina adere aos grânulos, formando uma camada na superfície dos grânulos. A Figura 2.17 ilustra o mecanismo.

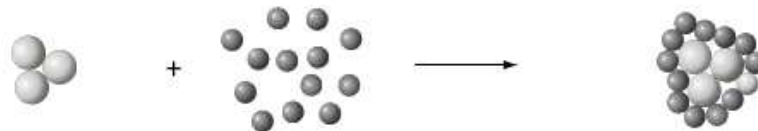


Figura 2.17 - Mecanismo de crescimento de grânulo por formação de camadas (BERNANDES, 2006).

A descrição matemática destes mecanismos para um sistema de partículas é realizada por equações de balanço populacional. O trabalho de HOUNSLOW, et al. (1998) apresenta como proposta de solução simplificada a discretização de um balanço populacional. A Equação 2.24 apresenta a equação geral do modelo de granulação, e as Equações 2.25 a 2.28 apresentam as equações para cada mecanismo de crescimento:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{in_i} - N_{e_i} + \left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{aglomeração} + \left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{camadas} + \left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{quebra} \quad (2.24)$$

onde N_i é o número de partículas no intervalo de tamanho i , N_{in_i} é a taxa de partículas no intervalo de tamanho i que entra no granulador, e N_{e_i} é a taxa de partículas de tamanho i que deixa o granulador.

O termo de aglomeração (Equação 2.25) de balanço populacional é dado por:

$$\left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{aglomeração} = \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} N_{i-1} - \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_i N_j - \sum_{j=i}^{\infty} \beta_{i,j} N_i N_j \quad (2.25)$$

onde $\beta_{i,j}$ é o núcleo de aglomeração dado por:

$$\beta_{i,j} = \left[x_w^{n_1} e^{-a_1 x_w} \right] \cdot \left[r_s^{n_2} e^{-a_2 r_s} \right] \cdot \left[d_b^{n_3} e^{-a_3 d_b} \right] \quad (2.26)$$

Este núcleo de aglomeração é dependente das seguintes condições operacionais: umidade de granulação x_w , profundidade do leito de granulação d_b , e velocidade de rotação r_s .

As variáveis n_1 e a_1 são parâmetros do modelo para determinação da umidade crítica ($m_{máx}$) de granulação, sendo dado por $n_1/a_1 = m_{máx}$. A umidade crítica representa a umidade em que o leito do granulador fica muito molhado e a aglomeração não é mais um mecanismo de controle.

As variáveis n_2 e a_2 são parâmetros do modelo para determinação da velocidade crítica ($r_{máx}$) do granulador, sendo dado por $n_2/a_2 = r_{máx}$. A velocidade crítica do granulador representa a velocidade do granulador a qual ocorre a centrifugação do produto (Item 2.4.2).

As variáveis n_3 e a_3 são parâmetros do modelo para determinação da profundidade crítica ($d_{máx}$) do leito do granulador, sendo dado por $n_3/a_3 = d_{máx}$. A profundidade crítica do leito do granulador representa a profundidade onde a possibilidade do contato entre as partículas é quase zero (BALLIU & CAMERON, 2007).

A taxa de crescimento por camadas (Equação 2.27), pressupondo que o tamanho independe do crescimento, e utilizando uma discretização geométrica, é dada por:

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{camadas} = \frac{2G}{(1+r)x_i} \left(\frac{r}{r^2-1} N_{i-1} + N_i - \frac{r}{r^2-1} N_{i+1} \right) \quad (2.27)$$

onde G é a taxa de crescimento, x_i é o tamanho da partícula e r a relação entre x_{i+1} e x_i .

A Equação 2.28 discretizada pode ser usada para descrever o termo de quebra:

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{quebra} = \frac{3}{4} \sum_{j=i+1}^{\infty} \left(2 \frac{v_i v_{i-1}}{v_{j-1}} \right) S_j N_j - \frac{1}{2} S_i N_i \quad (2.28)$$

onde v é o volume da partícula e S é a taxa específica de quebra.

2.4.2 Granulação de Fertilizantes Fosfáticos

No seguimento de fertilizantes, a granulação tem alguns objetivos bastantes específicos, como:

- Facilitar manuseio e aplicação: produtos granulados, com boa resistência mecânica (dureza), apresentam fluidez favorável ao manuseio e aplicação. Equipamentos de adubação são projetados para aplicação de grânulos em torno de 3 mm.
- Evitar empedramentos: produtos granulados apresentam menor área de contato entre as partículas do que produtos pulverulentos, contribuindo assim com a redução dos efeitos de empedramento.
- Evitar segregação: partículas menores e/ou mais densas, com o manuseio, normalmente segregam na base da embalagem que estiver acondicionada. Na formação de pilhas em granel segregam no topo. A uniformidade da granulometria previne a segregação.
- Evitar poeira: a granulação consiste em aumentar o tamanho das partículas até tamanho de interesse. Isto significa eliminar partículas como poeira, que promove desconforto no manuseio além de promover perdas eólicas de produto.

Em indústrias de fertilizantes fosfáticos, unidades de granulação não restringem apenas na operação de granular. De maneira a se entender o contexto em que a granulação está contida na indústria de fertilizantes, a Figura 2.18 mostra o processo de granulação e demais processos envolvidos em uma unidade típica de granulação.

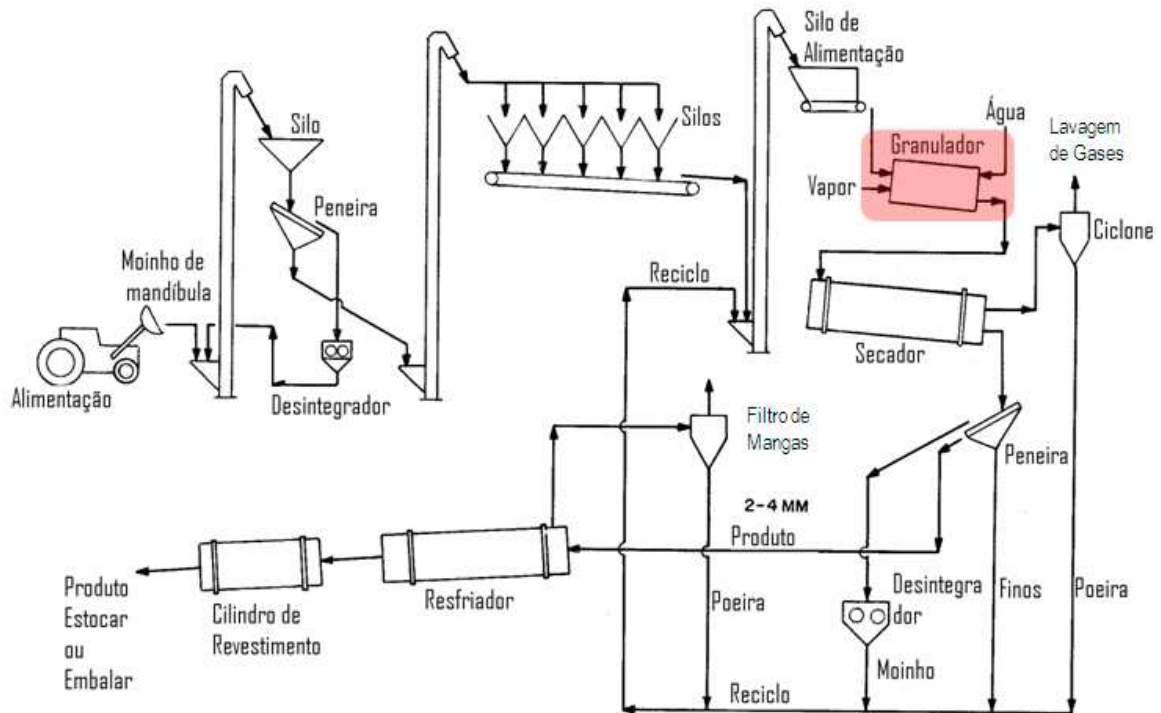


Figura 2.18 - Ilustração de uma unidade típica de granulação de reciclo quente.

A necessidade da granulação na indústria de fertilizantes é indiscutível. O objetivo é converter (ou alterar) matérias-primas sólidas (ex.: superfosfatos) e/ou fluidos (ácido fosfórico, ácido sulfúrico, amônia) em grânulos de fertilizantes (ex: SSPG, TSPG, MAP, DAP, etc..) com diâmetro uniforme e com aspecto físico adequado para secagem, classificação, resfriamento, manuseio e transporte.

Definida a granulometria desejada para os fertilizantes granulados (ex.: entre 2 e 4 mm), partículas com dimensões superiores ao estabelecido são chamadas de grossos (ex.: > 4mm), e partículas com dimensões inferiores ao estabelecido são chamadas de finos (ex.: < 2mm). Após classificação, as frações de finos e os grossos moídos normalmente retornam para o processo de granulação. Este retorno contínuo de massa para a granulação é chamado de reciclo. A soma da massa de reciclo com a massa alimentada no granulador é chamada de carga circulante da granulação.

Segundo SINDEN (2010), existem muitas variações do processo básico de granulação, que dependem dos tipos das matérias-primas utilizadas e dos produtos finais. Tratando-se de fertilizantes fosfáticos, existem basicamente dois tipos de granulação:

- i. Granulação química, ou granulação por acreção (“Slurry Granulation”): nesta granulação o crescimento das partículas ocorre predominantemente por recobrimento em camadas. Fertilizantes em reação num reator tipo *PFR* (*Plug*

Flow Reactor) são aspergidos sobre um leito de granulação em rolamento. Os produtos MAP e DAP são usualmente produzidos a partir desta técnica. A granulação decorrente de camadas de TSP proveniente de uma pré-reação em reator *CSTR* (*Continuous Stirred-Tank Reactor*) também é definida com granulação química (produto: GTSP). Atualmente este tipo de granulação não é aplicada no Brasil. A Figura 2.19 ilustra a utilização desta técnica.

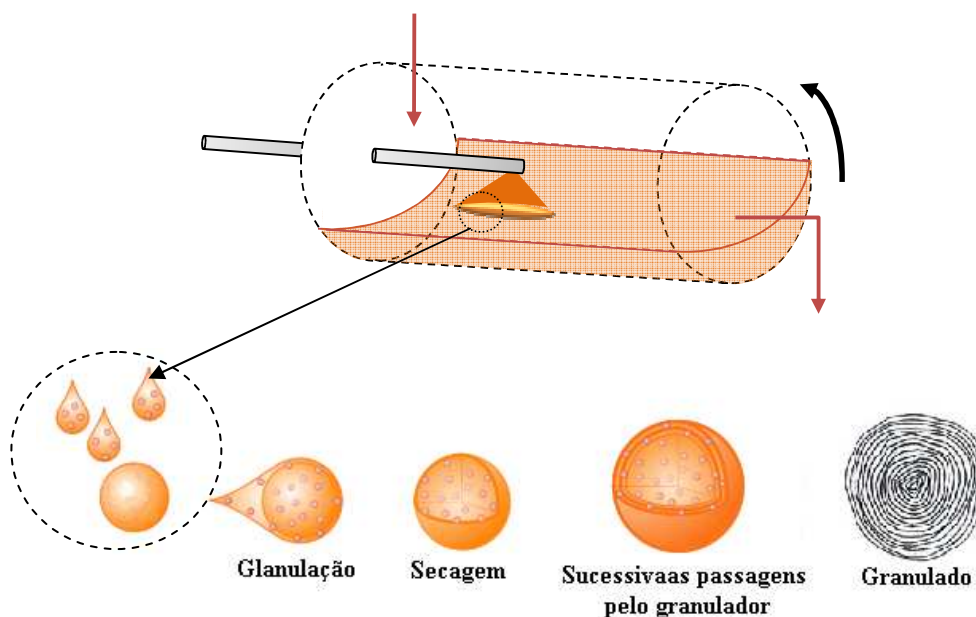


Figura 2.19 - Ilustração do processo de granulação química
(Adaptado de GLATT, 2011)

- ii. Granulação física (*"Agglomerative Granulation"*)³: nesta granulação o mecanismo predominante de crescimento das partículas é o de aglomeração via solução ligante (chamada de fase líquida) em um leito de granulação em movimento rotatório. Como os insumos da granulação física são fertilizantes acidulados (ex.: superfosfatos) que são compostos por sais solúveis de fosfato (ex.: fosfato monocálcico), a solução ligante (fase líquida) utilizada no processo de granulação é o próprio fertilizante parcialmente solubilizado por água, vapor, ou alguma outra solução. Segundo SINDEN (2010), neste tipo de granulação, como é necessário fornecer fontes de umidades e/ou calor para provocar a granulação, a eficiência do processo é avaliada em função da porcentagem do material dentro da especificação da granulometria gerada durante a passagem

³ Diante o trabalho apresentar informações sobre o TSPG, a revisão irá ater-se à granulação física.

pelo tambor rotatório (ou equipamento de granulação). Os produtos SSPG e TSPG são usualmente produzidos a partir desta técnica. A Figura 2.20 ilustra a utilização desta técnica.

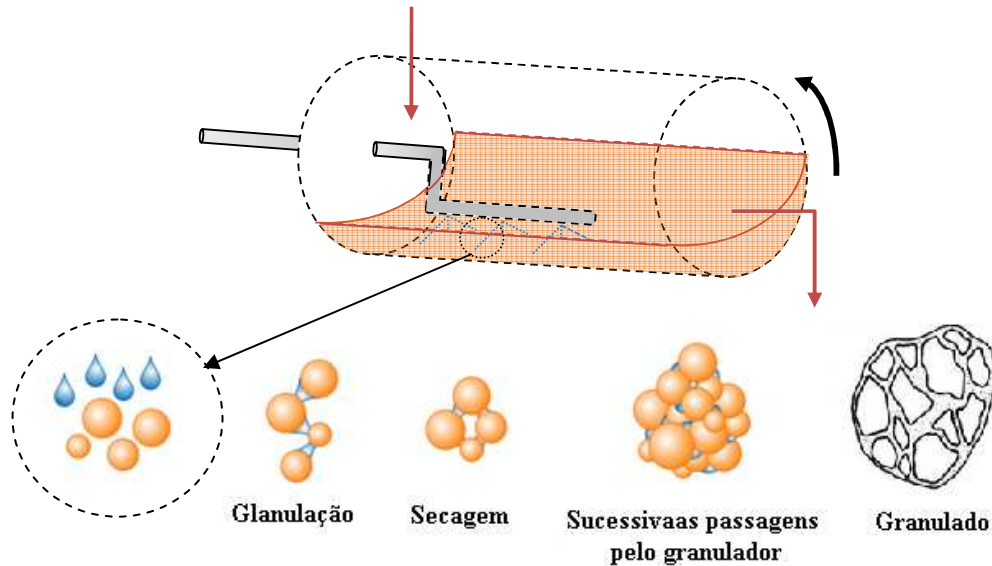


Figura 2.20 - Ilustração do processo de granulação física (Adaptado de GLATT, 2011).

O leito de granulação, em indústrias de fertilizantes, é formado em equipamentos cilíndricos rotativos chamados de granulador. Eles podem ser do tipo tambor rotatório ou tipo prato. As Figuras 2.21 e 2.22 ilustram os dois tipos de granuladores.

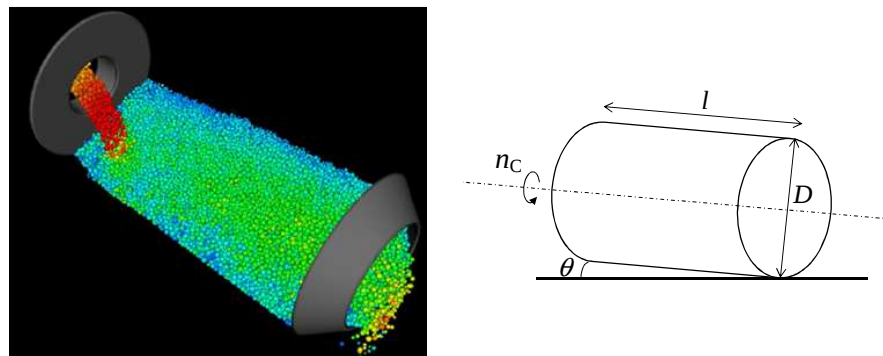


Figura 2.21 - Ilustração de granulador tipo tambor rotatório (CLEARY & SINNOTT, 2008).

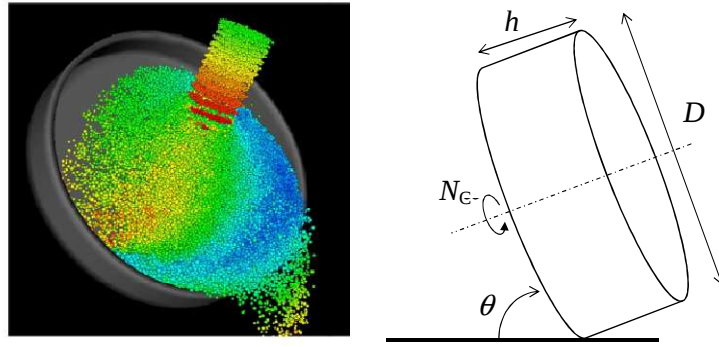


Figura 2.22 - Ilustração de granulador tipo prato (CLEARY e SINNOTT, 2008; Adaptado de CHADWICK e BRIDGWATER, 1997).

A velocidade de operação de um granulador é definida empiricamente como um percentual de sua velocidade crítica. A velocidade crítica é a velocidade teórica onde as forças centrífugas e as forças gravitacionais se igualam (PERRY, et al., 1997), ou seja, é a velocidade em que o produto adere à face do granulador, não havendo queda (cascadeamento) das partículas. A Figura 2.23 e Equações 2.29 a 2.34 apresentam a dedução da velocidade crítica (n_c) para um tambor rotatório:

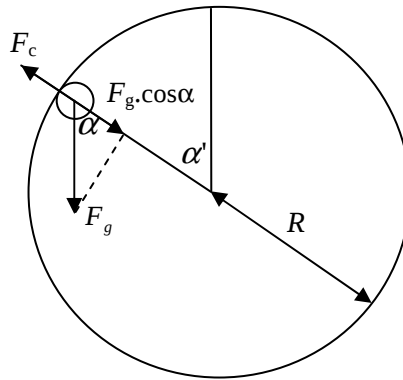


Figura 2.23 - Perfil de um tambor rotatório.

A força centrífuga (F_c) é dada por:

$$F_c = \frac{mv^2}{R} \quad (2.29)$$

A partícula fica aderida à parede enquanto a força centrífuga (F_c) for maior ou igual a projeção da força gravitacional (F_g) no eixo perpendicular à tangente do movimento do tambor rotatório. Portanto, tem-se:

$$F_c = \frac{mv^2}{R} \geq F_g \cdot \cos \alpha' = m \cdot g \cdot \cos \alpha' \quad (2.30)$$

Substituindo v por $(2 \cdot \pi \cdot R \cdot n)$ na Equação 2.30, e isolando n tem-se:

$$n \geq \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g \cos \alpha'}{R}} \quad (2.31)$$

Quando a partícula está no topo do tambor rotatório ($\alpha' = 0$, ou seja, $\cos \alpha' = 1$), a projeção da força gravitacional é a própria força gravitacional. A velocidade do tambor rotatório em que a força centrífuga (F_c) iguala-se a força gravitacional (F_g) é então chamada de velocidade crítica (n_c), que pode ser calculada usando-se a Equação 2.32.

$$n_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{R}} \quad (2.32)$$

sendo que:

$$n_c = \frac{54,2}{\sqrt{R}} \quad , \text{ quando } R \text{ for dado em pés} \quad (2.33)$$

$$n_c = \frac{42,3}{\sqrt{2R}} \quad , \text{ quando } R \text{ for dado em metros} \quad (2.34)$$

Em granuladores tipo prato, uma vez que a base do granulador oferece apoio às partículas, a velocidade crítica (N_C) não será tão elementar como para granuladores rotatórios. Em CHADWICK & BRIDWATER (1997) são apresentadas várias equações empíricas para a velocidade crítica em granuladores tipo prato,

PEITSCH (1966) determinou a velocidade crítica do granulador tipo prato (N_C) conforme a Equação 2.35:

$$N_C = 42,3 \sqrt{\frac{\sin \theta}{D}} \quad (2.35)$$

onde D é o diâmetro em metros do prato do granulador [L^1] e θ é o ângulo de inclinação do prato do granulador [-].

KLATT (1958) demonstra uma Equação que não leva em conta o ângulo de inclinação do granulador:

$$N_c = \frac{22,5}{\sqrt{D}} \quad (2.36)$$

Já MACAVEI (1965) deriva uma expressão mais complicada para a velocidade de rotação (Equação 2.37), em que incorpora o atrito de rolamento de uma partícula contra a base do prato e as forças inerciais do material.

$$N_c = 16,75 \cdot \left[(V_0 - V_1) \cdot \left(\frac{k}{R^3} \right)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.37)$$

sendo k uma função do ângulo de inclinação do prato, V_0 e V_1 parâmetros adimensionais dados, respectivamente, por:

$$k = \sin \theta - \left(\frac{2\pi\theta}{360^\circ} \right) \cos \theta \quad (2.38)$$

$$V_0 = \left[(2 + 3^{1/2}) \cdot R \cdot g \cdot \sin \theta \right]^{1/2} \left(\frac{\sqrt{R \cdot g}}{R^{3/2}} \right)^{1/4} \quad (2.39)$$

$$V_1 = \left[(1/3^{1/2}) \cdot R \cdot g \cdot \sin \theta \right]^{1/2} \left(\frac{g}{R} \right)^{1/4} \quad (2.40)$$

em que R é o raio do prato do granulador em metros [L^1] e g a aceleração gravitacional em metros por segundo ao quadrado [$L \cdot T^{-2}$].

YOUNG & MCCAMY (1967) definem como velocidade crítica em granuladores tipo prato a Equação 2.41.

$$N_c = 42,3 \frac{(1 - \cos \theta)}{\sqrt{D}} \quad (2.41)$$

PAPADAKIS & BOMBLED (1961) acrescentam na equação de velocidade crítica de granuladores tipo prato o ângulo de repouso (ϕ) do material a ser granulado, conforme apresenta a Equação 2.42.

$$N_c = 42,3 \sqrt{\frac{\sin \theta - \sin \phi}{D}} \quad (2.42)$$

BAZILEVICH (1960) define a Equação 2.43 como sendo a velocidade crítica em granuladores tipo prato:

$$N_c = 42,3 \sqrt{\frac{\sin \theta - \tan \phi \cos \theta}{D}} \quad (2.43)$$

A velocidade de operação de granuladores tipo tambor rotatório usualmente é de 36% a 43% da velocidade crítica (SINDEN, 2010). Para granuladores tipo prato a velocidade é de 40 a 90% da velocidade crítica (CHADWICK & BRIDWATER, 1997).

Na granulação física, como a eficiência de granulação é definida pela solubilidade do fertilizante, naturalmente os parâmetros de controle da granulação serão aqueles que interferem na solubilidade do fertilizante. Eles são:

- Temperatura (influenciada pela temperatura dos insumos e da carga circulante, calor das reações ocorrentes na granulação, adição de vapor e/ou água);
- Umidade (influenciada pelo controle da fase líquida: vapor, água e/ou umidade das matérias primas e da carga circulante);
- Composição das matérias-primas (influenciada pelas matérias primas e por reações ocorrentes na granulação).

Como a composição das matérias-primas utilizadas em fertilizantes (ex.: superfosfatos) são bastante complexas, a etapa de granulação se torna um processo muito complicado. Praticamente todas as explicações e investigações sobre as teorias e mecanismos de granulação são fundamentadas em modelos que descrevem processos em que não existem problemas com sais solúveis, reações químicas ou variações de fase líquida (SINDEN, 2010). Por exemplo, os experimentos encontrados em literatura sobre granulação são em grande parte realizados com partículas indeformáveis e insolúveis de vidro, ou areia; e com a utilização de soluções ligantes com propriedades bem definidas, condições estas que não ocorrem efetivamente na granulação de fertilizantes.

Não sendo possível uma modelagem teórica detalhada para a granulação de fertilizantes fosfáticos, durante vários anos empresas publicam teorias práticas para o assunto (SINDEN, 2010). As mais conhecidas são:

- a. TVA (atual NFEDC) e UKF: VAN DER LEEK (1976).
- b. Incro S/A (antiga Cros S/A) e ICI: BLAND (1970) e HUNTER & HAWKSLEY, 1977).
- c. Fisons (atual Hydro Agri,): NORISK HYDRO LICENSING (1989) e JANIOWSKI (1971).

Outras publicações sobre o tema também apresentam contribuições significativas para o assunto. Algumas delas são: BENES (1983), BENES e HEMM (1985), BENES (1992), GLASER et. al (2008); BALLIU e CAMERON (2007), WALKER et. al (2000), ADETAYO e ENNIS (1999), ADETAYO et. al (1994) e DEGRÈVE et.al (2006).

Um dos parâmetros para se identificar o grau de crescimento dos grãos é o fator de granulação (α_{50}), que é obtido pela Equação 2.44.

$$\alpha_{50} = \frac{D_{50 \text{ saída}}}{D_{50 \text{ alimentação}}} \quad (2.44)$$

Com α_{50} é possível identificar o quanto, em média, as partículas aumentam de tamanho. Contribui ainda em inferir sobre o surgimento de grãos maiores e o desaparecimento de grãos menores. Com isso é possível verificar a variação da eficiência de granulação em função de variáveis de interesse que puderem ser fixadas. A Figura 2.24 ilustra o conceito descrito.

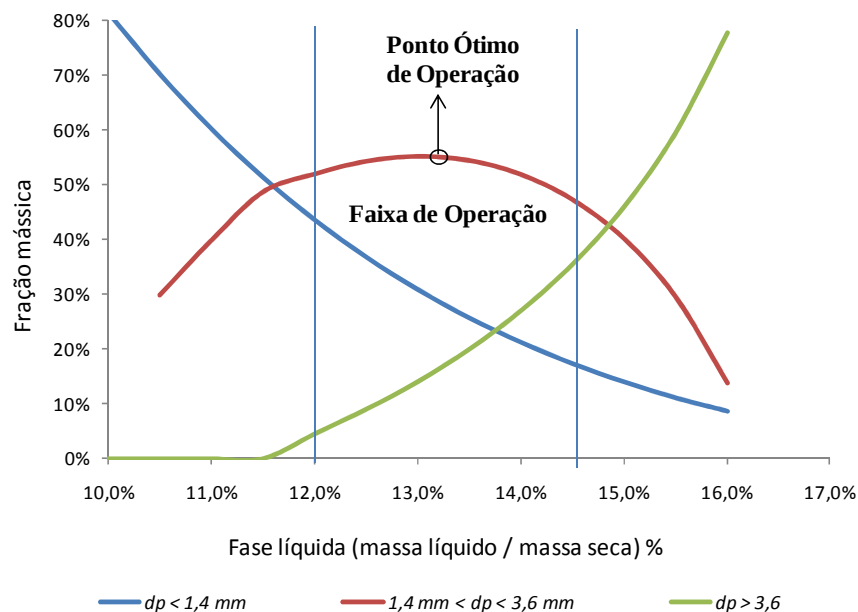


Figura 2.24 - Curvas de determinação da eficiência de granulação (Adaptado de SINDEN, 2010).

Os parâmetros de controle do processo de granulação são normalmente sustentados por testes de bancada, resultados analíticos de processo e conceitos elementares de solubilidade. Alguns parâmetros de controle importantes para o processo produtivo de uma granulação física são:

Verificação da temperatura de granulação: varia em torno de 70 a 90°C. Está diretamente relacionada à solubilidade dos insumos de granulação.

Controle de pH: depende do produto em granulação. Em fertilizantes amoniados, o pH varia entre 4 e 5,5. O valor de pH está diretamente relacionado à solubilidade dos insumos da granulação.

Composição das matérias-primas: mais aplicável à granulação química. Na granulação física trata-se de uma informação de extrema complexidade. Está diretamente relacionada à solubilidade dos insumos de granulação.

Acompanhamento da granulometria na granulação: depende do produto em granulação. Na granulação física varia entre 35 e 50% de grânulos entre 2 e 4 mm. Está diretamente relacionada com a eficiência de granulação.

Acompanhamento da granulometria das matérias primas alimentadas (inclusive carga circulante): depende do produto em granulação. Com a granulometria na granulação é possível calcular o fator de granulação α_{50} (Equação 2.44). Este parâmetro está diretamente relacionado com a eficiência de granulação.

Em operações de granulação de fosfatos, além dos controles acima apresentados, é indispensável ao processo industrial o controle qualitativo visual. Um operador de granulação tem como pré-requisito fundamental a experiência em granulação. Sem ela, com certeza, nenhum resultado é alcançado.

2.5 O Efeito das Impurezas

Conforme apresentado em itens anteriores, tratando-se da cadeia de processamento do fosfato, a complexidade da composição química e mineralógica reflete em todas as etapas produtivas consequentes.

No processamento químico há várias referências sobre a influência de impurezas no ácido fosfórico, e poucas sobre o efeito destes nas etapas de acidulação e granulação. Os itens 2.5.1 a 2.5.3 apresentam algumas inferências sobre o assunto.

2.5.1 Efeito de Impurezas no Ácido Fosfórico

Fontes: (BECKER, 1989), (HALASEH, 2008), (SILVA, 1994), (ROCHA, 1991), (THEYS, 2003), (ROBINSON, et al., 1986), (MCCLELLAN, et al., 1982).

O concentrado fosfático contém muitas impurezas, o que acarreta reações paralelas dos ácidos sulfúrico e fosfórico com estas impurezas. São estas reações que interferem e modificam o processamento do ácido fosfórico.

Os metais do grupo de transição são representados, para simplificar, na forma de óxidos (ex.: Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO). Na prática, eles poderiam ser óxidos, hidróxidos, silicatos e/ou outros compostos.

Os artigos encontrados em literatura referentes a influência das impurezas Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO na produção de ácido são bastante regulares quanto à tendências, no entanto, as vezes, podem ser até contraditórias quando refere-se a processos específicos, ou seja, especificações consideradas “boas” para uma unidade industrial, pode ser indesejável para outra.

BECKER (1989) e GOVINDARAJAN (1981) mencionam que, em geral, as especificações dos concentrados fosfáticos utilizados na produção de ácido fosfórico devem atender as seguintes Equações:

$$1,18(P_2O_5\%) + 1,27(CO_2\%) + 1,47(F_2\%) < (CaO\%) \quad (2.45)$$

$$\frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{P_2O_5} < 0,17 \quad (2.46)$$

$$0,08 \leq R_2O_3/P_2O_5 \leq 0,2 \quad (2.47)$$

BECKER (1989) apresenta para a Equação 2.47 os limites de 0,08 a 0,2 sendo $R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$. LEYSHON (2000) apresenta como 0,6% o limite de MgO. Já MOLDOVAN (1963) e POZIN (1974) mencionam para a Equação 2.47 e para a relação MgO/P_2O_5 que os valores devem estar entre 0,1-0,12 e 0,06-0,07 respectivamente.

Especialistas como a *JSA Consultoria* (John Sinden) e *Jacob Process Engineer* utilizam o termo *MER* (Equação 2.48), de *Minor Element Ratio*, que contempla a presença do MgO como parâmetro de controle em unidades de ácido fosfórico.

$$MER = \frac{[\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%MgO]}{\%P_2O_5} \quad (2.48)$$

Na etapa de filtração, em (THEYS, 2003), é possível encontrar várias referências a respeito da influência da sílica, do alumínio e do flúor na formação dos cristais de fosfogesso. A expressão *FCR*, *Fluorine Complexing Ratio* (Equação 2.49), por exemplo, é citada como um importante parâmetro para filtração.

$$FCR = \frac{\frac{\%F}{19}}{\frac{\%Al_2O_3}{17} + \frac{\%SiO_2}{15}} \quad (2.49)$$

Foi observado no intervalo de *FCR* entre 1,278 e 0,42 que, à medida que esta razão diminui, a filtrabilidade do fosfogesso aumenta, o teor de P_2O_5 no ácido fosfórico aumenta, e os efeitos de corrosão diminuem. No entanto, para *FCR* inferior a 0,42, a filtrabilidade do fosfogesso passa então a diminuir, devido à presença de sais de sílica não dissolvidos na reação de ácido fosfórico.

A reação do alumínio com o flúor melhora a filtração do fosfogesso devido à formação de sais AlF_5^{-2} , que são incorporados aos cristais de fosfogesso, redefinindo seu habito cristalino. Segundo BECKER (1989), esta melhora na filtração reduz quando os teores de Al_2O_3 no concentrado fosfático são superiores a 1,4%, devido maior intensidade dos efeitos de aumento de viscosidade no ácido fosfórico.

Em THEYS (2003) há também citações sobre o magnésio que, assim como o alumínio, melhora a filtração do fosfogesso quando combinado com o flúor. A melhor filtração, no entanto, é reduzida para teores de MgO no concentrado fosfático acima de 2-3%, devido os efeitos de aumento de viscosidade no ácido fosfórico com excessos de MgO.

De modo geral, o aumento excessivo das impurezas Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO levam ao aumento de viscosidade do ácido fosfórico, dificultando a taxa de crescimento dos cristais de fosfogesso e, conseqüentemente, reduzindo sua filtrabilidade. Em quantidades ótimas, que dependerá da composição de cada concentrado fosfático, estas impurezas apresentam efeito indutor positivo sobre a cristalização, favorecendo assim a filtrabilidade (ROCHA, 1991).

Na etapa de reação ocorre a solubilização de parte destas impurezas em sais complexos com características individuais em suas composições. A Tabela 2.4 apresenta alguns possíveis sais formados nesta etapa.

Tabela 2.4 - Formação de sais no processo produtivo de ácido fosfórico.

<i>Sais de Ferro</i>	<i>Sais de Alumínio</i>	<i>Sais de Magnésio</i>
$\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_4\text{SO}_4(\text{AlF}_6)(\text{SiF}_6)(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiF}_6 \cdot \text{CaAlF}_6(\text{TR}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_3(\text{TR})\text{SO}_4\text{F}_{13} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	-
-	$\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	-
-	$\text{CaAl}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
-	$\text{Na}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x}(\text{F},\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
-	$\text{AlF}_6\text{MgNa} \cdot (6\text{H}_2\text{O})$	
-	$\text{MgAl}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
-	$\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

Na etapa de concentração, conforme mencionado no Item 2.3.1.3, ocorre a pós-precipitação de parte destes sais formados na reação. Alguns deles possuem fosfato em sua composição, promovendo assim perdas de fosfato solúvel.

Os efeitos das impurezas nas diversas etapas de processamento do ácido fosfórico (reação, filtração e concentração) estarão diretamente relacionados com a combinação dos sais formados durante o processo de solubilização, que por sua vez dependerá das características do processo e da composição mineralógica do concentrado fosfático.

2.5.2 Efeito de Impurezas na Produção de Superfosfatos

Fontes: (CEKINSKI, et al., 1993), (SILVA, 1994), (MCCLELLAN & LEHR, 1982).

SILVA (1994) relata em seu trabalho que o efeito dos contaminantes nas características e propriedades dos superfosfatos reflete-se sobre os índices de solubilidade e disponibilidade do fertilizante fosfato, na tixotropia e pegajosidade dos produtos, higroscopia, corrosividade, consistência, pulverulência, empedramento, dentre outros aspectos.

A maior parte dos problemas encontrados na produção de superfosfatos é resultado de impurezas como ferro e alumínio associados com a apatita. Estas impurezas podem influenciar a taxa e a conversão da apatita e, com isso, a concentração de fosfato na forma insolúvel em água. A presença de componentes fosfatados com os elementos ferro e alumínio em fertilizantes podem ser confirmados usando a metodologia de difração de raios-X (XRD) como foi feito, por exemplo, por WHITE (1971). Uma lista destes compostos pode, por exemplo, ser encontrado em (LEHR, et al., 1976).

O estudo de CEKINSKI, et al. (1993) mostra que na superfície da apatita, durante a decomposição do concentrado fosfático pelo ácido sulfúrico, encontra-se compostos de Al-Fe-Si e $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-yH}_3\text{PO}_4\text{-xH}_2\text{O}$. Estes produtos impedem o contato entre a solução ácida e a apatita, e forma compostos de P_2O_5 insolúvel em água. Devido os testes terem sido feitos simulando um sistema SSP, a formação da fase gel cobrindo a superfície da apatita pode ser a mesma em um processo de ácido fosfórico, onde o fenômeno de impedimento é um importante fator que reduz a eficiência da reação global.

Em geral a presença das impurezas Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO promovem reduções nas conversões dos superfosfatos. Segundo MCCLELLAN & LEHR (1982), em menor intensidade para o MgO , porém relata sobre experiências de alta pegajosidade no superfosfato com aumento deste.

A combinação da composição dos sais formados na reação dos concentrados fosfáticos com o ácido sulfúrico, ou com o ácido fosfórico (neste acrescenta-se as contribuições dos sais e íons dissolvidos também no ácido), determinam as principais características dos superfosfatos.

A redução nas conversões dos superfosfatos, com consequente aumento de acidez residual, promovem características particulares e indesejáveis ao produto (ex.: aumento da pegajosidade, tixotropia, higroscopicidade, corrosividade, etc.); e normalmente são tão piores

quanto maior a concentração de impurezas, combinado certamente com o anseio por altas conversões.

A Tabela 2.5 apresenta os principais sais formados nas reações de superfosfatos.

Tabela 2.5 - Formação de sais no processo produtivo de superfosfatos.

<i>Sais de Ferro</i>	<i>Sais de Alumínio</i>	<i>Sais de Magnésio</i>
$\text{H}_3\text{FeP}_2\text{O}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_3(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaAl}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{CaFeH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_3(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-
-	$\text{MgAl}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
-	$\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

Note que alguns deles são semelhantes aos sais formados na produção de ácido fosfórico. Isto porque as reações ocorrem basicamente com os mesmos reagentes.

2.5.3 Efeito de Impurezas na Produção de Fertilizantes Granulados

Fontes: (MCCLELLAN & LEHR, 1982), (SILVA, 1994).

Nos processos de granulação, a influência das impurezas está diretamente relacionada com a solubilidade das matérias-primas (ácido fosfórico e/ou superfosfato).

As unidades com maior sensibilidade às impurezas são unidades com granulação química, que tem como variável significativa o ácido fosfórico, sendo outros insumos de alta pureza. São exemplos, granulações de MAP e DAP, em que as matérias-primas são essencialmente o ácido fosfórico, o qual está sujeita a influência de impurezas; e a outra amônia, que é praticamente isenta de impurezas. Em CAMPBELL, et al. (2006), por exemplo, é possível encontrar a reologia da solução e também propriedades das partículas dos fertilizantes fosfáticos amoniados MAP e DAP.

Na granulação física, os mecanismos predominantes estão associados à solubilidade (quanto maior a solubilidade; maior a eficiência de granulação). Os fenômenos químicos normalmente são marginais e motivados unicamente à neutralização de acidez residual ou ao atendimento de especificações. A granulação física é continuamente controlada pela adição de

fase líquida, visando alcançar a melhor eficiência de granulação (Figura 2.24). Desta forma, como as variáveis de entrada possuem grande flexibilidade, é despercebido muitas vezes os efeitos das impurezas na eficiência de granulação (observações industriais).

Em ambas as granulações (física e química) verificam-se portanto uma maior resistência dos grânulos à medida que aumenta os teores de impurezas nas matérias primas (superfosfatos e/ou ácido fosfórico). Isto ocorre devido à maior resistência das pontes sólidas cristalinas (Item 2.4.1 iii) formadas pelos sais de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO . Com o mesmo fundamento, pode-se perceber uma maior intensidade de empedramento durante a estocagem dos produtos granulados.

Efeitos de diluição naturalmente são observados com o aumento dos teores de impurezas, no entanto, já são percebíveis nas etapas de solubilização. Demais efeitos na granulação estão mais relacionados às etapas de solubilização (ácido fosfórico ou superfosfatos) do que à etapa de granulação em si.

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e as metodologias utilizadas nos experimentos em bancada do processamento químico do concentrado fosfático até o TSPG. A influência dos contaminantes foi analisada através da variação das concentrações dos elementos ferro, alumínio e magnésio (determinados na forma de óxidos) nas diferentes etapas experimentais do trabalho. As premissas para a aplicação das metodologias foram reproduzir ao máximo os parâmetros típicos da aplicação industrial.

Para os experimentos de solubilização (ácido fosfórico e TSP) foram utilizados concentrados fosfáticos de origem ígnea, os quais são amplamente utilizados em aplicações industriais nacionais para a produção de fertilizantes. Para a variação da concentração dos contaminantes nos concentrados fosfáticos foram utilizados a magnetita (fonte de Fe_2O_3), o alumínio metálico (fonte de Al_2O_3) e o hidróxido de magnésio (fonte de MgO). As composições destes materiais estão inclusas nas descrições das metodologias.

3.1 Planejamento Experimental

Conforme apresentado nos Itens 2.3 e 2.4, a cadeia de processamento de fertilizantes é composta por etapas de solubilização do fosfato (ácido fosfórico, SSP, TSP) e etapas de granulação (SSPG, TSPG, MAP, DAP, outros). Os experimentos deste trabalho reproduziram a cadeia de processamento químico do TSPG, os quais foram divididos em cinco etapas:

- i) preparação dos concentrados fosfáticos “contaminados”;
- ii) produção de ácido fosfórico em bancada;
- iii) preparação das soluções de ácido fosfórico “contaminados” para as reações de TSP;
- iv) produção de TSP em bancada;
- v) produção de TSPG em bancada.

O planejamento experimental até a produção de ácido fosfórico (Itens i e ii) foi realizado com a variação das concentrações dos contaminantes em dois níveis (planejamento 2^k). O planejamento em dois níveis para esta etapa se mostrou mais adequado devido a grande influência das características mineralógicas do concentrado fosfático na produção de ácido fosfórico (Item 2.5), ou seja, focou-se nesta etapa em indicar tendências e direções para a pesquisa, o qual pôde ser aumentado em planejamentos compostos nos experimentos das etapas seguintes.

A partir da produção do ácido fosfórico, as etapas seguintes (Itens iii, iv e v) foram realizadas com a variação das concentrações dos contaminantes em cinco níveis (planejamento composto central ortogonal com quatro réplicas no centro). Nestas etapas, as respostas experimentais são normalmente mais dependentes dos íons presentes na solução de ácido fosfórico (menor dependência da mineralogia), onde superfícies de respostas provavelmente alcançam maior reprodutividade aos resultados industriais.

As Figuras 3.1a (etapas i e ii) e 3.1b (etapas iii, iv e v) ilustram como as etapas experimentais se interagem e os tipos de planejamentos experimentais utilizados em cada etapa. Os Itens 3.2 a 3.8 descrevem cada etapa experimental separadamente.

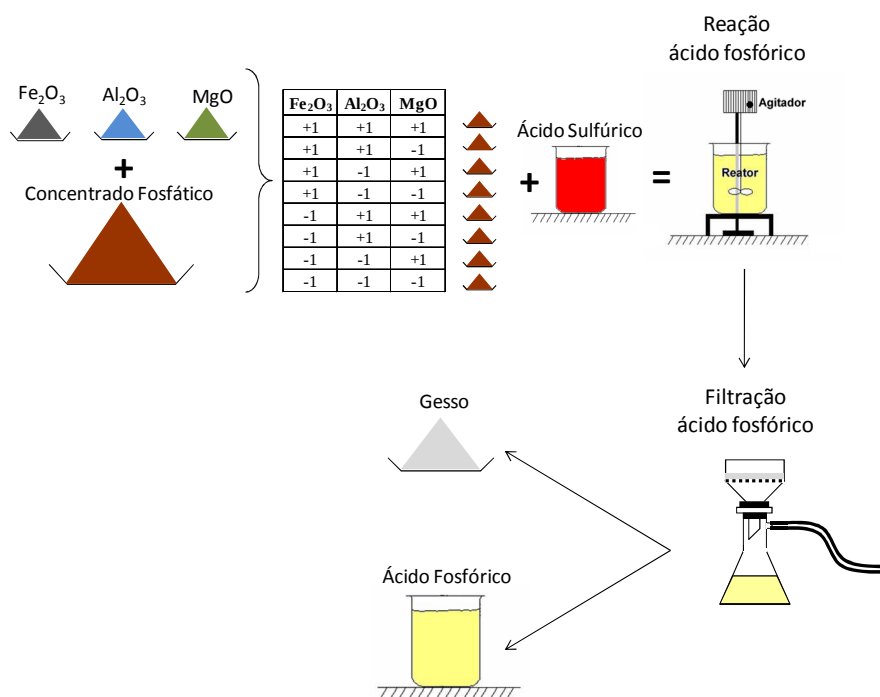


Figura 3.1a - Etapas experimentais para a produção de ácido fosfórico (etapas i e ii).

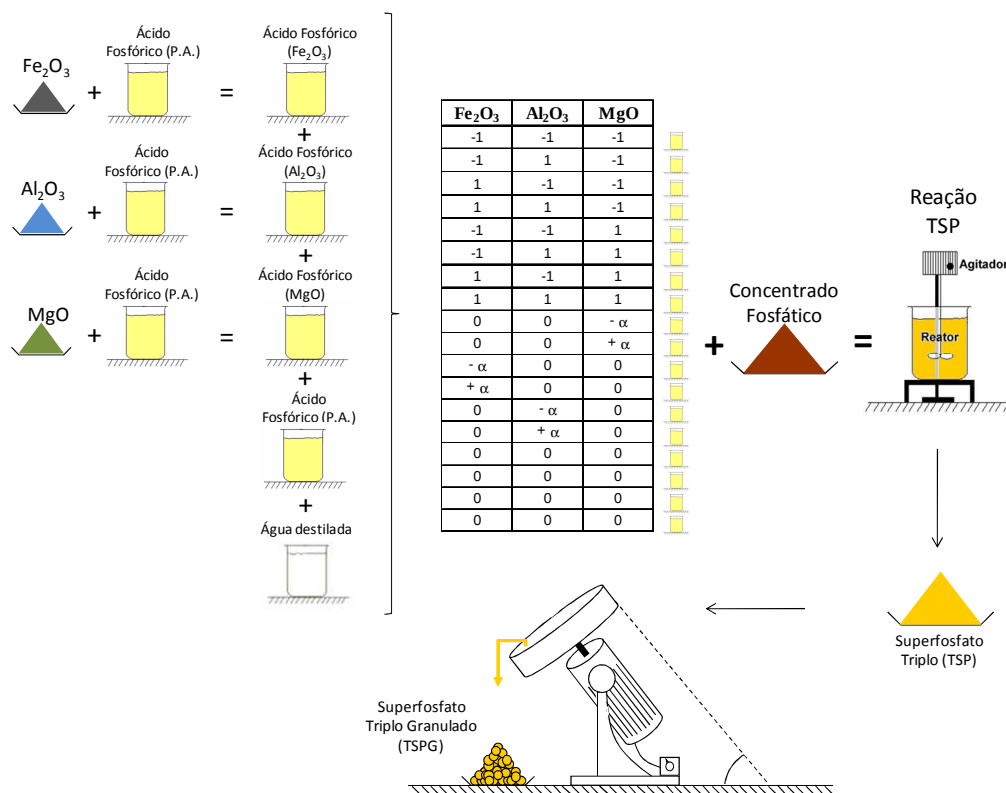


Figura 3.1b - Etapas experimentais para a produção de TSP e TSPG (etapas iii, iv e v).

3.2 Preparação dos Concentrados Fosfáticos (Etapa Experimental i)

A influência dos contaminantes na cadeia de processamento do fosfato não é exclusivamente química, e sim químico-mineralógica. A composição químico-mineral do concentrado fosfático determina o comportamento das reações de solubilização e, conseqüentemente, influencia em toda a cadeia de processamento.

Os experimentos de produção de ácido fosfórico em bancada consistiram em reações de solubilização de concentrados fosfáticos com diferentes concentrações dos contaminantes. Para isto, buscou-se primeiramente segregar os contaminantes ferro, alumínio e magnésio diretamente da fonte mineral fosfática. Testes de separação por flotação, classificação e campo magnético foram realizados em diversas configurações (industrial e bancada) com o objetivo de segregar os contaminantes minerais do fosfato, no entanto, somente o elemento ferro foi possível ser isolado (separação magnética). Para os contaminantes magnésio e alumínio foram utilizados respectivamente os elementos químicos hidróxido de magnésio (fornecedor: Magnesita Refratários S/A) e pó de alumínio metálico (fornecedor: Alcoa Alumínio S/A).

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam, respectivamente, as especificações químicas e granulométricas do concentrado fosfático e dos contaminantes segregados utilizados na composição dos concentrados fosfáticos para as reações de ácido fosfórico.

Tabela 3.1 - Concentrado fosfático utilizado nos experimentos de ácido fosfórico.

P₂O₅ (%)	CaO (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	MgO (%)	F (%)	SO₄ (%)	Granulometria		
								> 200#	> 325#	< 325#
37,54	48,74	0,59	2,43	1,67	0,54	2,58	0,07	52,8%	76,5%	23,5%

Tabela 3.2 - Contaminantes utilizados na composição dos planejamentos experimentais.

	Fe₂O₃ (%)	MgO (%)	Al₂O₃ (%)	Granulometria		
				> 200#	> 325#	< 325#
Magnetita	83,39	0,43	0,33	11,0%	59,9%	40,1%
Hidróxido de magnésio	-	62,87	-	98,5%	99,6%	0,4%
Pó de alumínio metálico	-	-	98,13	63,4%	87,1%	12,9%

Com as caracterizações apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, quantidades definidas de contaminantes foram misturadas e homogeneizadas com o concentrado fosfático. O inerte sulfato de cálcio (fosfogesso) foi utilizado para manter as concentrações finais de P₂O₅ idênticas (35,00%). A Tabela 3.3 apresenta a composição química final (planejamento experimental 2^k) dos concentrados fosfáticos estabelecidos para os ensaios experimentais do ácido fosfórico.

Tabela 3.3 - Composição química final dos concentrados fosfáticos (35% P₂O₅) utilizados nos experimentos de produção de ácido fosfórico.

Experimento	Fe₂O₃	Al₂O₃	MgO
A	4,15% (+1)	2,76% (+1)	1,92% (+1)
B	4,15% (+1)	2,76% (+1)	0,50% (-1)
C	4,15% (+1)	0,55% (-1)	1,92% (+1)
D	4,15% (+1)	0,55% (-1)	0,50% (-1)
E	2,27% (-1)	2,76% (+1)	1,92% (+1)
F	2,27% (-1)	2,76% (+1)	0,50% (-1)
G	2,27% (-1)	0,55% (-1)	1,92% (+1)
H	2,27% (-1)	0,55% (-1)	0,50% (-1)

3.3 Produção do Ácido Fosfórico em Bancada (Etapa Experimental ii)

A produção de ácido fosfórico é realizada industrialmente de forma contínua (reatores CSTR). A prática de utilizar unidade piloto para identificação de parâmetros de projetos (novas unidades produtivas) é comum. No entanto, unidades pilotos confiáveis normalmente são relativamente caras e requerem operação contínua para uma boa descrição do processo. Requerem ainda pessoal especializado para acompanhamento dos experimentos e para o controle da operação.

Para a obtenção do ácido fosfórico em bancada foi desenvolvida uma metodologia indicativa (planejamento experimental 2^k) de reação com cristalização induzida, em que premissas do desenvolvimento foram a simulação de parâmetros típicos industriais e o atendimento da necessidade industrial de se alcançar respostas rápidas e indicativas para este tipo de processo produtivo. A metodologia baseou-se em alcançar em bancada (laboratório) os principais parâmetros de controle de uma unidade industrial produtora de ácido fosfórico (processo dihidrado), que são:

- controle do teor de sólidos no meio reacional ($\approx 35\%$);
- controle do teor de P_2O_5 na solução de ácido fosfórico ($\approx 29\%$);
- controle de temperatura do meio reacional ($\approx 78^\circ\text{C}$);
- controle de sulfato livre no meio reacional ($\approx 2,5\%$);
- tempo de residência do meio reacional ($\approx 6\text{ h}$);
- homogeneidade do meio reacional (CSTR).

Para a realização dos experimentos utilizou-se o aparato experimental apresentado na Figura 3.2. Os equipamentos foram dispostos em uma capela para coleta dos gases provenientes da reação. Na bancada da capela colocou-se a balança. Sobre a balança colocou-se um isopor para evitar aquecimento na balança, e sobre o isopor o aquecedor. Tarou-se a balança e então na etapa seguinte colocou-se o béquer no qual foram realizadas as reações.

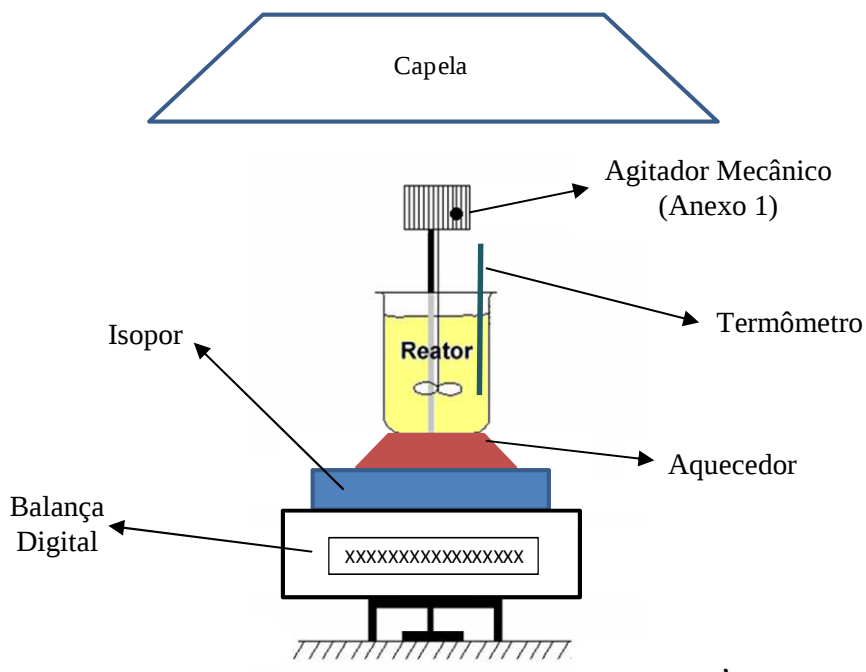


Figura 3.2 - Esquema da produção de ácido fosfórico em bancada.

Para atendimento dos parâmetros de controle estabelecidos na metodologia, os reagentes foram dosados em uma mistura ambiente antecipadamente preparada (Tabela 3.4). A reação a seguir apresenta os cálculos estequiométricos de composição das massas da mistura ambiente (Tabela 3.4) e dos reagentes (Tabela 3.5):

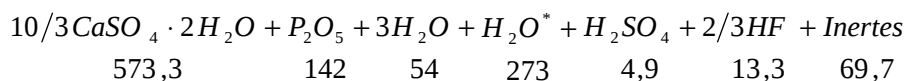
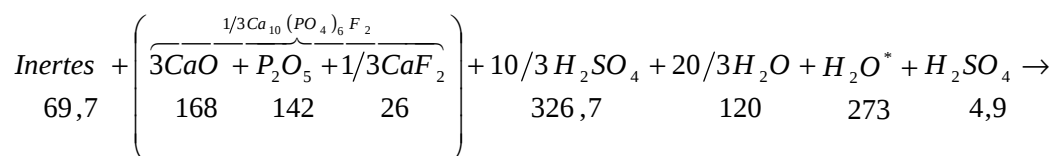


Tabela 3.4 - Massa da mistura ambiente onde ocorreram as reações de ácido fosfórico.

Massa de ácido fosfórico P.A. a 60,17% de P_2O_5 :	116,3 g
Massa de ácido sulfúrico a 98%:	2,5 g
Massa de água destilada:	122,6 g
Massa de fosfogesso dihidrato seco:	36,2 g
Massa total controlada na mistura ambiente:	277,6 g

Tabela 3.5 - Massa dos reagentes para as reações de ácido fosfórico.

Massa de concentrado fosfático a 35% de P_2O_5 (Tabela 3.3):	100,0 g
Massa de ácido sulfúrico a 98%:	83,4 g
Massa de água destilada (adicionada ao ácido sulfúrico a 98%):	95,2 g
Massa total do reagentes:	278,6 g

3.3.1 Composição da Mistura Ambiente de Reação

Para composição da mistura ambiente foram medidas as massas indicadas na Tabela 3.4. Gesso industrial dihidrato (fosfogesso), previamente seco a 65°C por 24 horas, foi utilizado como sementes para a cristalização do fosfogesso, ou seja, a formação dos novos cristais fosfogesso nas reações do ácido fosfórico é induzida pela presença destas sementes no ambiente de reação (cristalização induzida).

No reator misturaram-se os componentes da mistura ambiente. Adicionou-se primeiramente o fosfogesso, depois a água, o ácido sulfúrico e, finalmente, o ácido fosfórico P.A. no reator. Foi constatada a homogeneidade da mistura com uma rotação de 400 rpm (velocidade periférica = 1,15 m/s) no agitador

Antes da dosagem dos reagentes foram estabelecidos os controles de temperatura em 77°C (aquecedor) e da massa da mistura ambiente em 277,6 g (dosagem de água destilada), conforme Tabela 3.4.

3.3.2 Reação do Ácido Fosfórico

Pesou-se em béqueres distintos o concentrado fosfático seco, o ácido sulfúrico a 98% e a água, conforme massas indicadas na Tabela 3.5. Misturou-se, primeiramente, o ácido sulfúrico na água.

Na mistura ambiente (Item 3.3.1) homogeneizada (temperatura e massa controladas), adicionou-se o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico diluído gradualmente. Atentou-se nesta etapa para o controle da temperatura por meio do aquecedor, de modo que não ultrapassasse 78 °C (a dosagem demorou aproximadamente 30 min). Foi necessário no momento da reação um aumento gradual da rotação do agitador para aproximadamente 600 rpm (velocidade periférica = 1,73 m/s) para manter a homogeneização da mistura em reação.

A massa da reação foi controlada após a adição dos reagentes. Esta massa (556,2 g) foi a soma da massa da mistura ambiente (Tabela 3.4) mais a massa dos reagentes (Tabela 3.5). Quando a massa diminuía, devido à liberação de gases, adicionava-se água destilada.

Não foi possível realizar o controle dos teores de sulfato livre (Item 3.3) durante a reação devido as retiradas de massas para amostragens interferirem na reação. O tempo de cada reação foi de 6 horas. Em seguida, passou-se para a etapa de filtração.

3.3.3 Separação do Ácido Fosfórico e Fosfogesso (Filtração)

Na etapa de separação da solução de ácido fosfórico do fosfogesso, devido a necessidade de obtenção de um ácido fosfórico límpido (isento de sólidos), foi utilizado o processo de filtração com filtro de papel faixa branca (6,5 μm). Os testes para identificação dos parâmetros de filtrabilidade foram realizados em outra etapa (Item 3.3.4).

Para os experimentos de separação da solução de ácido fosfórico do fosfogesso utilizou-se o aparato experimental apresentado na Figura 3.3. A solução de ácido fosfórico e o fosfogesso, formados na etapa de reação, foram separados por filtração a vácuo (≈ 430 mmHg).

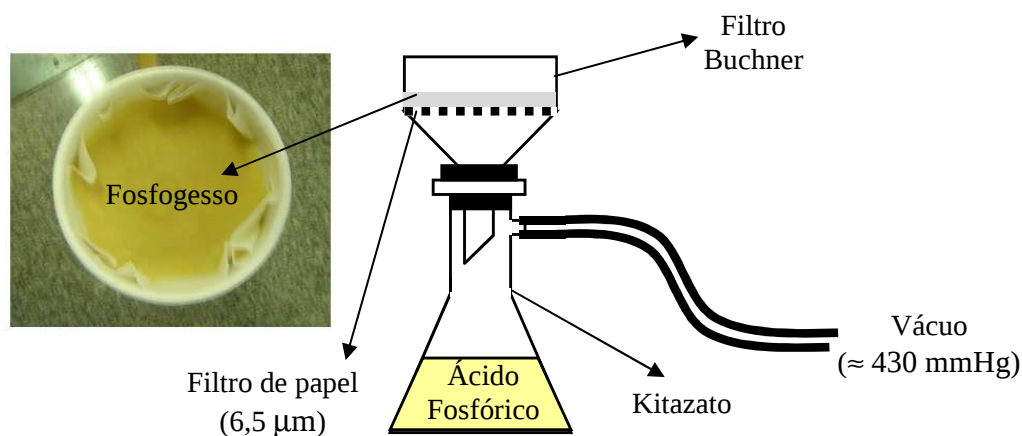


Figura 3.3 - Esquema de filtração de ácido fosfórico em bancada.

A primeira solução de ácido fosfórico (primeiro filtrado) foi recolhida e disposta em frascos para análises posteriores. Após a primeira filtragem, despejou-se aproximadamente 500 ml de água destilada a 60°C sobre o fosfogesso no filtro. A solução proveniente dessa

lavagem do fosfogesso (segundo filtrado) foi também recolhida e disposta em frascos para análises posteriores.

Retirou-se do fosfogesso retido no filtro duas amostras (≈ 20 g cada) para análises posteriores. O restante do fosfogesso foi seco a 65°C por 24 horas para testes de filtrabilidade.

3.3.4 Testes de Filtrabilidade do Fosfogesso

Para realização dos testes de filtrabilidade utilizou-se um filtro de aço inoxidável, especificamente projetado para utilizar o meio filtrante industrial e simular a espessura industrial da torta de fosfogesso (≈ 6 cm). Em um béquer agitado, preparou-se uma mistura de água e fosfogesso com 35% p/p de sólidos. A mistura foi então filtrada sob vácuo na faixa de 410 à 460 mmHg (ΔP) em equipamentos dispostos conforme ilustra a Figura 3.4.

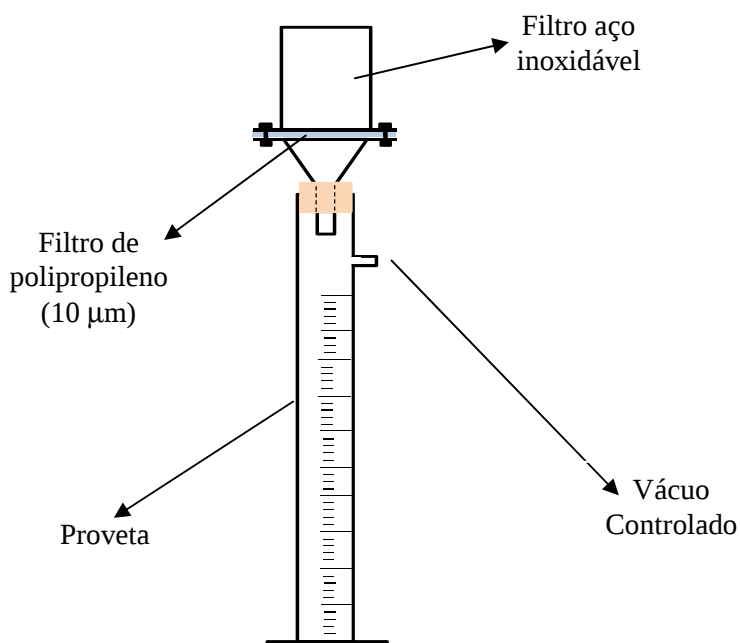


Figura 3.4 - Esquema dos testes de filtrabilidade do fosfogesso.

A cada 5 segundos de filtração foram anotados o tempo e o volume filtrado. As informações de volume e tempo foram tratadas estatisticamente (Equação 2.14) e então foram determinados os parâmetros de filtração (Tabela A1.2).

Para identificação do tempo de indução (inferência sobre a nucleação dos cristais), utilizou-se um turbidímetro da marca Hach modelo 2100P. Com o segundo filtrado, após resfriamento, filtrou-se a solução novamente a vácuo, agora com filtro de papel faixa branca (6 μm). Após a filtração, analisou-se o teor de P_2O_5 da solução filtrada. Concentrou-se por evaporação a solução até atingir o teor de 30% de P_2O_5 . Após resfriamento, a solução concentrada foi novamente filtrada a vácuo em filtro de papel faixa branca (6 μm).

A solução de ácido fosfórico filtrada a 30% de P_2O_5 (temperatura ambiente) foi pesada e homogeneizada com auxílio de um agitador magnético. Uma massa de concentrado fosfático equivalente à 0,1% da massa da solução de ácido fosfórico filtrado foi pesada e adicionada à solução de ácido fosfórico em agitação. Com o turbidímetro mediu-se a turbidez da solução de ácido fosfórico antes e após a adição do concentrado fosfático e, então, a cada minuto seguinte (ou intervalo menor se necessário).

Com as informações de turbidez (NTU) e do tempo (min) encontrou-se o tempo de indução. A Figura 3.5 ilustra o comportamento típico do experimento e a identificação do tempo de indução.

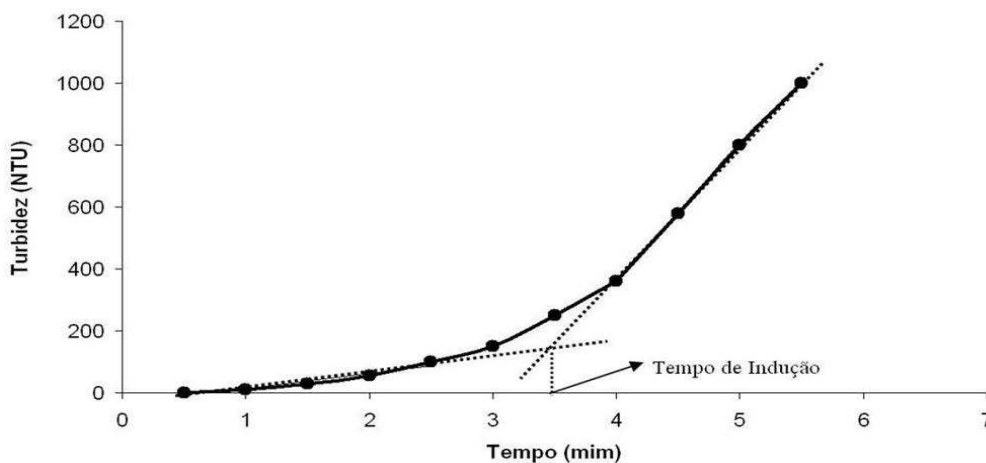


Figura 3.5 - Ilustração da identificação do tempo de indução (MAHMOUD, et. al., 2004).

A utilização do segundo filtrado para a determinação dos tempos de indução das soluções de ácido fosfórico foi motivada unicamente pela otimização do material obtido nos experimentos, uma vez que são provenientes das mesmas reações de ácido fosfórico.

3.4 Análises Realizadas na Etapa do Ácido Fosfórico

Da metodologia de produção do ácido fosfórico em bancada (Item 3.3) foram então realizadas uma série de análises físico-químicas para os produtos (e/ou subprodutos) obtidos. Para a maioria destas análises foram utilizadas metodologias analíticas regulamentadas (MAPA ou ABNT) e, portanto, amplamente confiáveis e utilizadas pelo seguimento de fertilizantes.

As metodologias analíticas utilizadas para se alcançar os resultados obtidos na etapa de solubilização de concentrado fosfático em ácido fosfórico são:

i) Solução de ácido fosfórico (primeiro filtrado):

- % P_2O_5 total nas soluções de ácido fosfórico: esta análise química baseia-se na norma ABNT MB 1995. Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas das soluções de ácido fosfórico foram submetidas em soluções de ácido clorídrico para solubilização total do P_2O_5 das amostras e, em seguida, são reagidas com ácido nítrico (oxidação da matéria orgânica) e com reagente Quimociac para precipitação do fosfomolibdato de quinolina $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 12MoO_3]$. Com as medidas das massas secas dos precipitados é possível identificar os teores de P_2O_5 total das soluções de ácido fosfórico (Anexo 02);

- % SO_4^{-2} livre nas soluções de ácido fosfórico: esta análise química baseia-se na norma ABNT MB 2095. Tratou-se de análises de titulação de alíquotas das soluções de ácido fosfórico diluídas, com uma solução de cloreto de bário a 0,3N. O indicador de viragem utilizado nas titulações foi o Sulfonazo III (Anexo 02);

- Densidade das soluções de ácido fosfórico: as análises de densidade das soluções de ácido fosfórico foram realizadas por meio de medidas de volume em balão volumétrico e de massa em balança analítica (precisão: 10^{-4} g);

- % de sólidos nas soluções de ácido fosfórico: esta análise baseia-se na norma ABNT MB 2093. Foram obtidas com as medidas das massas de sólidos seco (precisão: 10^{-4} g) retidas em um filtro após o processo de filtração de alíquotas das soluções de ácido fosfórico (massas conhecidas);

- % Fe_2O_3 , % Al_2O_3 e % MgO nas soluções de ácido fosfórico: estas análises químicas baseiam-se respectivamente nas normas ABNT MB 1996, ABNT MB 1967 e ABNT MB 1997. Os teores dos contaminantes Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO presentes nas soluções de ácido fosfórico foram determinados pelo método de espectrometria de absorção atômica por chama. Utilizou-se para as análises o espectrômetro de absorção atômica *SpectrAA 50* da *Varian*. A Figura 3.6 mostra um esquema do princípio de funcionamento do equipamento.

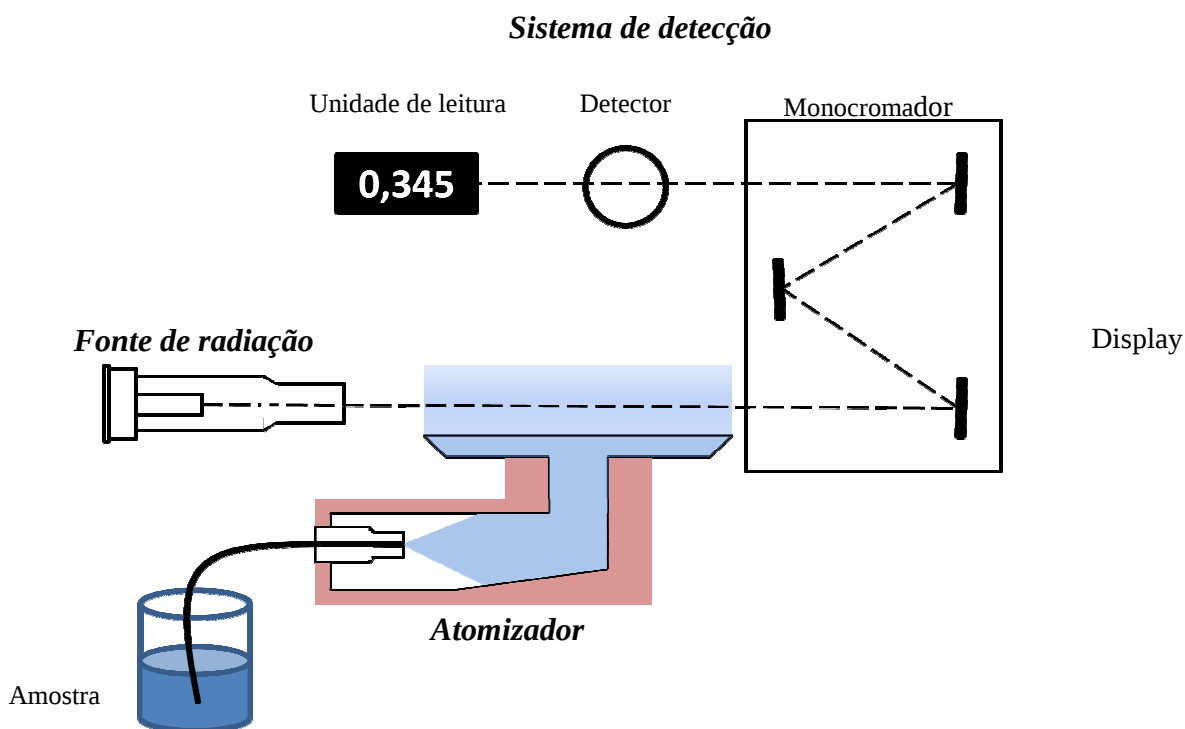


Figura 3.6 - Princípio de funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica.

Conforme apresentado na Figura 3.6, o equipamento é constituído de três elementos básicos de medição: uma *Fonte de radiação* que emite uma energia conhecida, que é então absorvida pelas amostras analisadas; um *Atomizador* que converte as amostras em aerossol, proporcionando sua vaporização em moléculas e dissociação destas em seus átomos constituintes; e um *Sistema de detecção* composto por um monocromador, que é responsável por isolar o comprimento de onda de interesse; um detector, que transforma o sinal recebido em sinal elétrico e uma unidade de leitura com o resultado de absorbância, que é a informação utilizada nos cálculos de identificação dos teores de contaminantes.

Para utilização do espectrômetro de absorção atômica foi necessário a preparação das amostras das soluções de ácido fosfórico a serem analisadas. Os parâmetros de leitura do

equipamento durante as análises para as soluções de ácido fosfórico foram conforme apresentado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Condições de operação do espectrômetro.

	Condições de Operação		
	Ferro	Alumínio	Magnésio
Corrente da Lâmpada	5 mA	10 mA	4 mA
Combustível	acetileno	Acetileno	acetileno
Oxidante	ar	óxido nitroso	ar
Comprimento de Onda	248,3	309,3	285,2
Largura da Fenda	0,2	0,5	0,5

Com as leituras do espectrômetro foram realizados os cálculos das concentrações de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO nas soluções de ácido fosfórico, conforme apresentado no Anexo 2.

- Viscosidade das soluções de ácido fosfórico: A análise de viscosidade em soluções de ácido fosfórico não é rotineira na indústria de fertilizantes. Existem diversos métodos experimentais para a determinação da viscosidade de líquidos Newtonianos. A escolha do viscosímetro relaciona-se com o tipo de fluido para o qual se quer determinar a viscosidade. O viscosímetro capilar é recomendado para aferir a viscosidade de fluidos newtonianos de baixa viscosidade.

Os viscosímetros de vidro *Cannon-Fenske* (Figura 3.7) são utilizados para líquidos newtonianos de viscosidade cinemática correspondida entre 0,4 e 20000 mm^2/s . Contêm um tubo capilar por onde se escoar o líquido o qual se deseja identificar a viscosidade.

O princípio de utilização do viscosímetro capilar baseia-se na Equação de Hagen-Poiseuille (Equação 3.1).

$$\mu = \frac{\pi \cdot \rho \cdot \phi^4 \cdot \Delta P}{128 \cdot L \cdot \dot{m}} \quad (3.1)$$

sendo que a viscosidade μ a uma dada temperatura T , é função de constantes que caracterizam o líquido (queda de pressão ΔP , densidade do fluido ρ na temperatura de medição, fluxo mássico $\dot{m}$ do fluido pelo capilar) e da geometria do capilar (comprimento L e diâmetro ϕ).

Rearranjando a Equação 3.1, ao substituir ΔP por $\rho \cdot g \cdot h$, tem-se a viscosidade cinemática ν dada por:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\pi \cdot \phi^4 \cdot g \cdot \Delta h}{128 \cdot L \cdot V} \cdot \Delta t = K \cdot \Delta t \quad (3.2)$$

Assim, para faixas determinadas de viscosidade, os fabricantes calibram capilares com fluidos padrões e fornecem suas constantes K certificadas, que englobam todos os parâmetros constantes da Equação 3.1, permitindo a obtenção da viscosidade para outros fluidos com grande precisão.

Com o objetivo de tornar as análises de viscosidade mais representativas, medidas e procedimentos de preparação foram adotados e realizados a fim de obter a homogeneização das amostras. As amostras de ácido fosfórico foram agitadas e guardadas (24 h) para sedimentação dos sólidos suspensos.

Em testes preliminares constatou-se que o capilar do tipo Canon-Fenske, marca *SCHOTT GERÄTE*®, mais indicado para a determinação da viscosidade das soluções de ácido fosfórico foi o de número 50 ($\phi = 0,44$ mm), que opera na faixa de 0,8 a 3,2 cSt, o qual certificado do fornecedor indica o valor da constante K (Equação 3.2) igual a 0,004026. A Figura 3.7 ilustra o capilar utilizado nos experimentos.

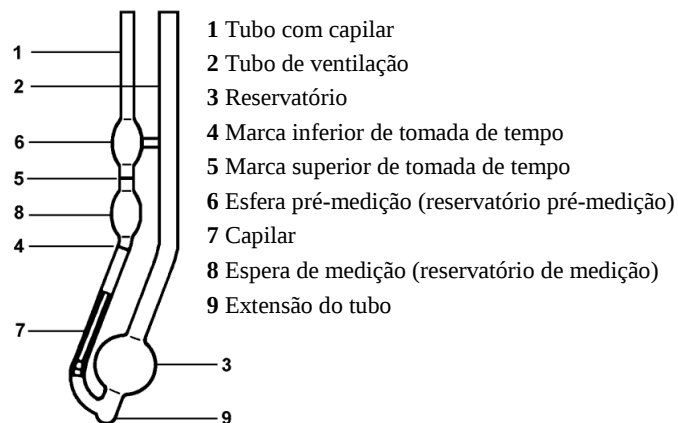


Figura 3.7 - Representação do viscosímetro *Canon-Fenske*.

Para determinação da viscosidade utilizou o viscosímetro capilar AVS-350 (Figura 3.8), que possui um conjunto de fotocélulas junto a um banho termostático CT-52, ambos da marca *SCHOTT GERÄTE*, permitindo-se realizar as tomadas de tempo de escoamento necessárias. Os ensaios foram realizados em temperatura controlada de 80°C.

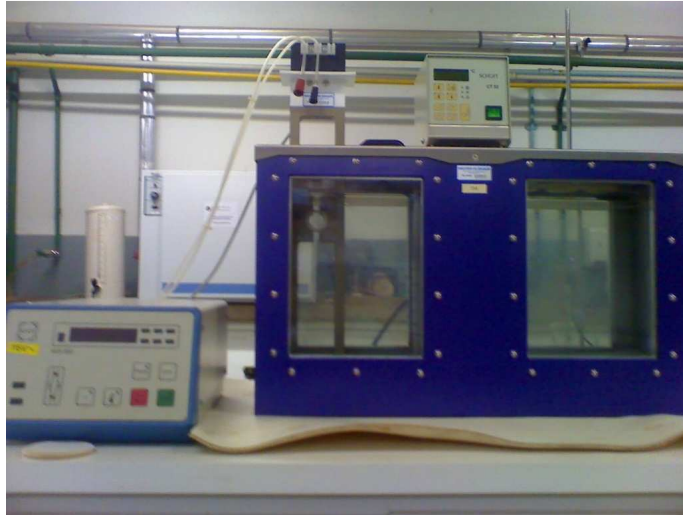


Figura 3.8 - Unidade experimental para medida de viscosidade.

A Tabela 3.7 apresenta os termos de correção da energia cinética para o capilar utilizado na determinação de viscosidade das soluções de ácido fosfórico, chamado de *Hagenbach Couette Correction*.

Tabela 3.7 - Coeficientes de Correção *Hagenbach Couette* para o capilar de nº 50.

Tempo do Fluxo (s)	Coeficiente de Correção (Capilar nº50)
80	$(3,70)^2$
90	$(2,93)^2$
100	$(2,37)^2$
110	1,96
120	1,65
130	1,40
140	1,21
150	1,05
160	0,93
170	0,82
180	0,73
190	0,66
200	0,29
220	0,49
240	0,41
260	0,35
280	0,30
300	0,26
350	0,19
400	0,15
450	0,12
500	0,10

ii) Segundo filtrado:

- tempo de indução das soluções de ácido fosfórico: Os tempos de indução para o segundo filtrado foram identificados conforme metodologia apresentada no Item 3.3.4, em referência à Figura 3.5.

iii) Fosfogesso:

- Formação cristalina do fosfogesso: para a identificação da formação cristalina do fosfogesso utilizou-se da visualização de fotografias do fosfogesso por um microscópio digital da marca *Sakar* modelo 72458;

- % P_2O_5 total no fosfogesso: esta análise química baseia-se no MAPA (2007). Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas de fosfogesso seco foram submetidas em soluções de ácido clorídrico para solubilização total do P_2O_5 das amostras e, em seguida, são reagidas com ácido nítrico (oxidação da matéria orgânica) e com reagente Quimociac para precipitação do fosfomolibdato de quinolina $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 12MoO_3]$. Com as medidas das massas secas dos precipitados é possível identificar os teores de P_2O_5 total nas amostras de fosfogesso (Anexo 3);

- % P_2O_5 CNA no fosfogesso (Item 2.3): esta análise química baseia-se no MAPA (2007). Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas de fosfogesso seco foram submetidas em soluções de citrato neutro de amônio para solubilização de P_2O_5 das amostras e, em seguida, são reagidas com ácido nítrico (oxidação da matéria orgânica) e com reagente Quimociac para precipitação do fosfomolibdato de quinolina $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 12MoO_3]$. Com as medidas das massas secas dos precipitados é possível identificar os teores de P_2O_5 solúveis em citrato neutro de amônio nas amostras de fosfogesso (Anexo 3);

- % P_2O_5 SA no fosfogesso (Item 2.3): esta análise química baseia-se no MAPA (2007). Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas de fosfogesso seco foram submetidas em água destilada para solubilização de P_2O_5 das amostras e, em seguida, são reagidas com ácido nítrico (oxidação da matéria orgânica) e com reagente Quimociac para

precipitação do fosfomolibdato de quinolina $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4]_{12}MoO_3$. Com as medidas das massas secas dos precipitados é possível identificar os teores de P_2O_5 solúveis em água nas amostras de fosfogesso (Anexo 3);

- % umidade livre no fosfogesso: as análises de umidade livre das amostras de fosfogesso foram obtidas com as medidas das massas (precisão: 10^{-4} g) de alíquotas do fosfogesso antes e após secagem do fosfogesso em estufa entre 60 a 70°C por 1h30m.

- Distribuição granulométrica do fosfogesso: as distribuições granulométricas das amostras de fosfogesso foram obtidas pelo método de espalhamento (difração) de radiação laser. Feixes paralelos de laser incidem sobre as partículas e são difratados gerando franjas (anéis de difração) concêntricas com intensidade de espaçamento variáveis. A intensidade, raio e número de franjas são função do comprimento de onda da radiação, índice de refração da partícula e do fluido, coeficiente de absorção óptica da partícula, fração volumétrica das partículas e diâmetros das partículas.

O equipamento utilizado nas análises de distribuição granulométrica do fosfogesso foi o modelo *Mastersizer* (Malvern Instruments) com faixa de medida de 0,05 a 555 μm , conforme apresentado na Figura 3.9.



Figura 3.9 - Equipamento de difração de raios laser *Mastersizer* (Malvern Instruments).

O procedimento de análise seguiu instruções que acompanham o equipamento. Capturou-se inicialmente o desvio da amostra em “branco” gerado pela solução de 1 g/l de

hexametáfosfato (dispersante) onde foram dispersas as amostras do fosfogesso. As amostras de fosfogesso ($\approx 2\text{g}$) foram dispersas em 500 ml de solução “branco” e então submetidas em banho ultrassônico para dispersão de partículas que eventualmente estiverem aglomeradas.

As amostras com o fosfogesso foram então adicionadas no *Mastersizer* lentamente até aproximadamente 16% de obscuração, com a velocidade de 2.500 indicada pela bomba do equipamento.

O equipamento gerou curvas de porcentagem de massa acumulada passante versus o tamanho dos cristais do fosfogesso (μm) que, com regressões não lineares, permitiram determinar modelos de distribuição granulométrica para as partículas do fosfogesso.

3.5 Preparação das Soluções de Ácido Fosfórico “Contaminadas” para as Reações de TSP (Etapa Experimental iii)

Para a composição do planejamento experimental do TSP, em que houve cinco níveis de concentrações de contaminantes nas soluções de ácido fosfórico, foi necessária inicialmente a solubilização segregada de cada contaminante em soluções de ácido fosfórico P.A. (61,58%). As composições dos contaminantes que foram solubilizados são apresentadas na Tabela 3.2. Os processos utilizados para auxílio da solubilização foram: aquecimento, agitação, resfriamento e filtração a vácuo. As especificações das soluções de ácido fosfórico obtidas com estes procedimentos são apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Especificações das soluções de ácido fosfórico “contaminadas”.

	Soluções de ácido fosfórico “contaminadas” com:		
	Ferro	Alumínio	Magnésio
			
Fe₂O₃ :	6,40%	-	-
Al₂O₃ :	-	2,05%	-
MgO :	0,18%	-	4,32%
P₂O₅ :	53,60%	59,30%	55,56%

Com misturas (balanço de massa) das soluções de ácido fosfórico “contaminadas” apresentadas na Tabela 3.8, de ácido fosfórico P.A. (61,58% P_2O_5) e de água destilada, tornou-se possível então a composição de soluções de ácido fosfórico com cinco níveis de concentração para cada contaminante ($-\alpha$, -1, 0, +1, e $+\alpha$).

O planejamento experimental do TSP (variação das concentrações dos contaminantes nas soluções de ácido fosfórico consumidas nas reações de TSP) foi do tipo composto central com ortogonalidade ($\alpha=1,41$) e 4 réplicas no centro. As variáveis independentes foram os teores de contaminantes do ácido fosfórico (Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO) consumido nas reações de TSP. Os níveis -1 e +1 do planejamento experimental foram definidos em referência às concentrações de contaminantes obtidas nos testes do ácido fosfórico (Item 3.4). As equações empíricas obtidas a partir dos experimentos com o TSP apresentam as variáveis independentes na forma codificada (Fe^* , Al^* e Mg^*), conforme apresentadas nas Equações 3.3 a 3.5:

$$Fe^* = \frac{\%Fe_2O_3 - 0,81\%}{0,28\%} \quad (3.3)$$

$$Al^* = \frac{\%Al_2O_3 - 0,37\%}{0,30\%} \quad (3.4)$$

$$Mg^* = \frac{\%MgO - 0,31\%}{0,20\%} \quad (3.5)$$

A Tabela 3.9 apresenta as composições químicas (analíticas e codificadas) das soluções de ácido fosfórico com 50,00% de P_2O_5 preparados para as reações de TSP.

Tabela 3.9 - Especificações das soluções de ácido fosfórico “contaminadas” preparadas para as reações de TSP ($\alpha=1,41$).

Experimento	Fe ₂ O ₃	Fe *	Al ₂ O ₃	Al *	MgO	Mg *
1	0,53%	-1	0,07%	-1	0,12%	-1
2	1,10%	1	0,07%	-1	0,12%	-1
3	0,53%	-1	0,67%	1	0,12%	-1
4	1,10%	1	0,67%	1	0,12%	-1
5	0,53%	-1	0,07%	-1	0,51%	1
6	1,10%	1	0,07%	-1	0,51%	1
7	0,53%	-1	0,67%	1	0,51%	1
8	1,10%	1	0,67%	1	0,51%	1
9	0,81%	0	0,37%	0	0,04%	- α
10	0,81%	0	0,37%	0	0,59%	+ α
11	0,81%	0	0,00%	- α	0,31%	0
12	0,81%	0	0,79%	+ α	0,31%	0
13	0,41%	- α	0,37%	0	0,31%	0
14	1,21%	+ α	0,37%	0	0,31%	0
15	0,81%	0	0,37%	0	0,31%	0
16	0,81%	0	0,37%	0	0,31%	0
17	0,81%	0	0,37%	0	0,31%	0
18	0,81%	0	0,37%	0	0,31%	0

3.6 Produção de TSP em Bancada (Etapa Experimental iv)

A acidulação de TSP é realizada industrialmente de forma contínua (normalmente em reatores de mistura intensiva). A prática de utilizar testes de bancada como inferência às características do TSP é comum industrialmente e bastante simples.

Neste trabalho a variação das concentrações dos contaminantes ocorreu nas soluções de ácido fosfórico consumidas nas reações de TSP (Tabela 3.9). Todos os experimentos foram realizados em duplicatas. O concentrado fosfático permaneceu invariável em todos os experimentos. A Tabela 3.10 apresenta as características físico-químicas do concentrado fosfático consumido nos experimentos do TSP.

Tabela 3.10 - Composição do concentrado fosfático consumido nos experimento de TSP.

	P_2O_5	Fe_2O_3	SiO_2	BaO	Al_2O_3	CaO	MgO	Granulometria			
								>150#	>200#	>325#	<325#
Concentrado Fosfático	36,0%	2,4%	3,3%	1,3%	0,7%	46,5%	0,3%	0,5%	3,9%	18,6%	81,4%

As massas das soluções de ácido fosfórico (50,00% P_2O_5) e as alíquotas de concentrado fosfático, para cada experimento, foram obtidas com a premissa de uma razão de acidulação (RA) de 2,5. A Equação 3.6 apresenta a base de cálculo para a identificação das massas da reação apresentadas na Tabela 3.11.

$$Massa \text{ de ácido fosfórico} = 2,5 \cdot \frac{Massa \text{ de concentrado fosfático} \cdot \%P_2O_{5CF}}{\%P_2O_{5fosf}} \quad (3.6)$$

Tabela 3.11 - Quantidade de reagentes para a reação de TSP.

Massa de concentrado fosfático (Tabela 3.10)	200,0 g
Massa de ácido fosfórico à 50% de P_2O_5 (Tabela 3.9)	360,0 g

Para os testes de reação em bancada de TSP utilizou-se a configuração experimental apresentada na Figura 3.10.

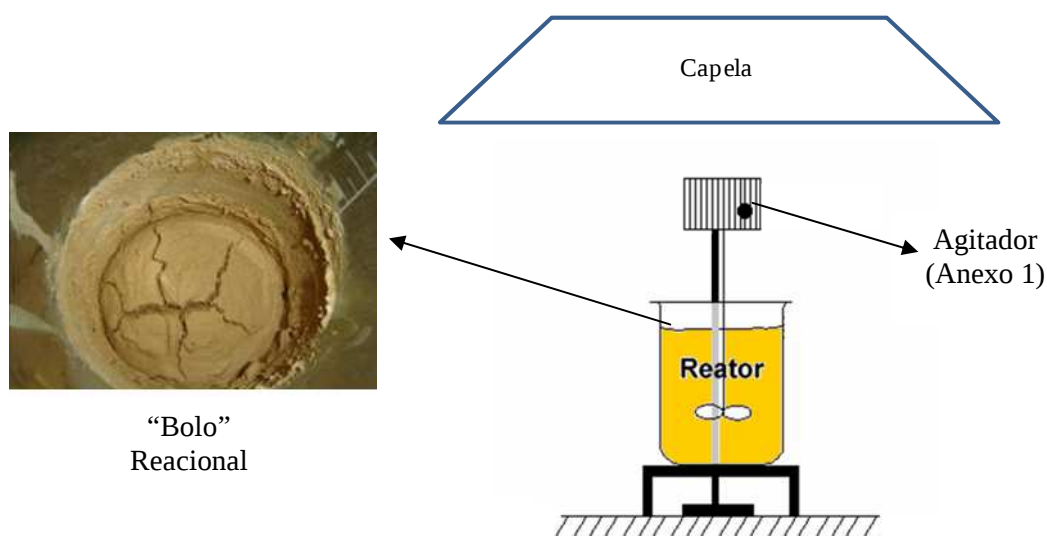


Figura 3.10 - Aparato experimental dos testes em bancada de TSP.

Os experimentos foram realizados em uma capela para coleta dos gases provenientes da reação. A solução de ácido fosfórico foi aquecida até 90°C. O concentrado fosfático seco (200 g) foi alimentado primeiro no reator. O agitador (Anexo 1) foi ligado a uma rotação de 300 rpm. Em seguida, iniciou-se a dosagem da solução de ácido fosfórico com 50% de P_2O_5 a 90°C (360 g). A reação promove liberação de gases e aumento instantâneo do volume reacional (formação de um “bolo” reacional).

Após a dosagem de toda a solução de ácido fosfórico (esta operação levou cerca de 5 segundos) a agitação foi mantida por 3 min. Neste período foi possível observar as fases líquida e plástica da reação.

Ao final deste tempo, desligou-se o agitador e direcionou-se o reator com o TSP recém-reagido para uma estufa a 105°C por 6 min. O objetivo deste tempo foi simular o tempo de reação no interior do DEN. Após este período, o TSP foi retirado da estufa e acondicionado em recipientes abertos (vidros relógio). Neste momento foi possível verificar a fase sólida da reação.

Amostras de TSP foram retiradas após a reação na estufa (TSP imediato), e também nos 2º, 4º, 7º e 10º dias após os ensaios experimentais. O objetivo do acompanhamento foi observar as características do TSP durante o período de cura.

3.7 Análises Realizadas na Etapa do TSP

Da metodologia de reação de TSP apresentada, as seguintes análises químicas foram realizadas nas amostras de TSP obtidas:

- % P_2O_5 total do TSP imediato e curado: esta análise química baseia-se no MAPA (2007). Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas de TSP foram submetidas em soluções de ácido clorídrico para solubilização total do P_2O_5 das amostras e, em seguida, são reagidas com ácido nítrico (oxidação da matéria orgânica) e com reagente Quimociac para precipitação do fosfomolibdato de quinolina $(C_9H_7N)_3H_3[PO_412MoO_3]$. Com as medidas das massas secas dos precipitados é possível identificar os teores de P_2O_5 total das amostras de TSP (Anexo 4);

- % CaO total do TSP imediato e curado: esta análise química baseia-se no MAPA (2007). Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas de TSP foram submetidas em soluções de ácido clorídrico para solubilização total do CaO das amostras e, em seguida, após preparação das amostras com solução de KOH e KCN, foram tituladas em solução de EDTA (Ácido EtilenoDiaminoTetracético) 0,02 mol/l. O indicador de viragem utilizado nas titulações foi o calcon (Anexo 4);

- % P₂O₅ CNA (Item 2.3) do TSP imediato; 2°; 4°; 7° e 10° dia de cura: esta análise química baseia-se no MAPA (2007). Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas de TSP foram submetidas em soluções de citrato neutro de amônio para solubilização de P₂O₅ das amostras e, em seguida, são reagidas com ácido nítrico (oxidação da matéria orgânica) e com Quimociac para precipitação do fosfomolibdato de quinolina (C₉H₇N)₃H₃[PO₄12MoO₃]. Com as medidas das massas secas dos precipitados é possível identificar os teores de P₂O₅ solúveis em citrato neutro de amônio das amostras de TSP (Anexo 4);

- % P₂O₅ SA (Item 2.3) do TSP imediato; 2°; 4°; 7° e 10° dia de cura: esta análise química baseia-se no MAPA (2007). Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas de TSP foram submetidas em água para solubilização de P₂O₅ das amostras e, em seguida, são reagidas com ácido nítrico (oxidação da matéria orgânica) e com reagente Quimociac para precipitação do fosfomolibdato de quinolina (C₉H₇N)₃H₃[PO₄12MoO₃]. Com as medidas das massas secas dos precipitados é possível identificar os teores de P₂O₅ solúveis em citrato neutro de amônio das amostras de TSP (Anexo 4);

- % acidez fosfórica residual (P₂O₅) do TSP imediato; 2°; 4°; 7° e 10° dia de cura: esta análise química baseia-se na norma ABNT NBR 5774. Consistiu em uma etapa de extração, em que alíquotas de TSP foram submetidas em soluções de acetona P.A. para solubilização da acidez fosfórica residual das amostras e, em seguida, foram tituladas com soluções de NaOH 0,1N. O indicador de viragem utilizado nas titulações foi a fenolftaleína 1% (Anexo 4);

- % umidade livre do TSP imediato; 2°; 4°; 7° e 10° dia de cura: as análises umidade livre nas amostras de TSP foram obtidas com as medidas das massas (balança analítica) de alíquotas do TSP antes e após secagem em estufa à vácuo ($\Delta P \approx 400$ mmHG) entre 45 a 55°C por 2 horas.

3.8 Granulação de TSPG em Bancada (Etapa Experimental v)

Na granulação física os mecanismos predominantes de granulação estão normalmente associados à solubilidade do fertilizante (> solubilidade > eficiência de granulação). Industrialmente, estes fundamentos não são nitidamente observados devido à grande flexibilidade em algumas variáveis que influenciam a solubilidade (ex.: temperatura e umidade). No entanto, em testes de bancada, uma vez sendo possível fixar estes parâmetros (temperatura e umidade), pode-se então observar o efeito da solubilidade em função da composição do material a ser granulado.

O desenvolvimento da metodologia experimental para a granulação do TSPG baseou-se em alcançar dois objetivos principais: i) estabelecer parâmetros de temperatura e umidade idênticos para todos os experimentos e; ii) aproximar a granulação em bancada o máximo possível da granulação industrial. As pequenas quantidades das amostras de TSPG (testes de bancada) não permitiram a realização de balanço populacional para os experimentos.

Quanto ao item ii, embora o processo de granulação física apresente uma relação ($\approx 1:1$) entre reciclo (semente) e material alimentado, optou-se neste trabalho por não adicionar semente na composição do material a ser granulado, pois desta forma haveria mais uma variável no processo, dificultando assim as observações quanto a influência dos contaminantes. Assim, o processo de granulação em bancada foi realizado utilizando-se somente TSP. Para isto, testes preliminares foram realizados com o intuito de identificar parâmetros de granulação que mais aproximasse a granulometria do TSPG em bancada com a granulometria de uma unidade industrial, ou seja, $D_{50} \approx 3$ mm.

Os testes de granulação do TSPG foram realizados em um granulador tipo prato (bancada), com dimensões e características apresentadas na Figura 3.11.

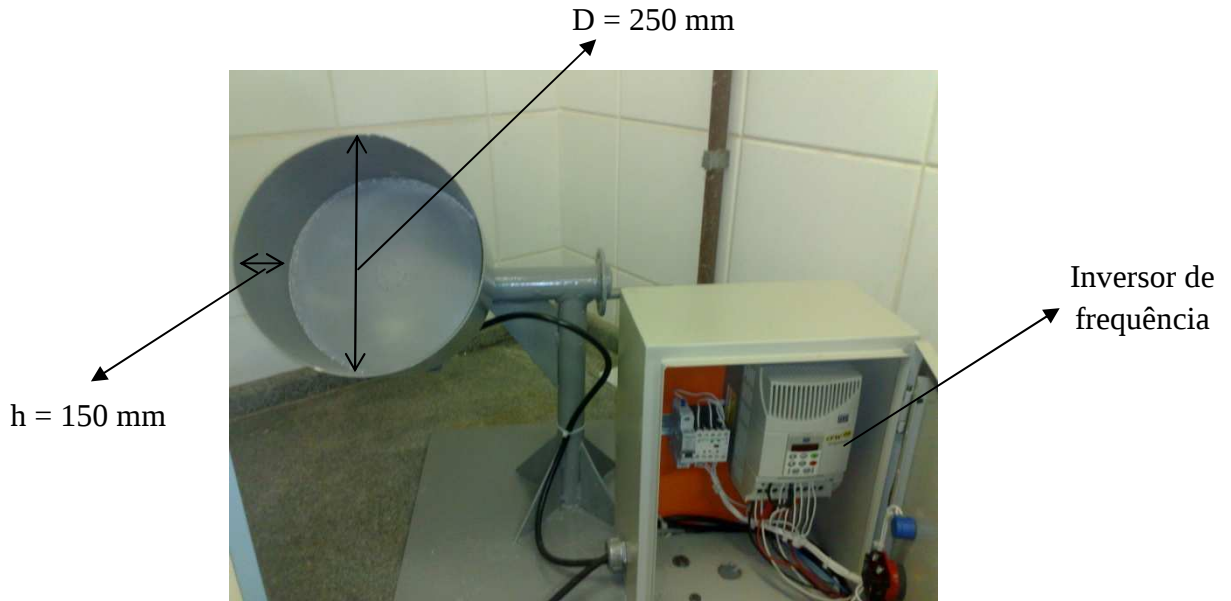


Figura 3.11 - Granulador tipo prato utilizado na granulação do TSPG.

O planejamento experimental foi do tipo composto central com ortogonalidade ($\alpha=1,41$) e 4 réplicas no centro. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas. As variáveis independentes foram as concentrações de contaminantes no TSP (Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO) consumido na granulação do TSPG. As equações empíricas obtidas a partir dos dados experimentais do TSPG apresentam as variáveis independentes na forma codificada (Fe^{**} , Al^{**} e Mg^{**}), conforme apresentado nas Equações 3.7 a 3.9:

$$Fe^{**} = \frac{\%Fe_2O_3 - 1,70\%}{0,22\%} \quad (3.7)$$

$$Al^{**} = \frac{\%Al_2O_3 - 0,61\%}{0,24\%} \quad (3.8)$$

$$Mg^{**} = \frac{\%Mg - 0,40\%}{0,16\%} \quad (3.9)$$

A Tabela 3.12 apresenta o planejamento experimental da composição das amostras de TSP consumidas na produção do TSPG em bancada:

Tabela 3.12 - Composição do TSP consumido nos testes de granulação do TSPG ($\alpha=1,41$).

Experimento	Fe ₂ O ₃	Fe ^{**}	Al ₂ O ₃	Al ^{**}	MgO	Mg ^{**}
1	1,48%	-1	0,37%	-1	0,24%	-1
2	1,93%	1	0,37%	-1	0,24%	-1
3	1,48%	-1	0,85%	1	0,24%	-1
4	1,93%	1	0,85%	1	0,24%	-1
5	1,48%	-1	0,37%	-1	0,56%	1
6	1,93%	1	0,37%	-1	0,56%	1
7	1,48%	-1	0,85%	1	0,56%	1
8	1,93%	1	0,85%	1	0,56%	1
9	1,70%	0	0,61%	0	0,18%	- α
10	1,70%	0	0,61%	0	0,62%	+ α
11	1,70%	0	0,32%	- α	0,40%	0
12	1,70%	0	0,94%	+ α	0,40%	0
13	1,39%	- α	0,61%	0	0,40%	0
14	2,02%	+ α	0,61%	0	0,40%	0
15	1,70%	0	0,61%	0	0,40%	0
16	1,70%	0	0,61%	0	0,40%	0
17	1,70%	0	0,61%	0	0,40%	0
18	1,70%	0	0,61%	0	0,40%	0

3.8.1 Preparação do TSP

O TSP proveniente da etapa de acidulação (Item 3.6) foi desagregado utilizando-se de espátula, com devida atenção quanto aos efeitos tixotrópicos. Em seguida foi seco por 2 horas em estufa a 105°C. Após a secagem, o material foi classificado, passando por peneira de malha de 0,425 mm ($D_{50} \approx 0,32$ mm); e então separado em recipientes com 150 g cada.

Os recipientes contendo o TSP classificado ($< 0,425$ mm) e seco ($< 1\%$ umidade) foram acondicionados em estufas a 65°C (> 24 h), até alcançar um equilíbrio de temperatura. Nesta condição, as umidades e temperaturas das amostras de TSP foram idênticas para todos os experimentos.

3.8.2 Preparação da Fase Líquida

Na granulação de TSPG normalmente são utilizados vapor e/ou água aquecida (proveniente de estações internas de tratamento de efluente e/ou lavadores de gases) para estabelecer a fase líquida da granulação.

Nos testes em bancada, devido a utilização de vapor indicar uma possível complexidade para a padronização dos testes (perdas pelo leito de granulação), optou-se por realizar a granulação somente com água à aproximadamente 100°C (água fervente).

3.8.3 Testes de Granulação do TSPG

Testes preliminares de granulação do TSP indicaram como parâmetros ótimos de granulação os seguintes controles:

- fase líquida = 15% (27 g de água fervente para 150 g de material sólido);
- inclinação do prato granulador = 65°;
- tempo de granulação = 02 min;
- rotação do prato granulador = 24 rpm;

Os testes preliminares indicaram ainda a necessidade de instalação de um raspador no topo do leito de granulação (evitar adesão das partículas úmidas às paredes do granulador durante a granulação) e de aletas nas paredes do prato granulador (evitar escorregamento das partículas secas no início da granulação).

As alíquotas de TSP (150 g) foram retiradas da estufa e imediatamente colocadas no prato granulador (rotação e inclinação previamente ajustados). Aguardava-se em torno de 5 s até a homogeneização do material no granulador.

Em seguida, com o auxílio de uma seringa com agulha de parede fina (0,38 mm), adicionou-se a água fervente, de maneira regular, sobre a base do leito de granulação. Após a dosagem de toda a água (esta operação leva em torno de 30 s), iniciou-se a contagem do tempo de granulação. A Figura 3.12 ilustra a operação de granulação.



Figura 3.12 - Granulação do TSPG em granulador prato de bancada.

3.9 Análises Realizadas no TSPG

Da metodologia de granulação de TSP apresentada, as seguintes análises físicas foram realizadas para o TSPG obtido:

- Distribuição granulométrica do TSPG: esta análise baseia-se no MAPA (2007). Consistiu na identificação das massas (precisão: 10^{-4} g) das frações das amostras do TSPG após classificação em peneiras de diferentes tamanhos (4,00; 3,35; 2,80; 2,36; 2,00; 1,18; 1,00; 0,85; 0,60 e 0,43 mm).

- Dureza do TSPG: para a identificação das durezas nas amostras de TSPG foi utilizado um dinamômetro digital marca *Instrutherm* modelo DD-020. O equipamento apresenta configurações e princípios de funcionamento conforme apresentados na Figura 3.13. As medidas de dureza das amostras do TSPG consistiram do resultado médio das durezas obtidas em 5 grãos escolhidos aleatoriamente das amostras de TSPG classificadas entre as peneiras de 4,00 e 3,35 mm, 5 grãos escolhidos aleatoriamente das amostras de TSPG classificadas entre as peneiras de 3,35 e 2,80 mm e 5 grãos escolhidos aleatoriamente das amostras de TSPG classificadas entre as peneiras de 2,80 e 2,36 mm.

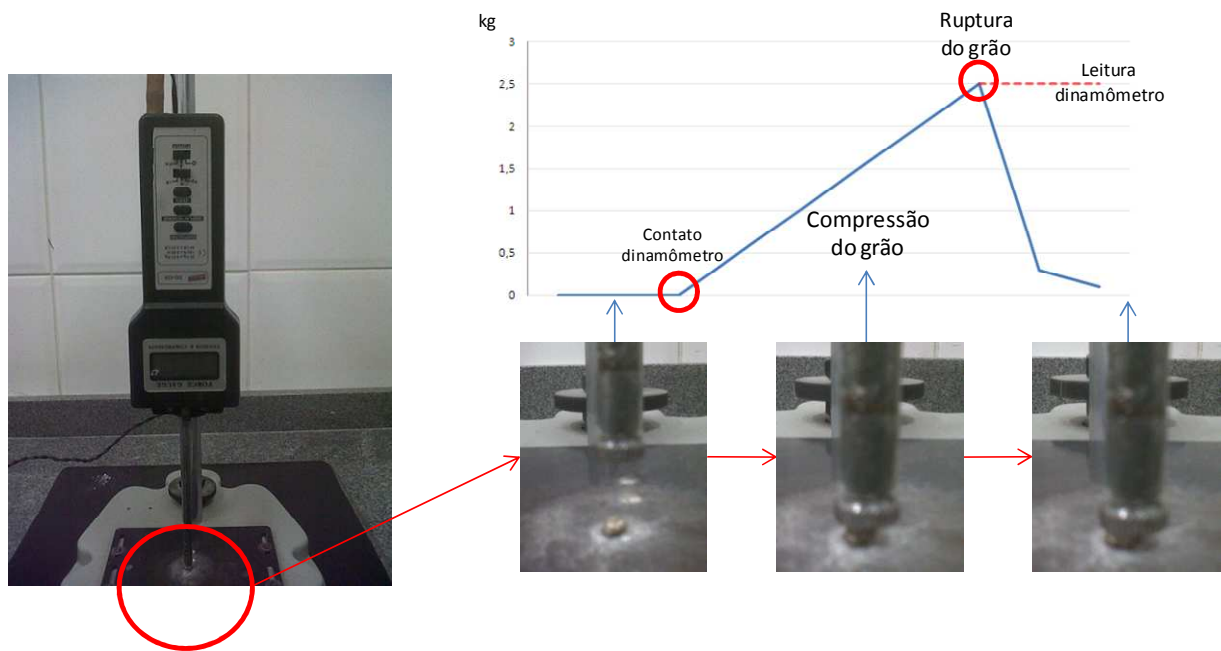


Figura 3.13 - Configuração de um dinamômetro digital (medida de dureza).

- Higroscopicidade do TSPG: esta análise tem como referência o trabalho de (ALCARDE, *et al.*, 1992). As amostras de TSPG foram secas (105°C por 24 h) e colocadas em dessecadores para resfriamento. Em seguida foram pesadas em balanças analíticas (precisão: 10^{-4} g) e expostas em um ambiente com umidade relativa controlada de 80%. Após 24, 48 e 144 horas de exposição, as amostras são novamente pesadas. O aumento da massa das amostras, que é a umidade absorvida pelos grãos, identificaram os efeitos de higroscopicidade do TSPG.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O capítulo de Resultados e Discussões é dividido em três itens. No primeiro Item (4.1) são apresentados os resultados obtidos com a produção de ácido fosfórico em bancada. Nesta etapa são discutidas as características físico-químicas do ácido fosfórico (viscosidade, densidade e teores de sulfato livre); a eficiência do processo de solubilização do concentrado fosfático em ácido fosfórico (recuperações P_2O_5) e o processo de filtrabilidade do fosfogesso ($<\alpha>$), em função de variações nas concentrações de contaminantes no concentrado fosfático consumido nas reações (planejamento 2^k). No segundo Item (4.2) são apresentadas as discussões a respeito da produção de TSP em bancada. Para esta etapa aumentou-se o planejamento experimental de 2^k para um planejamento composto central com quatro réplicas no centro. Foram realizadas modelagens para as conversões do fosfato e para as características químicas (teores de acidez fosfórica residual e umidade livre) do TSP com a variação das concentrações de contaminantes nas soluções de ácido fosfórico consumidas em suas reações. No terceiro Item (4.3) são discutidos os aspectos físicos relacionados à granulação de TSP em TSPG, em função dos teores de contaminantes presentes no TSP utilizado na granulação.

As respostas experimentais das concentrações de contaminantes em cada item são usadas como referenciais para as variações dos itens seguintes, tornando possível uma discussão integrada de toda a cadeia de processamento. De modo geral, os resultados foram consistentes com as expectativas baseadas na experiência industrial. A influência das impurezas mostrou-se de fato significativa em toda cadeia de processamento do fosfato.

Para os tratamentos estatísticos dos resultados e a definição de parâmetros do planejamento experimental foi utilizado o *software* Statistica e estipulou-se o nível de significância de 10% ($p \leq 0,1$), ou seja, uma probabilidade máxima de erro nos testes estatísticos de hipótese de 10%. Os termos L e Q apresentados nos tratamentos estatísticos significam que a variável possui comportamento linear (L) ou quadrático (Q).

4.1 Solubilização do Concentrado Fosfático em Ácido Fosfórico

Nos experimentos de solubilização do concentrado fosfático em ácido fosfórico foi possível verificar, na formação dos produtos, duas fases com expressiva nitidez. Uma fase líquida, onde se encontra a solução de ácido fosfórico com os sais solúveis dissolvidos, e outra fase sólida, onde se encontra o fosfogesso e sais insolúveis em sua composição, incluindo sais de fosfato, os quais caracterizam as perdas do processo de solubilização. Houve ainda a formação de elementos em fase gasosa (ex.: H_2O , SiF_4), no entanto estes não foram objeto de estudo deste trabalho.

Conforme mencionado no Item 1.3, na reação de obtenção do ácido fosfórico ocorre também outras reações paralelas, em que diversos elementos (contaminantes) contidos no concentrado fosfático também podem ser solubilizados, tornando o ácido fosfórico singular (único) em toda cadeia de processamento químico dos fertilizantes. Os resultados analíticos das soluções de ácido fosfórico (29% P_2O_5) obtidos nas reações de solubilização dos concentrados fosfáticos contaminados com ferro, alumínio e magnésio (Tabela 3.3), evidenciaram que houve a solubilização destes contaminantes na etapa de reação, conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Teores de contaminantes presentes nas soluções de ácido fosfórico (29% P_2O_5).

Experimento	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO
A	-1	-1	-1	0,51%	0,07%	0,11%
B	+1	-1	-1	1,11%	0,07%	0,13%
C	-1	+1	-1	0,55%	0,68%	0,12%
D	+1	+1	-1	1,09%	0,67%	0,13%
E	-1	-1	+1	0,51%	0,07%	0,52%
F	+1	-1	+1	1,10%	0,08%	0,51%
G	-1	+1	+1	0,56%	0,68%	0,50%
H	+1	+1	+1	1,11%	0,67%	0,50%

Foi possível verificar com a Tabela 4.1 que o processo de solubilização dos contaminantes teve como principal efeito o próprio teor dos contaminantes presentes no concentrado fosfático, ou seja, não foi possível verificar fenômenos de inibição ou de intensificação do processo de solubilização com a combinação dos contaminantes. Isto ocorreu certamente devido a amplitude de contaminação do concentrado fosfático definida no planejamento experimental, em que premissa diretiva foi alcançar patamares evidentes de

contaminação para os elementos observados. As Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 mostram os efeitos significativos ($p \leq 0,1$) para cada resposta, evidenciando que os efeitos de solubilização dos contaminantes dependeram essencialmente da concentração destes nos concentrados fosfáticos consumidos nas reações, apresentando um coeficiente de correlação quadrática igual 0,9999 para a solubilização de Fe_2O_3 e Al_2O_3 e de 0,9995 para solubilização de MgO , em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.

Tabela 4.2 - Efeitos dos contaminantes sobre a solubilização de Fe_2O_3 no ácido fosfórico.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(3)	P
Média (%)	0,82	0,0020	400,49	0,0000
Fe_2O_3 (L)	0,57	0,0041	139,62	0,0000
Al_2O_3 (L)	0,02	0,0041	4,90	0,0163
Fe_2O_3 (L) com Al_2O_3 (L)	-0,03	0,0041	-6,12	0,0088
Al_2O_3 (L) com MgO (L)	0,01	0,0041	2,45	0,0917

Tabela 4.3 - Efeitos dos contaminantes sobre a solubilização de Al_2O_3 no ácido fosfórico.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(5)	P
Média (%)	0,37	0,0013	299,00	0,0000
Al_2O_3 (L)	0,60	0,0025	241,00	0,0000
Fe_2O_3 (L) com Al_2O_3 (L)	-0,01	0,0025	-3,00	0,0300

Tabela 4.4 - Efeitos dos contaminantes sobre a solubilização de MgO no ácido fosfórico.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(4)	P
Média (%)	0,32	0,0022	145,49	0,0000
Mg (L)	0,39	0,0043	88,91	0,0000
Fe_2O_3 (L) com MgO (L)	-0,01	0,0043	-2,31	0,0821
Al_2O_3 (L) com MgO (L)	-0,01	0,0043	-2,31	0,0821

Conforme mostram as Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, os efeitos significativos de solubilização para cada elemento contaminante em ácido fosfórico (Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO) são as próprias concentrações destes elementos presentes nos concentrados fosfáticos consumidos nas reações. Os demais efeitos significativos apresentam intensidades muito inferiores aos do contaminante principal, e com valores de efeito próximos à precisão analítica experimental de $\pm 0,05\%$.

4.1.1 Viscosidade do Ácido Fosfórico (29% P_2O_5) a 80°C

Conforme apresentado no Item 2.3.1.1, a viscosidade da solução de ácido fosfórico tem influência direta nos efeitos difusivos que orientam as reações do ácido fosfórico e a cristalização de fosfogesso, bem como definem parâmetros econômicos importantes no dimensionamento de equipamentos da indústria de ácido fosfórico.

A formação dos sais solúveis de ferro, alumínio e magnésio durante as reações de solubilização promoveram às soluções de ácido fosfórico produzidos nos experimentos um aumento em suas viscosidades. Estes aumentos foram mais intensos com a presença do alumínio, que é mais reativo, conforme se verifica na Tabela 4.5 (Experimentos C, D, G e H).

Tabela 4.5 - Resultados da viscosidade cinemática do ácido fosfórico (29% P_2O_5) a 80°C.

Experimento	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Viscosidade (cSt)
A	-1	-1	-1	1,30
B	+1	-1	-1	1,32
C	-1	+1	-1	1,40
D	+1	+1	-1	1,41
E	-1	-1	+1	1,33
F	+1	-1	+1	1,37
G	-1	+1	+1	1,43
H	+1	+1	+1	1,45

O alumínio utilizado nos testes (forma metálica e alta concentração) destacou-se entre os outros contaminantes por sua reatividade, o qual decorreu em uma série de respostas relacionadas em maior intensidade pela redução da reatividade do ácido sulfúrico na reação (consumo de H^+) do que por sua própria presença (Item 4.1.3). Esta observação infere uma devida tomada de atenção para a inatividade (bloqueio) das reações em práticas de adição de contaminante(s) em processos industriais com o objetivo, por exemplo, de ganhos em filtrabilidade.

Os efeitos mais significativos dos contaminantes, contidos no concentrado fosfático, e das suas interações sobre a viscosidade podem ser observados na Tabela 4.6, que apresentaram um coeficiente de correlação quadrática igual a 0,9988, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.

Tabela 4.6 - Efeitos dos contaminantes sobre a viscosidade cinemática do ácido fosfórico.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(2)	p
Média (cSt)	1,38	0,0013	1101,00	0,0000
Fe ₂ O ₃ (L)	0,02	0,0025	9,00	0,0121
Al ₂ O ₃ (L)	0,09	0,0025	37,00	0,0007
MgO (L)	0,04	0,0025	15,00	0,0044
Fe ₂ O ₃ (L) com Al ₂ O ₃ (L)	-0,01	0,0025	-3,00	0,0955
Fe ₂ O ₃ (L) com MgO (L)	-0,01	0,0025	3,00	0,0955

As análises estatísticas apontam dentro do nível de significância adotado que o efeito de interação entre magnésio e o alumínio não foi significativo.

Foi observado ainda que os efeitos das demais interações foram menores que os efeitos dos elementos individualmente, ou seja, é provável que a complexação dos íons de ferro, alumínio e magnésio em sais compostos pela presença de mais de um destes elementos não foram tão intensas. Certamente este fenômeno esteve associado à presença de ácido fosfórico P.A. (isento de impurezas) na solução ambiente de reação.

O maior efeito observado para o alumínio, cerca de 4,5 vezes maior que do ferro, e 2 vezes maior que do magnésio, reforça a evidência de inativação da reação mediante sua alta reatividade, uma vez que o aumento da concentração dos sais de ferro e alumínio (absolutos) nas soluções de ácido fosfórico foram semelhantes ($\approx 0,6\%$ - Tabela 4.1), no entanto, com efeitos menores para o elemento ferro.

Portanto, as maiores viscosidades das soluções de ácido fosfórico ocorreram em experimentos que envolveram o alumínio em suas reações. Esta resposta decorreu certamente da composição dos sais solúveis de alumínio formados nas reações de solubilização (em menor intensidade) e da maior concentração de íons de sulfato livre presentes nas soluções (Item 4.1.3).

4.1.2 Densidade do Ácido Fosfórico (29% P₂O₅) a 25°C

A medida de densidade do ácido fosfórico é um importante parâmetro de controle para a indústria de fertilizantes. Trata-se de uma análise ágil e confiável, o qual a principal funcionalidade é inferir sobre a concentração do ácido fosfórico [$\%P_2O_{5\ H_3PO_4} = f(d_{H_3PO_4})$], parâmetro de fundamental importância para definição da fase de cristalização do fosfogesso (Figura 2.5).

A presença de outros componentes (sais solúveis de contaminantes) em soluções de ácido fosfórico pode aumentar sua densidade. Os aumentos de densidade foram mais intensos com a presença dos elementos mais reativos (alumínio e magnésio), conforme pode ser observado na Tabela 4.7 (Experimentos G e H). Esta resposta decorreu, certamente, devido maior concentração de íons de sulfato livre presente nestas soluções (Item 4.1.3).

Tabela 4.7 - Resultados da densidade do ácido fosfórico (29% P_2O_5) a 25°C.

Experimento	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Densidade (g/l)
A	-1	-1	-1	1240,58
B	+1	-1	-1	1240,71
C	-1	+1	-1	1276,58
D	+1	+1	-1	1286,23
E	-1	-1	+1	1243,58
F	+1	-1	+1	1253,60
G	-1	+1	+1	1318,01
H	+1	+1	+1	1336,36

Os efeitos dos contaminantes e das suas interações na densidade do ácido fosfórico são apresentados na Tabela 4.8, sendo o coeficiente de correlação quadrática igual a 0,9999, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.

Tabela 4.8 - Efeitos dos contaminantes sobre a densidade do ácido fosfórico a 25°C.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(1)	p
Média	1274,46	0,1483	8592,35	0,0001
Fe ₂ O ₃ (L)	9,54	0,2966	32,15	0,0198
Al ₂ O ₃ (L)	59,68	0,2966	201,18	0,0032
MgO (L)	26,86	0,2966	90,56	0,0070
Fe ₂ O ₃ (L) com Al ₂ O ₃ (L)	4,46	0,2966	15,04	0,0423
Fe ₂ O ₃ (L) com MgO (L)	4,65	0,2966	15,68	0,0405
Al ₂ O ₃ (L) com MgO (L)	18,92	0,2966	63,77	0,0100

A Tabela 4.8 mostra que os efeitos do contaminante ferro e da sua interação com alumínio e magnésio são significativamente inferiores aos demais efeitos sobre a densidade, ou seja, os contaminantes alumínio e magnésio, assim como na viscosidade, influenciam expressamente na densidade do ácido fosfórico. O alumínio apresentou um efeito cerca de 6 vezes superior que o efeito do ferro e 2 vezes superior que o efeito do magnésio sobre a

densidade, evidenciando assim, sua maior reatividade. A interação do alumínio com o magnésio é bastante significativa, sendo o seu efeito cerca de quatro vezes o efeito da interação do ferro com o alumínio e com o magnésio. Os efeitos causados na densidade apresentaram também uma relação estreita com a concentração do sulfato livre presente no ácido fosfórico (Item 4.1.3), constatando-se desta forma a resposta sistêmica de inativação da reação com o consumo de H^+ pelos contaminantes, em especial o alumínio.

4.1.3 Teores de Sulfato Livre (SO_4^{-2}) no Ácido Fosfórico (29% P_2O_5)

Conforme apresentado no Item 2.3.1.1, o controle do excesso de sulfato livre em unidades industriais de produção de ácido fosfórico trata-se de um parâmetro fundamental para a otimização da solubilização do concentrado fosfático e da formação do fosfogesso. Uma vez que não foi possível neste trabalho o controle deste parâmetro (Item 3.3.2), verificou-se, portanto, a resposta deste com a variação das concentrações dos contaminantes, conforme apresentado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados da concentração de sulfato livre no ácido fosfórico (29% P_2O_5).

Experimento	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	SO_4^{-2} livre
A	-1	-1	-1	2,03%
B	+1	-1	-1	2,07%
C	-1	+1	-1	3,87%
D	+1	+1	-1	4,18%
E	-1	-1	+1	2,18%
F	+1	-1	+1	2,31%
G	-1	+1	+1	4,59%
H	+1	+1	+1	4,97%

Usualmente a operação industrial de produção de ácido fosfórico utiliza-se do monitoramento contínuo desta variável como forma de controle do processo produtivo. Esta prática impede por muitas vezes a observação dos efeitos das demais variáveis que também influenciam no processo (ex.: teores de contaminantes), podendo decorrer em operações não necessariamente otimizadas. A aceitação, ou seja, não adequação da metodologia para o controle de sulfato livre alcançou como objetivo o entendimento da influência dos contaminantes no contexto reacional, que resultou em efeitos conforme observados na Tabela

4.10, apresentando um coeficiente de correlação quadrática igual a 0,9999, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.

Tabela 4.10 - Efeitos dos contaminantes sobre o sulfato livre.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(1)	p
Média (%)	3,73	0,0025	1310,00	0,0005
Fe ₂ O ₃ (L)	0,22	0,0050	43,00	0,0148
Al ₂ O ₃ (L)	2,26	0,0050	451,00	0,0014
MgO (L)	0,48	0,0050	95,00	0,0067
Fe ₂ O ₃ (L) com Al ₂ O ₃ (L)	0,13	0,0050	26,00	0,0244
Fe ₂ O ₃ (L) com MgO (L)	0,04	0,0050	8,00	0,0792
Al ₂ O ₃ (L) com MgO (L)	0,28	0,0050	56,00	0,0114

Observou-se que os efeitos do ferro e do magnésio nos teores de sulfato livre foram muito inferiores aos observados para o alumínio. O efeito do alumínio foi cerca de 10 vezes superior que o efeito do ferro e 5 vezes superior que o efeito do magnésio. O aumento expressivo nos teores de sulfato livre com a presença de alumínio ocorreu devido combinação dos seguintes fenômenos físico-químicos:

- i) A utilização do alumínio como fonte de impureza diminuiu a concentração de H⁺ na reação: $2Al^0 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{+3} + 3H_2$;
- ii) Com os efeitos de bloqueio da reação houve um aumento da viscosidade do ácido fosfórico (Item 4.1.1). Este fenômeno não foi preponderante.

Assim, com a presença do alumínio reativo, a cinética da reação de oxirredução predominou sobre os efeitos difusivos, que ainda foram prejudicados pela intensificação do aumento de viscosidade do meio reacional.

Para o ferro e magnésio verificou-se que os efeitos difusivos prevaleceram na reação de ácido fosfórico. O ferro devido sua forma mineral estabilizada, e o magnésio devido sua menor reatividade ($Mg(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mg^{+2} + 2OH^- + 2H^+ \rightarrow Mg^{+2} + 2H_2O$), e notadamente devido sua maior granulometria (Tabela 3.2).

4.1.4 Recuperação de P_2O_5

Na Tabela 4.11, uma análise individual da recuperação de P_2O_5 , como foi realizada para os itens anteriores, poderia inferir em conclusões equivocadas sobre os efeitos dos contaminantes para este parâmetro. No entanto, incluindo-se nesta análise as respostas das perdas em P_2O_5 (Item 2.3.1.1), juntamente com outros parâmetros relacionados, torna-se então possível identificar de forma mais clara os fenômenos reacionais que compuseram as respostas de recuperação. O Apêndice A (Tabela A 1.1) apresenta as informações analíticas que constituíram as recuperações e perdas de P_2O_5 .

Não é desejável em unidades industriais que as recuperações globais de P_2O_5 sejam inferiores a 94% (ROCHA, 1991), ou seja, de todo o P_2O_5 insolúvel (concentrado fosfático: fluorapatita) alimentado nos reatores de solubilização, cerca de 94% deve ser solubilizado na forma de solução de ácido fosfórico, sendo o restante considerado como perdas. Assim, maiores recuperações de P_2O_5 trata-se de um objetivo econômico elementar a ser alcançado.

A Tabela 4.11 apresenta as respostas de recuperação e perdas para os ensaios experimentais realizados com o ácido fosfórico.

Tabela 4.11 - Resultados de recuperação e perdas obtidos nas reações de ácido fosfórico.

Exp.	Viscosidade (cSt)	SO_4^{-2}	Recuperação P_2O_5	Perdas Inatacado (Equação 2.10)	Perdas Cocrystal (Equação 2.11)	Perdas Solúveis (Equação 2.12)
A	1,30	2,03%	94,70%	0,72%	3,49%	1,09%
B	1,32	2,07%	94,37%	1,29%	3,17%	1,17%
C	1,40	3,87%	89,58%	7,86%	1,31%	1,25%
D	1,41	4,18%	86,89%	10,59%	1,32%	1,20%
E	1,33	2,18%	93,39%	2,25%	3,18%	1,18%
F	1,37	2,31%	92,52%	2,48%	3,79%	1,21%
G	1,43	4,59%	85,95%	11,26%	1,55%	1,23%
H	1,45	4,97%	80,53%	14,63%	3,64%	1,20%

É possível verificar na Tabela 4.11 que aumentos das perdas inatacado ocorrem principalmente na presença de alumínio, que foram intensificadas quando combinadas com os demais contaminantes. Estas perdas ocorreram devido ao excesso de sulfato livre no meio reacional, que provocou o bloqueio do concentrado fosfático (Item 4.1.3).

As perdas cocristal reduziram com o aumento dos teores de sulfato livre no meio reacional (em detrimento ao aumento das perdas inatacado), no entanto, elas aumentaram com o aumento da viscosidade do ácido fosfórico (maior resistência aos fenômenos difusivos).

As perdas solúveis são apresentadas somente como composição ao resultado de recuperação em P_2O_5 , uma vez que estas ocorrem na etapa de filtração (Item 4.1.5).

A Tabela 4.12 apresenta os efeitos mais significativos dos contaminantes sobre a recuperação de P_2O_5 , apresentando um coeficiente de correlação quadrática igual a 0,8591, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.

Tabela 4.12 - Efeitos dos contaminantes sobre a recuperação de P_2O_5 .

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(5)	p
Média (%)	89,74	0,78	114,50	0
Al₂O₃ (L)	-8,01	1,57	-5,11	0,0037
MgO (L)	-3,29	1,57	-2,10	0,0901

A análise dos efeitos na recuperação de P_2O_5 ($p \leq 0,1$) não apresentou interferência para o elemento ferro e suas interações, ou seja, o contaminante ferro apresentou características mineralógicas (proveniente do processo de beneficiamento) em que prevaleceram os efeitos difusivos na etapa de solubilização.

O maior efeito observado foi para o alumínio, sendo este cerca de 2,5 vezes maior que o efeito causado pelo magnésio. Isto reforça a evidência de inativação da reação com a alta reatividade do alumínio, uma vez que os incrementos de concentração dos sais de ferro e de alumínio (absolutos) nas soluções de ácido fosfórico foram semelhantes, ou seja, em torno de 0,6% (Tabela 4.1).

O efeito do contaminante magnésio também foi significativo. Apresentou, da mesma maneira que o alumínio, características singulares na etapa de solubilização (em menor efeito). As interações com o contaminante alumínio não apresentaram efeitos significativos devido, principalmente, ao maior efeito do alumínio em comparação às demais respostas.

A Tabela 4.13 mostra o resultado estatístico para as perdas por inatacado, apresentando um coeficiente de correlação quadrática igual a 0,9994, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.

Tabela 4.13 - Efeitos dos contaminantes sobre as perdas inatacado.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(2)	p
Média (%)	6,39	0,0906	70,48	0,0002
Fe ₂ O ₃ (L)	1,73	0,1812	9,52	0,0109
Al ₂ O ₃ (L)	9,40	0,1812	51,88	0,0004
MgO (L)	2,54	0,1812	14,02	0,0050
Fe ₂ O ₃ (L) com Al ₂ O ₃ (L)	1,33	0,1812	7,31	0,0182
Al ₂ O ₃ (L) com MgO (L)	1,18	0,1812	6,51	0,0228

As perdas por inatacado caracterizam-se principalmente pelo bloqueio das reações, normalmente causada pelo excesso de sulfato livre no meio reacional, que promoveu a formação de sulfato de cálcio na superfície das partículas de concentrado fosfático, impedindo a continuidade das reações de solubilização.

Assim, foram verificadas maiores perdas por inatacado nos experimentos com maior concentração de alumínio, decorrente do bloqueio causado pelo excesso de sulfato livre nestes experimentos (consumo de H⁺ livre pelo alumínio). Os efeitos do contaminante alumínio mostraram-se superiores até mesmo à própria média das respostas analisadas.

O efeito do ferro foi em torno de 82% menor que o efeito do alumínio e 32% menor que o efeito do magnésio. O maior efeito causado pelo magnésio, quando comparado com o ferro, certamente foi provocado pela redução da reatividade do H⁺ livre no meio reacional devido sua reação com o hidróxido de magnésio.

Foi possível verificar os efeitos combinados entre o alumínio (mais reativo) e os demais contaminantes, provocados, provavelmente, pela redução dos efeitos de solubilização do ferro e magnésio com a maior concentração de íons de alumínio no meio reacional. Já para a interação do ferro com magnésio não foi possível verificar efeito significativo, certamente pela menor reatividade do magnésio (maior granulometria) e pela presença do ferro, que promoveu efeitos indutivos a cristalização (Item 4.1.5), permitindo maiores concentrações de íons no meio reacional.

A Tabela 4.14 traz o resultado estatístico para as perdas cocrystal, apresentando um coeficiente de correlação quadrática igual a 0,5082, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.

Tabela 4.14 - Efeitos dos contaminantes sobre as perdas cocrystal.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(6)	p
Média (%)	2,68	0,2917	9,19	0,0000
Al ₂ O ₃ (L)	-1,45	0,5833	-2,49	0,0472

As perdas cocristal caracterizam-se principalmente pela deficiência de sulfato livre nas reações de solubilização. Ocorrem também com a formação de sais complexos de contaminantes, em que a solubilidade do fosfato fica parcial (P_2O_5 CNA), permanecendo no fosfogesso como perdas. É importante notar, diante do conceito apresentado, que altas perdas de P_2O_5 inatacado certamente decorrem em menores perdas por cocristalização, ou seja, são grandezas normalmente antagônicas quando se trata do controle de sulfato livre no meio reacional. Assim, conforme apresentado na Tabela 4.14, verificou-se uma redução das perdas cocristal com a presença do alumínio.

No entanto, as perdas por cocristalização não podem ser analisados isoladamente, ou seja, embora as perdas cocristal de P_2O_5 terem sido menores com a maior concentração de alumínio; decorreram em menores recuperações de P_2O_5 , que é o maior objetivo a ser alcançado.

É possível verificar desta forma que as perdas cocristal foram apenas uma resposta do aumento das perdas inatacado nos experimentos, não tendo desta forma relevância a uma análise de ganhos para o processo produtivo, o que pode ser evidenciado pelo baixo coeficiente de correlação encontrado (0,5082).

A Tabela 4.15 mostra o resultado estatístico para as perdas solúveis, apresentando um coeficiente de correlação quadrática igual a 0,9486, em que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.

Tabela 4.15 - Efeitos dos contaminantes sobre as perdas solúveis.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(3)	p
Média (%)	1,19	0,0059	201,66	0,0000
Al_2O_3 (L)	0,06	0,0118	4,87	0,0166
MgO (L)	0,03	0,0118	2,33	0,1024
Fe_2O_3 (L) com Al_2O_3 (L)	-0,05	0,0118	-4,02	0,0276
Al_2O_3 (L) com MgO (L)	-0,04	0,0118	-3,17	0,0503

Conforme mencionado anteriormente, as perdas solúveis são apresentadas somente como composição aos resultados de recuperação de P_2O_5 , ou seja, não são inerentes ao processo de solubilização, e sim ao processo de cristalização.

Desta forma, embora a análise estatística das perdas solúveis de P_2O_5 tenha apresentado efeitos relevantes ($p \leq 0,1$) para alguns contaminantes e suas combinações; apresentam grandezas pequenas (Apêndice A), inerentes às imprecisões do processo analítico. É importante ainda salientar que as perdas solúveis são respostas decorrentes dos resultados

analíticos de P_2O_5 solúvel contido do fosfogesso após lavagem deste por água destilada, que aumentam ainda mais a irrelevância quanto à recuperação de P_2O_5 .

O Item 4.1.5 apresenta informações relevantes quanto aos aspectos de filtragem, os quais apresentam direta relação com as perdas solúveis em um processo de filtração.

4.1.5 Filtrabilidade do Fosfogesso

Após as reações de solubilização do concentrado fosfático em ácido fosfórico, há então o processo de separação da solução de ácido fosfórico do fosfogesso formado. Nesta etapa a solução de ácido fosfórico permeia pela porosidade da torta de fosfogesso formada, sobre o meio filtrante, sob a ação de um vácuo (Figura 2.4). A solução de ácido fosfórico que fica contida no fosfogesso é chamada de perdas solúveis do processo. Para redução destas perdas, aplica-se industrialmente a lavagem da torta de fosfogesso com água normalmente proveniente de processos de lavagem de gases, que substitui a solução de ácido fosfórico contida nas porosidades do fosfogesso, aumentando assim a recuperação de P_2O_5 no processo.

Verifica-se, portanto, que a filtrabilidade e lavagem do fosfogesso tem relação direta com as perdas solúveis, que serão tão maiores quanto menor for a filtrabilidade do fosfogesso (permeação da água de lavagem pelo fosfogesso), ou seja, mais deficiente for a lavagem do fosfogesso.

Os testes experimentais de filtração tiveram como principal objetivo identificar a influência dos contaminantes (ferro, alumínio e magnésio) na filtrabilidade da torta de fosfogesso $\langle\alpha\rangle$. Os experimentos de filtração foram realizados com misturas de fosfogesso (30% p/p) e água destilada, garantindo desta forma uma confiabilidade dos parâmetros físico-químicos (densidade, viscosidade, etc.) do fluido filtrante.

A filtrabilidade é um parâmetro diretamente relacionado com a forma, a distribuição granulométrica e o tamanho dos cristais de fosfogesso formados na reação de solubilização do ácido fosfórico.

Quanto à forma dos cristais de fosfogesso verificou-se que não houve alteração entre os experimentos, o que é consistente com a metodologia experimental estabelecida em que a formação cristalina é induzida, ou seja, há presença de sementes de fosfogesso no meio reacional antes do início das reações. Os cristais de fosfogesso apresentaram forma

predominantemente romboédrica em todos os experimentos, conforme pode ser verificado na Figura 4.1.

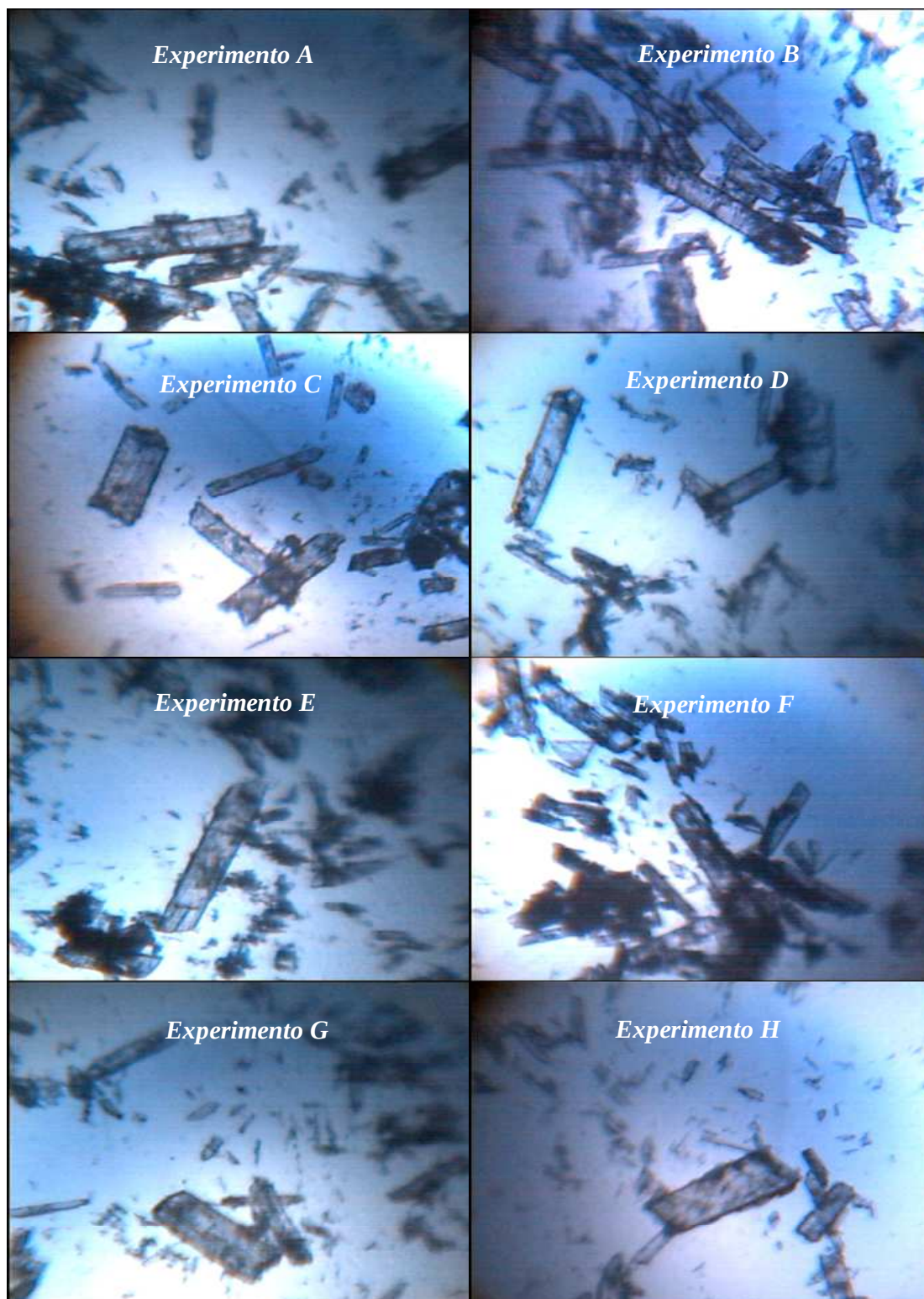


Figura 4.1 - Forma dos cristais de fosfogesso.

A distribuição granulométrica no processo de cristalização do fosfogesso identifica a regularidade da formação dos cristais. Em um processo industrial de produção de ácido fosfórico é esperado uma distribuição granulométrica regular (baixa dispersão) para o fosfogesso (Figura 2.8), o qual determinará parâmetros importantes de projeto para filtração como, por exemplo, a definição da malha do meio filtrante e a indicação sobre a área necessária de filtração para o fosfogesso.

Desta forma, uma ampla distribuição granulométrica poderia promover um “entrelaçamento” dos cristais, ou seja, um preenchimento das porosidades de cristais maiores por cristais menores, provocando uma impermeabilidade na torta de fosfogesso, reduzindo com isto a filtrabilidade e aumentando as perdas solúveis.

Na indústria de ácido fosfórico é amplamente difundido como parâmetro de desempenho para a filtração (filtrabilidade) a seguinte informação: toneladas de ácido fosfórico em forma de P_2O_5 / dia / m^2 de área filtrante, em que o P_2O_5 fica em evidência unicamente pelo propósito do negócio. Um intervalo indicativo para a filtrabilidade industrial pode ser indicado entre 5,0 a 10,0 $t_{P_2O_5}/dia/m^2$. Os testes de filtrabilidade neste trabalho foram realizados com água destilada (maior confiabilidade dos parâmetros físico-químicos do fluido filtrante), não apresentando desta forma referência explícita com os parâmetros de filtração obtidos na indústria de ácido fosfórico. O Apêndice A (Tabela A 1.2) apresenta os parâmetros para a determinação da resistividade da torta de fosfogesso.

As distribuições granulométricas dos cristais de fosfogesso foram praticamente uniformes para todos os experimentos (modelo Rosin, Rammler e Bennet), conforme apresentado na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Distribuição granulométrica do fosfogesso.

Experimento	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	$D_{63,2}$	n	R^2
A	-1	-1	-1	47,74	1,08	0,9970
B	+1	-1	-1	46,70	1,08	0,9988
C	-1	+1	-1	42,53	1,03	0,9982
D	+1	+1	-1	44,30	1,00	0,9965
E	-1	-1	+1	41,90	1,01	0,9976
F	+1	-1	+1	45,74	1,07	0,9976
G	-1	+1	+1	39,47	0,96	0,9979
H	+1	+1	+1	44,83	0,96	0,9954

onde $D_{63,2}$ e n são os parâmetros do modelo RRB obtidos para o fosfogesso, o qual é definido pela Equação 4.1.

$$X = 1 - e^{-\left(\frac{D}{D_{63,2}}\right)^n} \quad (4.1)$$

em que, X é a fração mássica de partículas com diâmetro menor que D [μm].

Foi possível verificar que, ainda com distribuições granulométricas regulares, houve diferenças significativas na filtrabilidade, certamente provocadas pelo tamanho dos cristais de fosfogesso que, embora com variações relativamente pequenas (D_{50} entre 27 e 34 μm), direcionaram os resultados de filtrabilidade dos experimentos.

Os tamanhos característicos dos cristais de fosfogesso (D_{50}) apresentaram relação direta com o diâmetro de Sauter (D_{Sauter}), o que era esperado uma vez que estes apresentaram formas semelhantes (Figura 4.1). O diâmetro de Sauter (D_{Sauter}), o qual definição trata-se da relação entre o volume e área das partículas, é um dos principais parâmetros da filtração. A resistividade da torta de fosfogesso indicou dois fatores preponderantes em sua formação:

- i) o tempo de indução (Figura 3.5) e,
- ii) a viscosidade do meio reacional (Item 4.1.1).

A Tabela 4.17 mostra a relação destes parâmetros e da resistividade da torta de fosfogesso em função da concentração dos contaminantes no concentrado fosfático consumido nas reações de ácido fosfórico (etapa de cristalização).

Tabela 4.17 - Resultados da filtrabilidade da torta de fosfogesso ($\langle\alpha\rangle$).

Experimento	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	D_{Sauter} (μm)	D_{50} (μm)	$\langle\alpha\rangle$ (m/kg)	$t_{indução}$ (min)	Viscosidade (cSt)
G	-1	+1	+1	9,4	27,0	22.621	1,6	1,43
E	-1	-1	+1	10,0	29,1	18.943	2,3	1,33
C	-1	+1	-1	10,2	29,8	19.636	2,0	1,4
H	+1	+1	+1	10,3	30,6	14.523	3,8	1,45
D	+1	+1	-1	10,7	30,8	13.059	5,4	1,41
F	+1	-1	+1	11,1	32,5	9.671	6,4	1,37
B	+1	-1	-1	11,9	33,3	7.050	10,4	1,32
A	-1	-1	-1	12,2	34,0	6.623	8,2	1,3

Verifica-se na Tabela 4.17 que a melhor filtrabilidade da torta de fosfogesso (menor resistividade $\langle\alpha\rangle$) ocorreu no experimento com a menor concentração de impurezas (Experimento A). O contaminante ferro apresentou-se nitidamente como um elemento indutor

da cristalização (postergação da formação de novos cristais), enquanto que os contaminantes alumínio e magnésio (mais reativos), pelo contrário, promoveram reduções acentuadas no tempo de indução. É possível ainda verificar nos experimentos com alta concentração do contaminante ferro (Experimentos H, D, F e B) que, mesmo com variações de viscosidade significativas, ainda assim o tempo de indução orientou o tamanho dos cristais. A filtrabilidade destes experimentos foram maiores, ou seja, foram constatadas menores resistividades $\langle \alpha \rangle$ para as tortas de fosfogesso.

Nos experimentos em que houve altas concentrações dos contaminantes alumínio e magnésio e baixa concentração do contaminante ferro (Experimentos G, E e C), a resistividade da torta de fosfogesso aumentou significativamente, indicando assim que os efeitos da viscosidade, juntamente com o reduzido tempo de indução, conduziram os fenômenos de crescimento dos cristais. Nestes experimentos verificou-se a redução drástica dos tempos de indução, provavelmente provocado pelo excesso de cargas livres (íons) provenientes dos contaminantes alumínio e magnésio, os quais promoveram condições favoráveis à nucleação.

Em operações industriais há ocorrência de adição de elementos químicos (aditivos) ao processo de reação/filtração com o objetivo de se alcançar melhores resultados em recuperação de P_2O_5 e/ou melhores taxas de filtração para o fosfogesso. Os resultados alcançados neste trabalho indicam os riscos envolvidos quanto a adição de elementos altamente reativos com H^+ , os quais, dependendo da dosagem, poderão provocar efeitos indesejáveis ao processo, conforme os observados neste trabalho. Aditivos que contribuam com a redução da viscosidade indicam oportunidades de ganhos tanto na etapa de solubilização (reação) quanto na etapa de filtração (cristalização).

4.2 Resultados das Reações de Acidulação do TSP

Na etapa de acidulação de TSP ocorre reações entre uma solução de ácido fosfórico à aproximadamente 50% de concentração de P_2O_5 e 80-90°C de temperatura, com um concentrado fosfático de aproximadamente 36% de P_2O_5 . Ambos apresentam em suas composições a presença de contaminantes. Nos experimentos com TSP realizados neste trabalho a variação das concentrações dos contaminantes ocorrerem nas soluções de ácido fosfórico (análise sistêmica), permanecendo o concentrado fosfático invariável em sua composição química e granulométrica.

Assim, com as concentrações variáveis de contaminantes nas soluções de ácido fosfórico (Tabela 3.9), foi definida a etapa experimental para o TSP, em que três principais aspectos de adequação foram assumidos:

- i) A ampliação do planejamento experimental de 2^k para composto central com ortogonalidade e quatro réplicas no centro. Esta adequação visou alcançar equações descritivas para as respostas observadas nos experimentos com TSP, e posteriormente para o TSPG.
- ii) A equiparação absoluta da concentração dos elementos contaminantes observadas nas soluções de ácido fosfórico a 29% (Tabela 4.1) para as soluções de ácido fosfórico a 50% (Tabela 3.9), que são efetivamente utilizadas nos experimentos do TSP. Esta equivalência foi utilizada devido os experimentos com o ácido fosfórico serem realizados em concentrações extremas de contaminantes (planejamento referencial). A adequação se mostrou apropriada uma vez que resultou em um planejamento com concentrações semelhantes às observadas industrialmente.
- iii) A preparação das soluções de fosfórico P.A. com os elementos contaminantes isolados. Esta adequação promoveu uma melhor observação da influência dos íons destes contaminantes no processo reação de TSP. A utilização de soluções de ácido fosfórico provenientes de reações com concentrados fosfáticos decorrem na presença de outros sais em sua composição, que poderiam influenciar ainda mais nos resultados das reações.

O planejamento experimental alcançou 18 níveis de observações, os quais foram numerados e apresentados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Composição das soluções de ácido fosfórico consumidas no TSP ($\alpha=1,41$).

Experimento	Fe₂O₃	Fe *	Al₂O₃	Al *	MgO	Mg *
1	0,53%	-1	0,07%	-1	0,12%	-1
2	1,10%	1	0,07%	-1	0,12%	-1
3	0,53%	-1	0,67%	1	0,12%	-1
4	1,10%	1	0,67%	1	0,12%	-1
5	0,53%	-1	0,07%	-1	0,51%	1
6	1,10%	1	0,07%	-1	0,51%	1
7	0,53%	-1	0,67%	1	0,51%	1
8	1,10%	1	0,67%	1	0,51%	1
9	0,81%	0	0,37%	0	0,04%	- 1,41
10	0,81%	0	0,37%	0	0,59%	+ 1,41
11	0,81%	0	0,00%	- 1,41	0,31%	0
12	0,81%	0	0,79%	+ 1,41	0,31%	0
13	0,41%	- 1,41	0,37%	0	0,31%	0
14	1,21%	+ 1,41	0,37%	0	0,31%	0
15	0,81%	0	0,37%	0	0,31%	0
16	0,81%	0	0,37%	0	0,31%	0
17	0,81%	0	0,37%	0	0,31%	0
18	0,81%	0	0,37%	0	0,31%	0

De maneira geral os resultados da acidulação de TSP foram qualitativamente condizentes com as expectativas provenientes da experiência industrial. Os contaminantes ferro, alumínio e magnésio, na forma de íons presentes nas soluções de ácido fosfórico consumido no TSP, reduziram efetivamente as conversões (solubilização do concentrado fosfático em fosfatos solúveis em citrato neutro de amônio e/ou em água). Os teores de acidez fosfórica residual e de umidade livre no TSP aumentaram com o aumento da concentração dos contaminantes nas soluções de ácido fosfórico. Por meio da análise realizada neste trabalho foi possível quantificar os efeitos da presença dos contaminantes nas respostas de interesse da indústria.

4.2.1 Conversões de P_2O_5 no TSP

Assim como o processo de produção de ácido fosfórico, o processo de produção de TSP trata-se de um processo de solubilização de concentrado fosfático, sendo que para o TSP o produto objetivo da reação é o fosfato monocálcico (CaH_2PO_4) em fase sólida, bem como outros sais que também sejam solúveis em soluções de citrato neutro de amônio e/ou em água.

A definição de conversão para o TSP pode ser verificada no Item 2.3.2. As conversões decorrem da concentração de fosfatos solúveis em citrato neutro de amônio e/ou em água presentes no TSP, imediatamente após a reação, e no final do período de cura (tempo em que se completam as reações).

Uma vez que um dos principais objetivos da indústria de TSP é a maior conversão possível do P_2O_5 contido no concentrado fosfático, o acompanhamento dos ganhos de conversão (aumento dos teores de P_2O_5 solúveis) durante o período de cura é de grande importância para observar os efeitos de retrogradação, em que podem ocorrer reduções de solubilidade, devido reações paralelas de P_2O_5 solúvel em sais complexos de contaminantes, que insolubilizam o P_2O_5 .

Experiências industriais indicam observações de retrogradação para o TSP entre o 3º e 5º dia de cura, com a estabilização das reações ocorrendo entre o 7º e o 10º dia de cura. Uma prática industrial que pode ser efetiva para reduzir (ou evitar) a retrogradação, e também alcançar maiores conversões, é a de remontagem do TSP após a reação. A movimentação do TSP faz com que este se resfrie mais rapidamente, o que acelera as reações do TSP devido a retirada de calor (reações exotérmicas). É importante, no entanto, salientar que existe uma retirada ótima de energia, uma vez que um resfriamento acentuado pode também cessar as reações que se completariam devido a falta de energia de ativação mínima.

Simular o processo industrial de cura em experimentos de bancada é algo complexo, uma vez que pilhas industriais de TSP estão sujeitas a efeitos de compressão e efeitos de isolamento térmico do interior da pilha (maior temperatura: $\approx 60^\circ C$) pela camada superficial da pilha de TSP (menor temperatura: $\approx 40^\circ C$).

Nos experimentos deste trabalho, conforme apresentado no Item 3.6, foi realizada a cura do TSP em ambiente aberto, sem efeitos de compressão, o que certamente favoreceu o processo de conversão. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam o aumento dos teores de P_2O_5 (base seca) solúveis em citrato neutro de amônia e em água respectivamente, em função da presença

dos contaminantes no ácido fosfórico consumido nos experimentos, os quais são numerados conforme a condição experimental apresentada na Tabela 4.18.

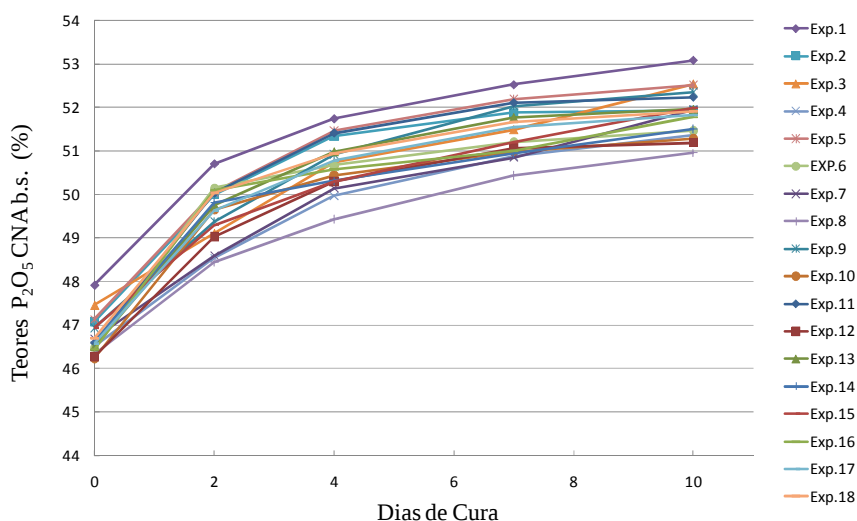


Figura 4.2 - Acompanhamento dos teores de P_2O_5 CNA (base seca) do TSP durante a cura.

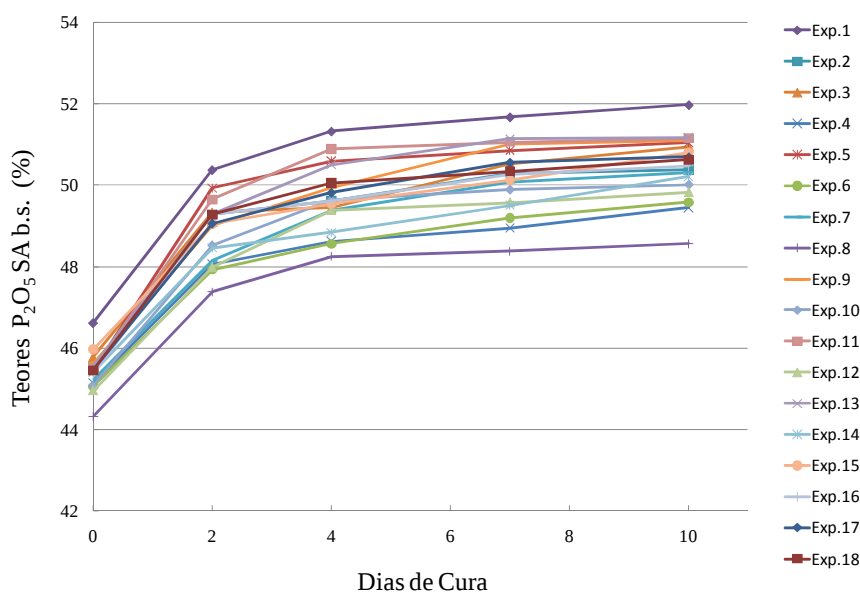


Figura 4.3 - Acompanhamento dos teores de P_2O_5 SA (base seca) do TSP durante a cura.

Foi possível verificar no acompanhamento da cura que não houve efeitos de retrogradação. Trata-se de um ponto importante de atenção para trabalhos futuros, uma vez este efeito é usualmente atribuído quase que exclusivamente aos contaminantes presentes na reação de TSP. No entanto, em ênfase a comentários anteriores, a simulação de cura foi realizada em ambiente aberto, o que também é amplamente conhecido como contribuinte para redução dos efeitos de retrogradação.

Comparando-se os aumentos das concentrações em base seca dos teores de P_2O_5 solúveis em citrato neutro de amônio (CNA) e solúveis em água (SA) verificou-se que as concentrações de P_2O_5 SA estabilizaram em torno do 4º dia de cura (Figura 4.3), enquanto que as concentrações de P_2O_5 CNA estabilizaram praticamente no 10º dia de cura (Figura 4.2). Esta observação esteve relacionada com a redução de acidez (Figura 4.10), ou seja, o ácido fosfórico livre continuou reagindo e, portanto, reduziu sua concentração, formando sais complexos de P_2O_5 com demais impurezas (ou contaminantes) presentes no TSP (solúveis em CNA). Foi notório observar que os aumentos extremos (maiores e menores) na concentração de P_2O_5 solúveis no TSP, para os dois gráficos, ocorreram onde há menor concentração de contaminantes (Experimento 1) e maior concentração de contaminantes (Experimento 8) contidas nas soluções de ácido fosfórico, respectivamente. Com isto certificou-se que de fato a presença de impurezas reduziu as conversões de P_2O_5 insolúveis em P_2O_5 solúveis. Foi possível certificar ainda que estas reduções foram tão intensas quanto maiores foram as concentrações dos contaminantes presentes na reação de TSP, as quais foram abordadas numericamente através de modelagens de conversão para o TSP.

Conforme apresentado no Item 2.3.2, com as análises de concentração de P_2O_5 CNA e SA, entre outras (Apêndice B), foi possível obter as conversões do P_2O_5 para o TSP, conforme apresentadas na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Resultados de conversão (X) de P_2O_5 CNA e SA para o TSP ($\alpha=1,41$).

Experimento	Fe*	Al*	Mg*	X CNA imediato	X CNA 10º dia	X SA imediato	X SA 10º dia
1	-1	-1	-1	56,8%	88,4%	48,8%	81,6%
2	1	-1	-1	54,5%	85,6%	44,5%	75,7%
3	-1	1	-1	54,8%	87,1%	44,1%	77,0%
4	1	1	-1	49,3%	80,5%	40,6%	68,2%
5	-1	-1	1	52,6%	85,5%	42,4%	76,5%
6	1	-1	1	50,5%	82,2%	41,4%	70,3%
7	-1	1	1	48,8%	81,7%	39,6%	71,4%
8	1	1	1	46,4%	75,4%	33,7%	60,3%
9	0	0	-1,41	51,5%	85,4%	43,2%	77,6%
10	0	0	1,41	48,0%	79,3%	40,9%	71,4%
11	0	-1,41	0	51,0%	85,5%	44,2%	78,9%
12	0	1,41	0	47,9%	78,3%	39,8%	69,9%
13	-1,41	0	0	51,6%	85,2%	45,7%	80,3%
14	1,41	0	0	46,5%	77,8%	38,9%	69,5%
15	0	0	0	48,4%	80,4%	42,3%	72,9%
16	0	0	0	49,1%	81,8%	42,5%	73,8%
17	0	0	0	49,0%	81,3%	42,1%	74,5%
18	0	0	0	49,2%	81,6%	41,4%	73,6%

Com os resultados obtidos na Tabela 4.19 foi possível obter com tratamentos estatísticos as equações que se ajustaram aos resultados experimentais das conversões de P_2O_5 (CNA e SA) em função dos números adimensionais para as concentrações de ferro, alumínio e magnésio contidas nas soluções de ácido fosfórico (Fe^* , Al^* e Mg^*) consumidas nos experimentos de TSP.

O ajuste destas equações com as variáveis codificadas (Equações 3.3, 3.4 e 3.5) são representadas pelas Equações 4.2 a 4.5, cujo coeficiente de correlação quadrática foi de 0,8886; 0,9817; 0,8908 e 0,9547 respectivamente, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos. Os parâmetros dessas equações foram aqueles que apresentaram significância estatística $p \leq 0,10$. No Apêndice C encontram-se os tratamentos estatísticos das equações apresentadas.

$$X_{CNA \text{ imediato}} (\%) = 48,47 - 1,63 \cdot Fe^* + 0,74 \cdot (Fe^*)^2 - 1,62 \cdot Al^* + 0,96 \cdot (Al^*)^2 - 1,85 \cdot Mg^* + 1,09 \cdot (Mg^*)^2 \quad (4.2)$$

$$X_{CNA \text{ } 10^\circ \text{ dia}} (\%) = 81,06 - 2,46 \cdot Fe^* + 0,45 \cdot (Fe^*)^2 - 2,28 \cdot Al^* + 0,65 \cdot (Al^*)^2 - 2,12 \cdot Mg^* + 0,91 \cdot (Mg^*)^2 - 0,85 \cdot Fe^* \cdot Al^* - 0,52 \cdot Al^* \cdot Mg^* \quad (4.3)$$

$$X_{SA \text{ imediato}} (\%) = 42,01 - 2,04 \cdot Fe^* - 2,11 \cdot Al^* - 2,02 \cdot Mg^* \quad (4.4)$$

$$X_{SA \text{ } 10^\circ \text{ dia}} (\%) = 73,53 - 3,95 \cdot Fe^* - 3,33 \cdot Al^* - 2,72 \cdot Mg^* - 0,95 \cdot Fe^* \cdot Al^* \quad (4.5)$$

As Figuras 4.4 a 4.9 ilustram as superfícies de resposta para as conversões de P_2O_5 (TSP imediato e curado) em função da variação das concentrações dos contaminantes ferro, alumínio e magnésio nas soluções de ácido fosfórico consumidas no TSP.

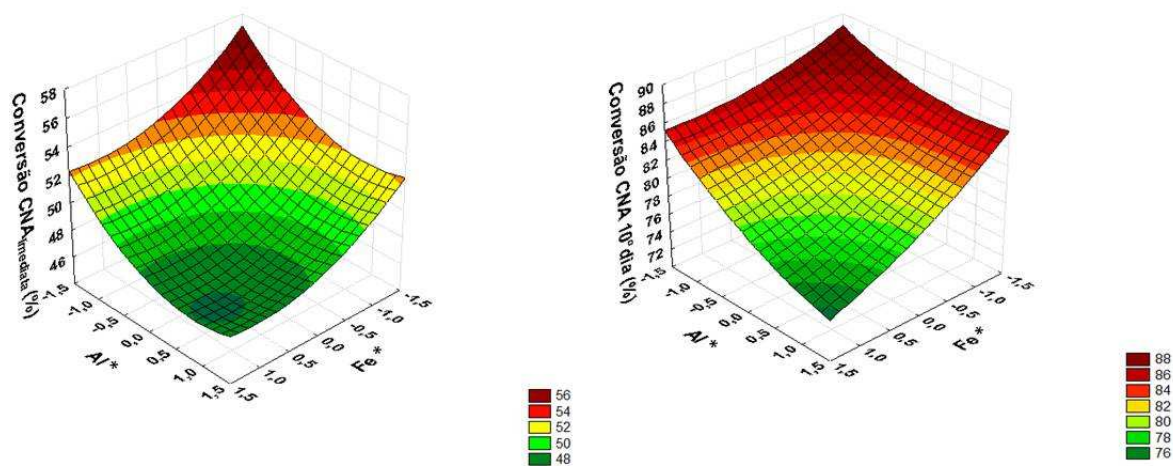


Figura 4.4 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 CNA para $Mg^* = 0$.

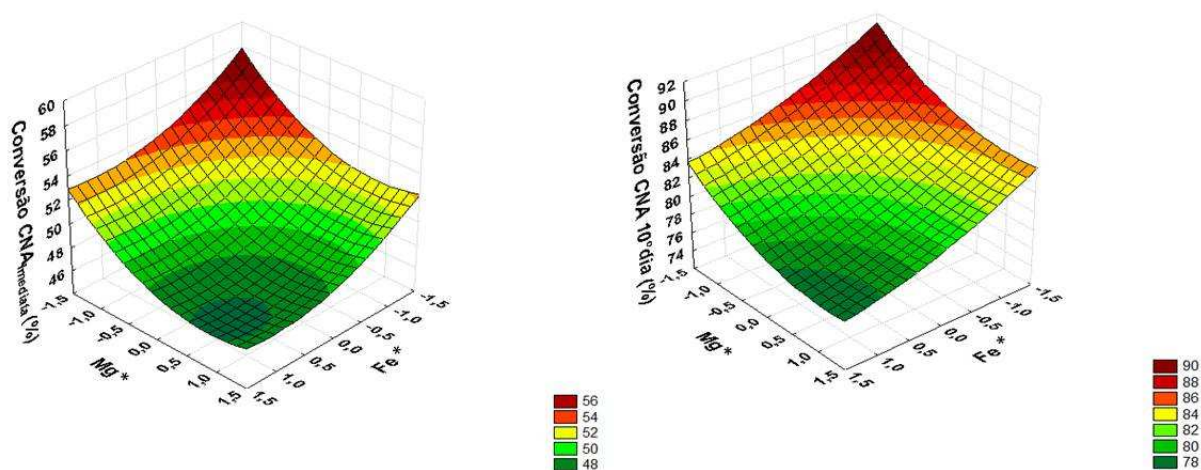


Figura 4.5 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 CNA para $Al^* = 0$.

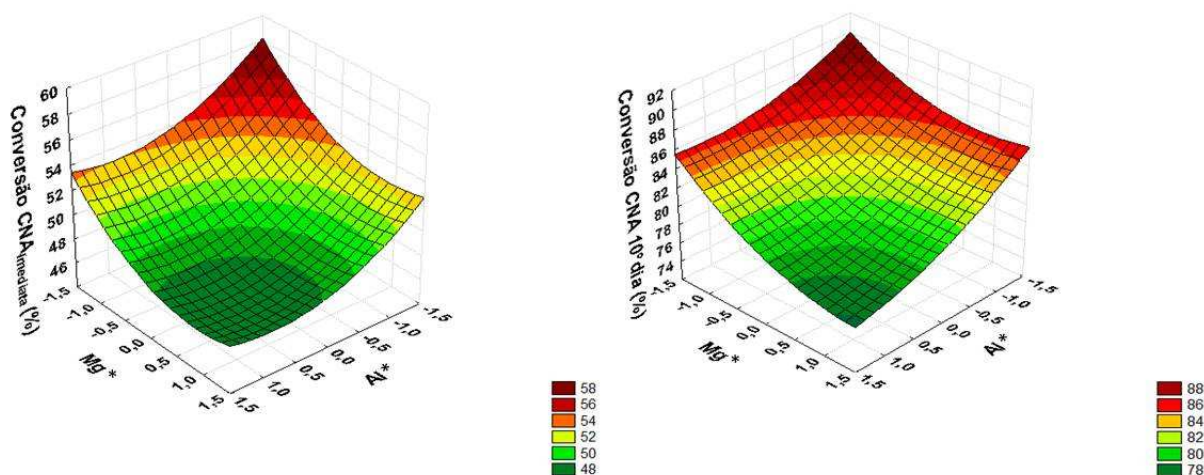


Figura 4.6 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 CNA para $Fe^* = 0$.

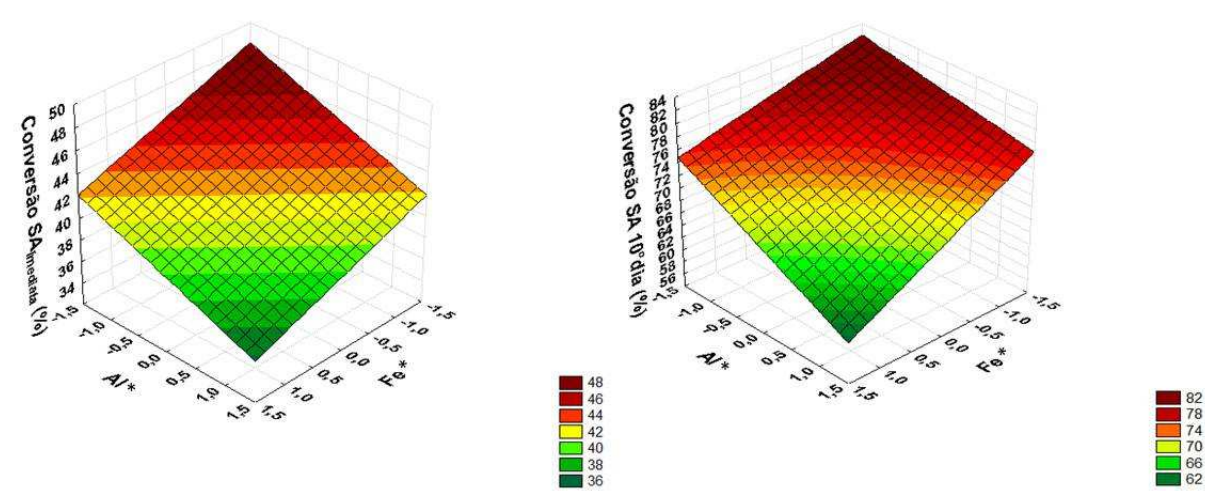


Figura 4.7 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 SA para $Mg^* = 0$.

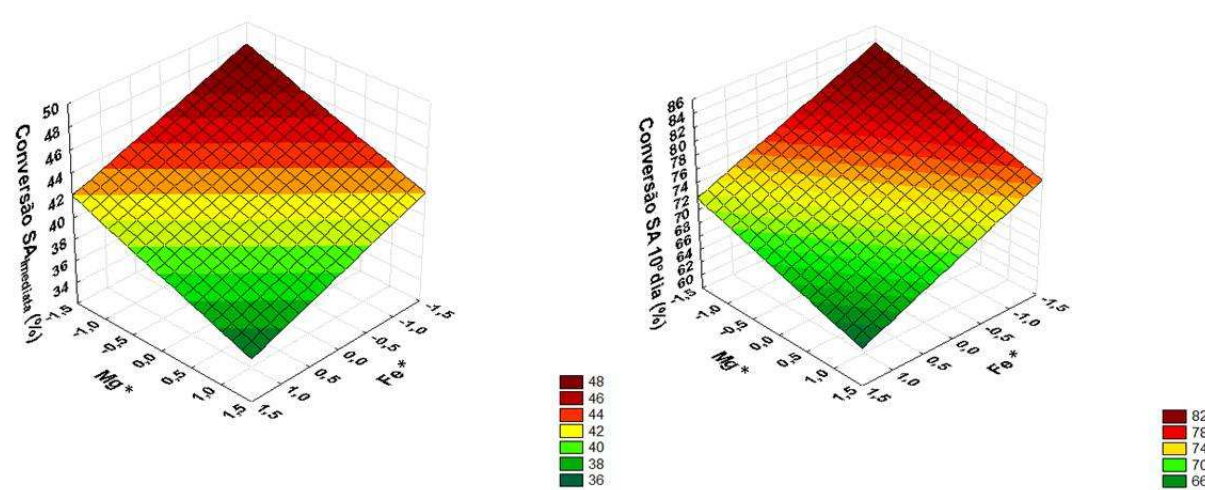


Figura 4.8 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 SA para $Al^* = 0$.

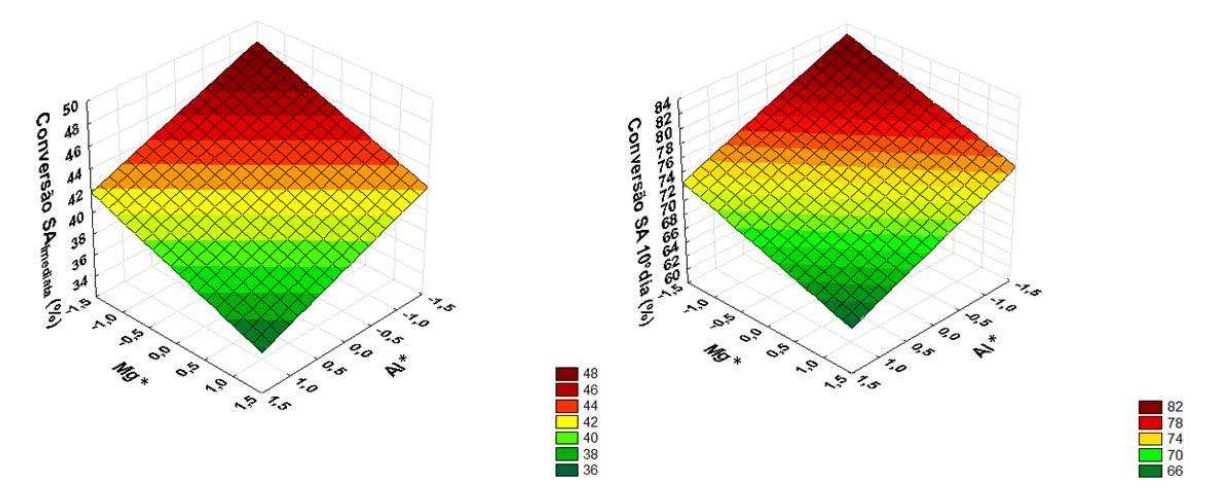


Figura 4.9 - Superfícies de resposta da conversão de P_2O_5 SA para $Fe^* = 0$.

As conversões imediatas são usualmente parâmetros referenciais na identificação das conversões finais. Estão estreitamente relacionadas com as especificações físico-químicas dos materiais participantes da reação (ácido fosfórico, concentrado fosfático, aditivos de reação) e com a homogeneidade da mistura de reação.

As superfícies de respostas para as conversões de P_2O_5 SA (imediata e após cura) apresentaram características mais lineares. Uma influência da combinação dos contaminantes ferro e alumínio pode ser observada para as conversões de P_2O_5 SA curado, possivelmente provocado, ou pela formação de algum sal complexo solúvel em água com estes elementos, ou então por alguma imprecisão analítica ou amostral, uma vez que a interação observada tem o menor efeito entre as demais. Estas respostas foram coerentes com as reações de formação dos sais fosfáticos solúveis em água (fosfatos monocálcicos), pois sua formação depende praticamente da presença de ácido fosfórico do meio reacional, sendo os contaminantes reagentes concorrentes desta reação.

As conversões de P_2O_5 CNA (imediata e curado) apresentaram perfis quadráticos. Estas respostas também foram consistentes com as reações de formação de sais fosfáticos complexos (solúveis em soluções de citrato neutro de amônio), ou seja, as reações com contaminantes são complexas e interdependentes, as quais promovem respostas não lineares com as observadas nas Figuras 4.4 a 4.9.

O efeito dos contaminantes no processamento de TSP ainda é muito incipiente. Embora as conversões observadas nas Figuras 4.4 a 4.9 possam apresentar algumas vezes singularidades entre um elemento e outro, não contextualizam explicitamente observações que não estejam relacionadas com a formação de sais complexos no TSP, os quais não são identificáveis neste trabalho. Contudo, pode-se identificar que, sistematicamente, conversões máximas foram alcançadas em níveis inferiores de concentrações de contaminantes, enquanto que conversões mínimas em níveis superiores de concentrações de contaminantes. Uma análise do impacto das respostas de conversão na cadeia de processamento é apresentada no Item 4.2.3.

4.2.2 Teores de Acidez Fosfórica Residual e Umidade Livre no TSP

Do excesso de ácido fosfórico nas reações de TSP ($RA >$ estequiométrico: Item 2.3.2), das ineficiências do processo produtivo, e da necessidade de fase líquida para que ocorram as reações é que decorrem a presença de acidez fosfórica residual e umidade livre no TSP produzido, as quais contribuem para o aumento das conversões durante as reações, no entanto, em teores muito elevados (superiores ao apresentado na Tabela 2.2), podem apropriar ao TSP características indesejáveis como o aumento da higroscopicidade e a tixotropia do produto.

A presença de acidez fosfórica residual no TSP, por aumentar a solubilidade do material, aumenta por consequência a aversez deste produto por água. A água, embora apresente contribuição para a continuidade das reações; quando em excesso no TSP, intensifica os efeitos tixotrópicos do material. Estes efeitos (tixotropia e higroscopicidade) são indesejáveis ao processo seguinte de granulação.

Por isso, usualmente, as reações industriais de TSP apresentam faixas de operação muito típicas que promovam a formação dos produtos de tal forma que a acidez fosfórica residual e a umidade livre reduzam durante o processo de cura, atingindo valores ótimos (Tabela 2.3) no final das reações.

A redução de acidez fosfórica residual ocorre devido a continuidade das reações durante o período de cura do TSP, aumentando as conversões do processo (Item 2.3.2). A combinação da presença de alta umidade no TSP imediato, a elevada temperatura do TSP durante a cura (reações exotérmicas) e a baixa umidade relativa ambiente promovem a migração da umidade do TSP para o meio ambiente, fazendo com que a umidade livre do produto caia durante a cura.

Assim como foram observados aumentos nos teores de P_2O_5 solúveis durante a cura, foram também observadas reduções nos teores de acidez fosfórica residual e de umidade livre durante a cura, os quais são apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11, em função da concentração dos contaminantes nas soluções de ácido fosfórico consumidas no TSP.

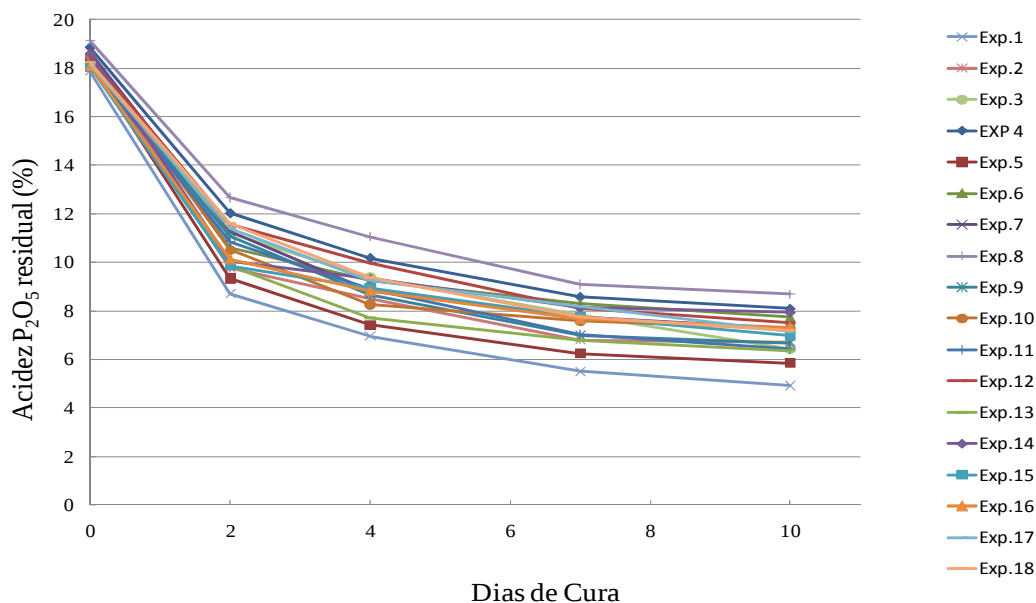


Figura 4.10 - Teores de acidez P_2O_5 residual do TSP durante a cura.

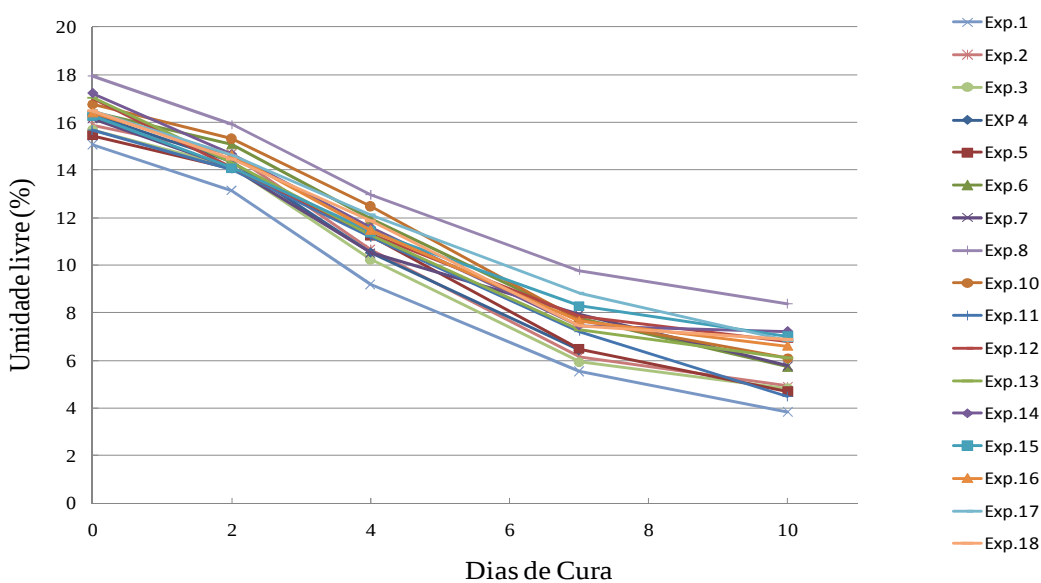


Figura 4.11 - Teores de umidade livre do TSP durante a cura.

Foi possível verificar durante o acompanhamento da cura uma redução acentuada da acidez fosfórica residual até aproximadamente o 4º dia de cura, o que foi consistente com alta solubilização do fosfato insolúvel (fluorapatita) em fosfato monocálcico ($Ca(H_2PO_4)_2$), ou seja, P_2O_5 SA, observada na Figura 4.3. Em seguida, as reduções continuaram em menor taxa,

também condizentes com os aumentos de formação de sais complexos de fosfato, que foram verificados pelo aumento das concentrações de P_2O_5 CNA no TSP (Figura 4.2).

Os maiores teores de acidez fosfórica residual no TSP (RA idênticas) ocorreram em experimentos com maior concentração de contaminantes nas soluções de ácido fosfórico. As reações concorrentes com os contaminantes (Item 2.5.2) e as limitações difusivas provocadas pela maior viscosidade do ácido fosfórico nestes experimentos desfavoreceram a reação de solubilização do fosfato, decorrendo em menores conversões e, conseqüentemente, em maiores concentrações de acidez fosfórica residual no produto final.

A redução de umidade livre foi consistente com o processo de cura, ou seja, certamente houve migração da umidade para o meio ambiente devido os fatores mencionados anteriormente, e que certamente foi favorecida pela escala e exposição do TSP durante o período de cura (experimentos de bancada). Outro aspecto relevante que pode ser considerado quanto a redução de umidade do TSP seria o consumo da umidade livre para a formação de sais complexos hidratados durante a cura, em que a umidade livre passa a fazer parte da composição das moléculas (deixando de ser umidade livre), o que justificaria a continuidade acentuada da redução de umidade livre durante todo o período de cura.

Assim como para os aumentos de solubilidade do P_2O_5 durante a cura, foi notório também que os extremos de maiores e menores reduções nos teores de acidez fosfórica residual e de umidade livre, para os dois gráficos, ocorrem nos experimento onde há menor concentração de contaminantes (Experimento 1) e maior concentração de contaminantes (Experimento 8) contidas nas soluções de ácido fosfórico, respectivamente. Com isto ratificou-se que a presença dos contaminantes reduziu as conversões de P_2O_5 insolúveis em P_2O_5 solúveis, promovendo assim maiores teores de acidez fosfórica residual e umidade livre para o TSP produzido.

Também foi possível certificar que estes aumentos da acidez fosfórica residual foram tão intensos quanto maiores foram as concentrações de contaminantes presentes nas reações de TSP, que serão abordadas numericamente através de modelagens destas variáveis. A Tabela 4.20 apresenta as análises de acidez fosfórica residual e de umidade livre (imediato e curado) obtidas no TSP.

Tabela 4.20 - Resultados de acidez fosfórica residual e umidade livre para o TSP ($\alpha=1,41$).

Experimento	Fe^*	Al^*	Mg^*	Acidez _{imediato}	Acidez _{10° dia}	Umidade _{imediato}	Umidade _{10° dia}
1	-1	-1	-1	17,9%	4,9%	15,1%	3,8%
2	1	-1	-1	18,5%	6,7%	15,9%	4,9%
3	-1	1	-1	18,3%	6,4%	15,7%	4,8%
4	1	1	-1	18,9%	8,1%	16,3%	6,0%
5	-1	-1	1	18,3%	5,9%	15,4%	4,7%
6	1	-1	1	18,4%	7,8%	16,5%	5,7%
7	-1	1	1	18,7%	7,3%	16,2%	5,8%
8	1	1	1	19,1%	8,7%	18,0%	8,4%
9	0	0	-1,41	18,1%	6,7%	15,4%	5,0%
10	0	0	1,41	18,5%	7,3%	16,8%	6,1%
11	0	-1,41	0	18,1%	6,4%	15,7%	4,5%
12	0	1,41	0	18,5%	7,5%	17,0%	6,8%
13	-1,41	0	0	18,2%	6,4%	17,0%	6,1%
14	1,41	0	0	18,6%	7,9%	17,2%	7,2%
15	0	0	0	18,1%	7,0%	16,3%	7,0%
16	0	0	0	18,1%	7,3%	16,4%	6,6%
17	0	0	0	18,2%	7,2%	16,5%	6,8%
18	0	0	0	18,2%	7,2%	16,5%	6,9%

Com os resultados obtidos na Tabela 4.20 foi possível obter com tratamentos estatísticos as equações que se ajustaram aos resultados experimentais dos teores de acidez fosfórica residual e umidade livre em função dos números adimensionais para as concentrações de ferro, alumínio e magnésio contidas nas soluções de ácido fosfórico (Fe^* , Al^* e Mg^*) consumidas nos experimentos de TSP.

O ajuste destas equações com as variáveis codificadas (Equações 3.3, 3.4 e 3.5) são representadas pelas Equações 4.6 a 4.9, onde são incluídos os parâmetros que apresentam significância estatística $p \leq 0,1$, cujos coeficientes de correlação quadrática foi de 0,8936; 0,9346; 0,9669 e 0,9203 respectivamente, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos.. No Apêndice C encontram-se os tratamentos estatísticos das equações apresentadas.

$$\text{Acidez}_{\text{imediato}} (\%) = 18,12 + 0,20 \cdot Fe^* + 0,15 \cdot (Fe^*)^2 + 0,21 \cdot Al^* + 0,10 \cdot (Al^*)^2 + 0,12 \cdot Mg^* + 0,11 \cdot (Mg^*)^2 \quad (4.6)$$

$$\text{Acidez}_{10^\circ \text{ dia}} (\%) = 7,04 + 0,75 \cdot Fe^* + 0,56 \cdot Al^* + 0,35 \cdot Mg^* \quad (4.7)$$

$$\text{Umidade}_{\text{imediato}} (\%) = 16,39 + 0,54 \cdot \text{Fe}^* + 0,43 \cdot \text{Al}^* + 0,42 \cdot \text{Mg}^* - 0,21 \cdot (\text{Mg}^*)^2 + 0,16 \cdot \text{Fe}^* \cdot \text{Mg}^* + 0,14 \cdot \text{Al}^* \cdot \text{Mg}^* \quad (4.8)$$

$$\text{Umidade}_{10^{\circ}\text{dia}} (\%) = 6,78 + 0,62 \cdot \text{Fe}^* + 0,75 \cdot \text{Al}^* - 0,59 \cdot (\text{Al}^*)^2 + 0,55 \cdot \text{Mg}^* - 0,64 \cdot (\text{Mg}^*)^2 \quad (4.9)$$

As figuras 4.12 a 4.17 apresentam as superfícies de resposta para os teores de acidez fosfórica residual e umidade livre (TSP imediato e curado) em função da variação das concentrações dos contaminantes presentes no ácido fosfórico:

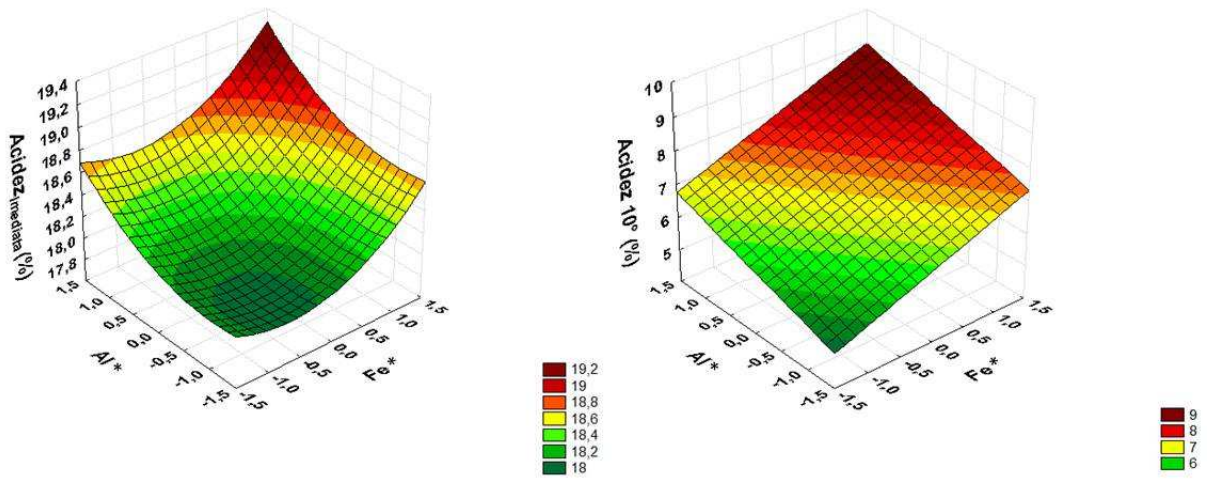


Figura 4.12 - Superfícies de resposta da acidez fosfórica residual do TSP para $\text{Mg}^* = 0$.

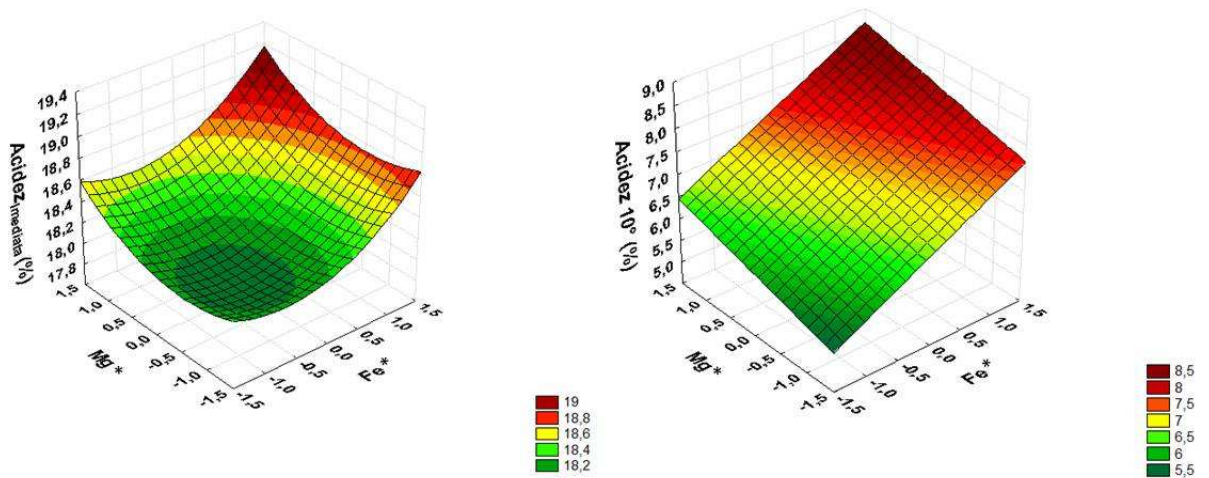


Figura 4.13 - Superfícies de resposta da acidez fosfórica residual do TSP para $\text{Al}^* = 0$.

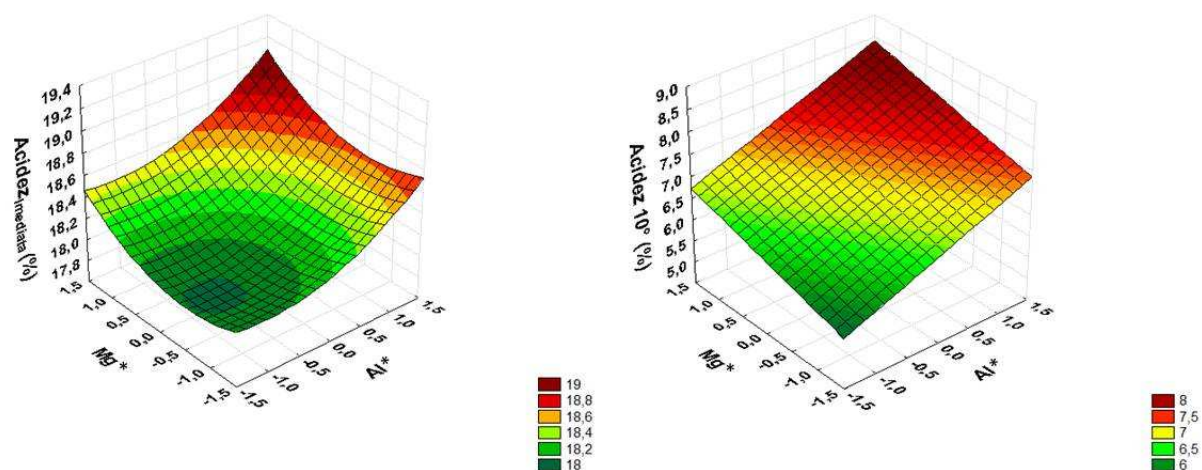


Figura 4.14 - Superfícies de resposta da acidez fosfórica residual do TSP para $Fe^* = 0$.

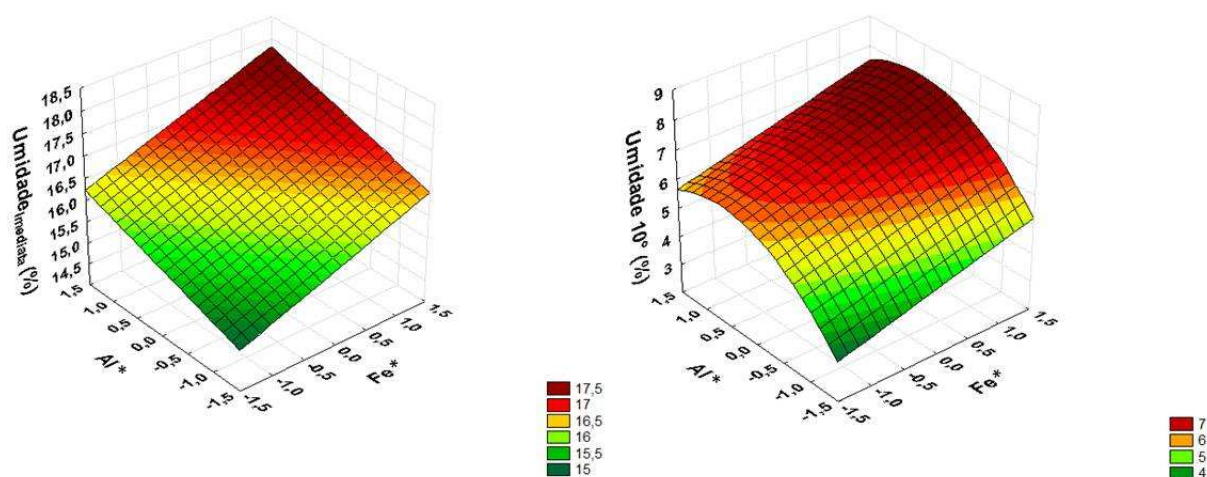


Figura 4.15 - Superfícies de resposta da umidade do TSP para $Mg^* = 0$.

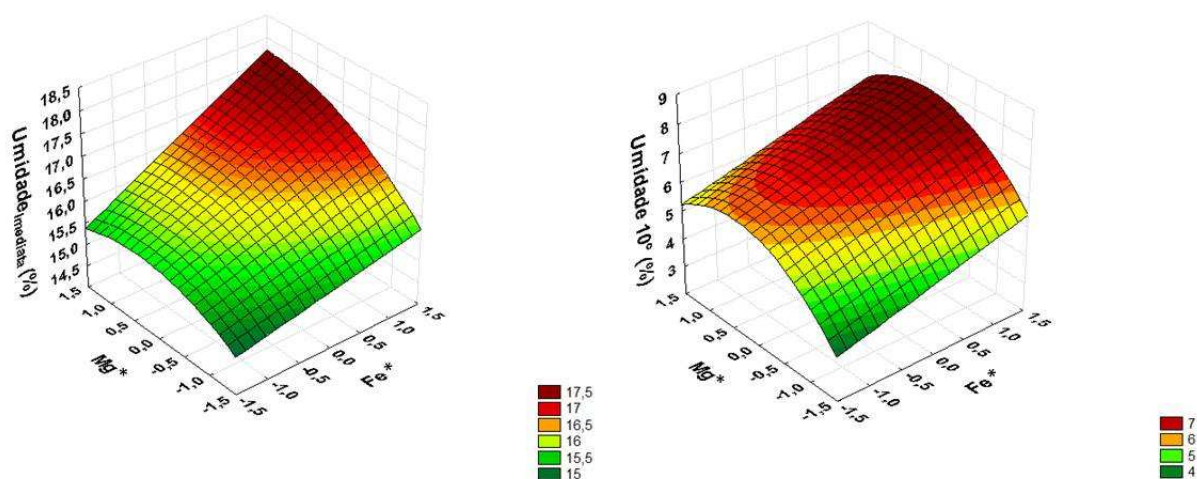
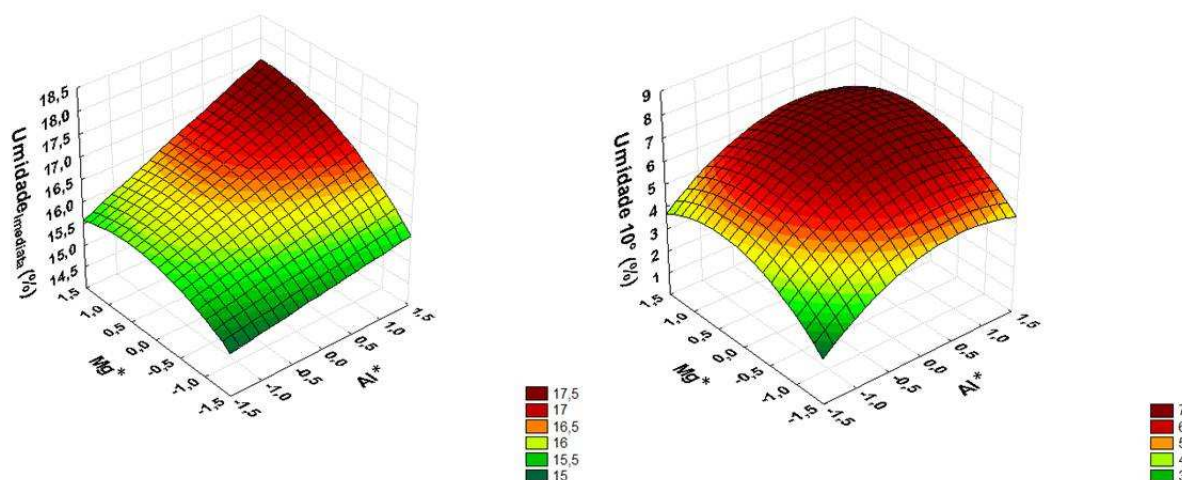


Figura 4.16 - Superfícies de resposta da umidade do TSP para $Al^*=0$.Figura 4.17 - Superfícies de resposta da umidade do TSP para $Fe^*=0$.

Assim como para as conversões do P_2O_5 no TSP, os parâmetros de acidez fosfórica residual e umidade livre são usualmente informações referenciais na identificação das tendências de conversão para a reação. Também estão estreitamente relacionadas com as especificações físico-químicas dos materiais participantes na reação (ácido fosfórico, concentrado fosfático, aditivos de reação) e com a homogeneidade da mistura de reação.

As superfícies de respostas para os teores de acidez fosfórica residual imediata apresentaram perfis quadráticos, enquanto que para os teores de acidez fosfórica residual curada foram lineares. Foi possível verificar com isto uma coerência entre as informações de conversão imediata e curada, ou seja, uma vez que o ácido fosfórico imediatamente após a mistura pode reagir com o fosfato (formação de sais solúveis) e com os contaminantes (formação de sais complexos), torna-se esperado perfis não lineares nos teores de acidez imediata. A medida que as reações ocorrem, o consumo de ácido fosfórico presente no TSP (redução dos teores de acidez fosfórica residual) se uniformizará entre a formação de fosfato monocalcico e a formação dos sais complexas (final do período de cura), tornando as respostas lineares, conforme verificado para os teores de acidez fosfórica residual após a cura.

Para os teores de umidade livre (imediato e curado) no TSP, as superfícies de respostas apresentam perfis não lineares. Este fato decorreu possivelmente da complexação da água com os sais formados de contaminantes, ou também por uma remota possibilidade dos calores de reação para as diferentes reações terem provocados maiores efeitos de evaporação.

Assim como para as conversões, embora as observações para os teores de acidez fosfórica residual e umidade livre no TSP (Figuras 4.12 a 4.17) terem apresentado algumas vezes singularidades entre um contaminante e outro, não contextualizam explicitamente

observações que não estejam relacionadas com a formação de sais complexos no TSP, os quais não são identificáveis neste trabalho. Contudo, pôde-se identificar que, sistematicamente, teores mínimos de acidez fosfórica residual e umidade livre foram alcançados em níveis inferiores de concentrações de contaminantes, enquanto que teores máximos de acidez fosfórica residual e umidade livre foram alcançados em níveis superiores de concentrações de contaminantes. Uma análise do impacto dos teores de acidez fosfórica residual no TSP na cadeia de processamento (especificação) é apresentada no Item 4.2.3.

4.2.3 Análise de Especificação do TSP para TSPG

No Brasil, o produto TSPG normalmente é comercializado com a especificação 00–46–00, ou seja, com garantia de 46% de P_2O_5 solúvel em citrato neutro de amônio. O atendimento desta especificação do TSPG dependerá essencialmente de uma alta conversão na reação de TSP, ou seja, quando alcançado altos teores de P_2O_5 CNA e SA e reduzidos teores de acidez fosfórica residual. A umidade do TSP efetivamente não altera a especificação do TSPG, uma vez que o TSP no processo de granulação é seco; e por esta razão, usualmente, as análises de P_2O_5 CNA e SA no TSP são informadas juntamente com as análises de umidade, para a transformação dos resultados em valores em base seca.

Altas conversões são alcançadas com aplicação de maiores razões de acidulação (excesso de ácido fosfórico na reação). No entanto, maiores razões de acidulações decorrem em maiores teores de acidez fosfórica residual. Um equilíbrio deve ser alcançado entre estes dois parâmetros.

Mesmo em reações com um bom equilíbrio não é comum a redução de acidez fosfórica residual do TSP em níveis suficientes para a granulação de TSPG dentro da especificação ($\leq 2,0\%$ em P_2O_5). É usual, portanto ao processo de granulação do TSP, a dosagem de algum reagente de neutralização (cal, calcário, outros) para enquadramento da acidez fosfórica residual do TSPG. Este processo de neutralização decorre no efeito de diluição, reduzindo desta forma os teores de P_2O_5 CNA e SA. Novamente torna-se importante o equilíbrio na reação de TSP entre os dois parâmetros (garantia de P_2O_5 CNA e acidez fosfórica residual).

Conforme pôde ser observado no Item 4.2.1, maiores concentrações de contaminantes na cadeia produtiva do fosfato decorrem em menores conversões para o TSP.

O objetivo deste Item (4.2.3) no trabalho foi portanto realizar uma análise numérica dos limites de especificação dos contaminantes contidos no concentrado fosfático de maneira que seja possível alcançar as especificações de 46% de P_2O_5 CNA no TSPG, com acidez fosfórica residual máxima de 2% (em P_2O_5) e umidade livre máxima de 2,5%. Para os cálculos de especificação foi utilizada como premissa a utilização de cal hidratada ($Ca(OH)_2$) para correção da acidez fosfórica residual. Considerou-se ainda que a água formada na reação de neutralização da cal hidratada com o ácido fosfórico tornou-se água de cristalização, fazendo, portanto parte do produto final. A Tabela 4.21 apresenta os cálculos para a análise de especificação.

Tabela 4.21 - Cálculos de especificação para o TSP consumido no TSPG.

<i>Concentrado Fosfático</i>				<i>TSP</i>				<i>TSPG</i>
Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	<i>MER</i>	P_2O_5 CNA (b.s.)	Acidez P_2O_5 (b.s.)	Acidez P_2O_5 neutralizada com cal (b.s.)	Consumo cal hidratada (t.q.)	P_2O_5 CNA (t.q.)
1,31%	0,32%	0,29%	0,06	53,1%	5,1%	3,1%	3,7%	49,8%
2,40%	0,32%	0,29%	0,09	51,9%	7,1%	5,1%	6,0%	47,5%
1,31%	1,60%	0,29%	0,09	52,5%	6,8%	4,8%	5,6%	48,3%
2,40%	1,60%	0,29%	0,12	51,4%	8,6%	6,6%	7,8%	46,1%
1,31%	0,32%	1,11%	0,08	52,5%	6,1%	4,1%	4,9%	48,6%
2,40%	0,32%	1,11%	0,11	51,5%	8,2%	6,2%	7,3%	46,4%
1,31%	1,60%	1,11%	0,12	52,0%	7,7%	5,7%	6,7%	47,2%
2,40%	1,60%	1,11%	0,15	51,0%	9,5%	7,5%	8,8%	45,2%
1,86%	0,96%	0,12%	0,08	52,4%	7,0%	5,0%	5,9%	47,9%
1,86%	0,96%	1,28%	0,12	51,3%	7,8%	5,8%	6,8%	46,5%
1,86%	0,06%	0,70%	0,07	52,2%	6,7%	4,7%	5,6%	48,0%
1,86%	1,87%	0,70%	0,13	51,2%	8,1%	6,1%	7,1%	46,3%
1,09%	0,96%	0,70%	0,08	52,0%	6,8%	4,8%	5,6%	47,7%
2,63%	0,96%	0,70%	0,12	51,5%	8,6%	6,6%	7,7%	46,2%
1,86%	0,96%	0,70%	0,10	52,0%	7,5%	5,5%	6,5%	47,3%
1,86%	0,96%	0,70%	0,10	51,8%	7,8%	5,8%	6,9%	46,9%
1,86%	0,96%	0,70%	0,10	51,8%	7,7%	5,7%	6,7%	47,1%
1,86%	0,96%	0,70%	0,10	51,9%	7,7%	5,7%	6,7%	47,1%

Premissa: $\approx 90\%$ de pureza da cal hidratada consumida para neutralização de acidez.

É possível verificar na Tabela 4.21 que, utilizando-se concentrados fosfáticos com especificação *MER* (Equação 2.48) igual ou superior a 0,15, não seria possível alcançar as especificações desejadas para o TSPG.

Segundo BECKER (1989), em unidades de produção de ácido fosfórico, um limite superior razoável de *MER* para o concentrado fosfático seria até 0,2, o que não atenderia, por exemplo, as especificações do TSPG no Brasil.

Neste item nota-se portanto a importância da análise integrada de cadeia produtiva para os fertilizantes, ou seja, a especificação de um concentrado fosfático que eventualmente pode atender um processo em específico, não necessariamente atende a todos os processos consequentes, podendo levar a necessidades de adequações indesejáveis ou mesmo inviáveis aos propósitos estabelecidos em um projeto industrial.

É importante, no entanto, lembrar que uma análise como esta há sempre premissas envolvidas, as quais devem ser sempre ponderadas com os resultados alcançados em escala industrial.

Para as metodologias experimentais aplicadas neste trabalho, duas ponderações são razoáveis:

- i) Maiores conversões provavelmente ocorreram no TSP devido os efeitos de escala e a exposição ambiente do TSP durante o período de cura, o que indicaria para restrições ainda maiores de especificação *MER* para o concentrado fosfático.
- ii) A premissa de cristalização de toda água formada na reação de neutralização da cal com o ácido fosfórico pode não ser totalmente representativa, pois muitos são os sais que podem ser formados com Ca^{+2} na reação de neutralização do TSP. A formação de água que pode ser evaporada na reação de neutralização entre a cal e o TSP indicaria restrições menores de especificação *MER* para o concentrado fosfático.

O aprimoramento das metodologias experimentais utilizadas neste trabalho, juntamente com observações em escala industrial, podem aumentar em muito a confiabilidade da análise integrada, a qual se mostra fundamental ao entendimento e previsão dos fenômenos integrados do processamento químico do fosfato em fertilizantes.

4.3 Resultados da Granulação do TSPG

Conforme apresentado no Item 3.8, para se obter o granulado TSPG, granulou-se em bancada o TSP obtido nos experimentos de acidulação. A composição percentual mássica dos contaminantes ferro, alumínio e magnésio (em base seca) presentes no TSP consumidos nos experimentos de granulação são apresentados na Tabela 3.12.

O processo de granulação em si consiste basicamente no aumento do tamanho de partículas (Item 2.4.2), no entanto, na indústria de fertilizantes, a palavra granulação é aplicada no sentido amplo de transformar fertilizantes com características inadequadas (granulometria pulverulenta, baixa esfericidade, teores de umidade livre e de acidez fosfórica residual altas) em produtos granulados apropriados para aplicação agrônômica. Para isto as chamadas unidades de granulação (Figura 2.18) abrangem etapas além do processo de granulação, ou seja, envolvem reações químicas, processos de secagem, classificação, moagem, resfriamento, entre outros.

A influência dos contaminantes na indústria de granulação está diretamente relacionada com a solubilidade dos fertilizantes. Decorrem, por exemplo, em influências nos processos de granulação (α_{50}); de secagem (composição da solução contida nos fertilizantes onde ocorre a evaporação), de moagem (dureza dos granulados de fertilizantes), entre outros. Decorrem ainda em influências específicas ao produto final, como a capacidade deste absorver água do meio ambiente (higroscopicidade).

Um processo ideal de análise da influência de contaminantes na etapa de granulação consistiria em alcançar uma invariabilidade na composição do TSP consumido, alterando-se somente a composição dos contaminantes presentes. Conforme mencionado no Item 3.8, a invariabilidade de umidade pôde ser alcançada. Tratando-se da composição do TSP, não foi possível alcançar uma invariabilidade quanto à acidez fosfórica residual, que também influencia na solubilidade dos fertilizantes. Foi analisada a possibilidade de se realizar uma neutralização desta acidez fosfórica residual com alguma base, para adequação da composição química, no entanto, promoveriam a formação de outros sais, que mudariam a composição do TSP, e portanto também influenciaria nas respostas da granulação.

Esta limitação de adequação da acidez fosfórica residual na metodologia experimental apresentou oportunidades de observações específicas para análise sistêmica da cadeia de processamento do fertilizante. Assim, na granulação do TSPG, os resultados foram consistentes com a composição do TSP consumido, ou seja, embora a expectativa do trabalho

ser observar a influência das impurezas nas etapas de processamos do fosfato; na granulação, os teores de acidez fosfórica residual (consequente das reações na etapa de acidulação do TSP) certamente orientaram as respostas do processo.

Os resultados de dureza, higroscopicidade e o fator de granulação (α_{50}), provenientes dos experimentos de granulação do TSP em TSPG, são apresentados nos Itens 4.3.1 à 4.3.3.

4.3.1 Dureza do TSPG

A dureza em fertilizantes granulados é um parâmetro de grande importância na indústria de fertilizantes. Usualmente têm-se como expectativa para fertilizantes granulados valores de dureza superiores a 2 kg. Sua importância está diretamente relacionada às etapas de estocagem, manuseio e aplicação deste produto.

Na cadeia de fornecimento de fertilizantes granulados ocorre uma, ou mais, etapas de estocagem do produto, em que pode ocorrer a formação de pilhas de fertilizantes em torno de 10 metros, ou mais, de altura. Os grânulos devem ser suficientemente resistentes para suportar o peso da coluna de empilhamento.

O manuseio de fertilizantes granulados (transporte, mistura, ensaques, outros) é normalmente realizado por equipamentos de grande porte (pás carregadeiras, misturadores helicoidais, ensacadeiras automatizadas), os quais envolvem grandes esforços em sua utilização. Na aplicação de fertilizantes no solo (adubação), entre os métodos mais utilizados, encontra-se a aplicação por rosca transportadora. Trata-se de um equipamento em que o produto é sujeito a grandes esforços de compressão (esmagamento) durante a aplicação, o qual também exige alta resistência mecânica dos grânulos (dureza).

Os resultados experimentais de dureza com o TSPG mostrou que os aumentos de durezas são mais intensos quanto maiores são as concentrações dos contaminantes presentes no TSP (provavelmente devido os maiores teores de acidez fosfórica residual observados nestes experimentos), os quais foram abordados numericamente através de modelagens destas variáveis no TSPG. A Tabela 4.22 apresenta os resultados de dureza obtidos nos experimentos do TSPG.

Tabela 4.22 - Resultados de dureza para o TSPG ($\alpha=1,41$).

Experimento	Fe^{**}	Al^{**}	Mg^{**}	Dureza (kg)
1	-1	-1	-1	0,14
2	1	-1	-1	0,31
3	-1	1	-1	0,34
4	1	1	-1	0,34
5	-1	-1	1	0,34
6	1	-1	1	0,33
7	-1	1	1	0,37
8	1	1	1	0,56
9	0	0	-1,41	0,20
10	0	0	1,41	0,34
11	0	-1,41	0	0,19
12	0	1,41	0	0,40
13	-1,41	0	0	0,11
14	1,41	0	0	0,35
15	0	0	0	0,24
16	0	0	0	0,23
17	0	0	0	0,24
18	0	0	0	0,28

Com os resultados obtidos na Tabela 4.2 foi possível obter uma equação que se ajustou aos resultados experimentais de dureza em função das variáveis adimensionais de concentração de ferro, alumínio e magnésio contidos no TSP (Fe^{**} , Al^{**} e Mg^{**}) consumido nos experimentos de TSPG.

O ajuste com as variáveis codificadas (Equações 3.7, 3.8 e 3.9) é representado pela Equação 4.10, cujo coeficiente de correlação quadrática foi de 0,8213, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos. No Apêndice C encontram-se os tratamentos estatísticos da equação apresentada.

$$\text{Dureza (Kg)} = 0,26 + 0,06 \cdot Fe^{**} + 0,07 \cdot Al^{**} + 0,05 \cdot (Al^{**})^2 + 0,06 \cdot Mg^{**} + 0,03 \cdot (Mg^{**})^2$$

(4.10)

As Figuras 4.18 a 4.20 apresentam as superfícies de resposta para os resultados de dureza do TSPG em função da variação das concentrações dos contaminantes presentes no TSP:

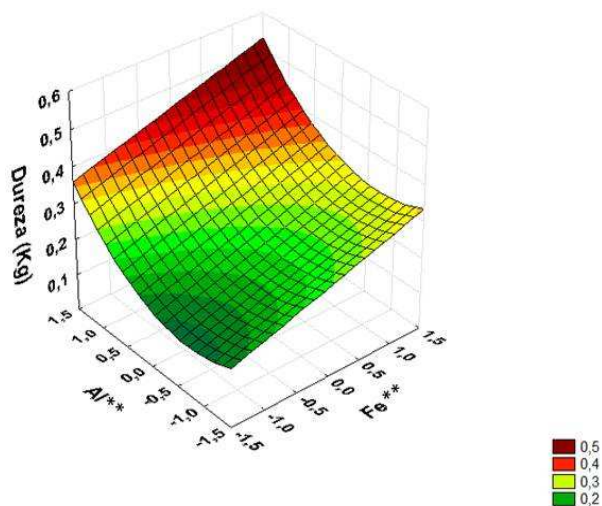


Figura 4.18 - Superfície de resposta da dureza do TSPG para $Mg^{2+}=0$.

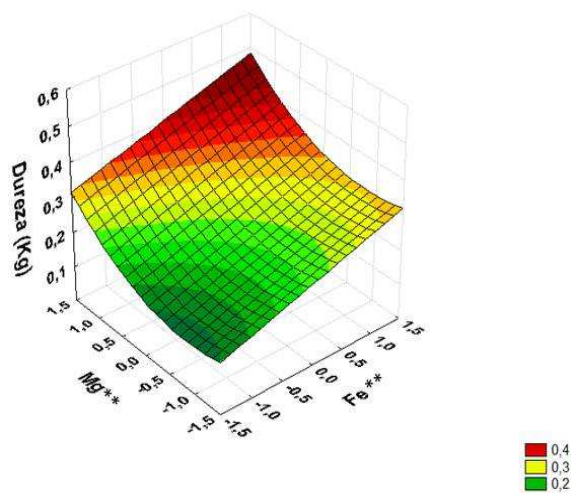


Figura 4.19 - Superfície de resposta da dureza do TSPG para $Al^{3+}=0$.

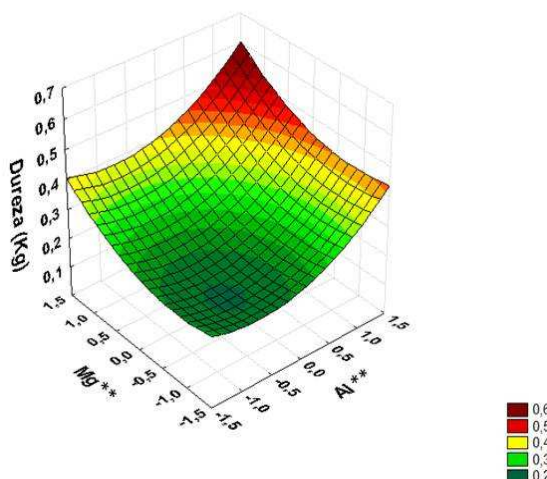


Figura 4.20 - Superfície de resposta da dureza do TSPG para $Fe^{**}=0$.

As superfícies de respostas para a dureza dos granulados apresentaram perfis não lineares (exceção para os incrementos onde o elemento ferro esteve envolvido). Conforme apresentado no Apêndice D, a grandeza das informações de dureza (média: 0,30 kg) e a variabilidade dos resultados analíticos (desvio padrão: 0,17 kg), não permitem discutir com maior propriedade a interferência explícita dos diferentes contaminantes na dureza do TSGP.

No entanto, foi possível verificar que as respostas experimentais de dureza (normalmente < 0,5 kg) foram inferiores aos produtos granulados alcançados industrialmente. Assim, constatou-se que os parâmetros que contribuem significativamente para o aumento da resistência dos fertilizantes granulados (dureza) estão muito mais relacionados aos efeitos de compressão (escala) do que os efeitos de pontes salinas sólidas de formação dos grânulos.

A intensificação das forças por pontes salinas sólidas após a compressão dos granulados é muito provável, uma vez que experiências industriais constatarem que durezas significativamente mais altas são alcançadas com maiores concentrações de contaminantes presentes (magnésio, por exemplo). Trata-se de uma oportunidade relevante para trabalhos futuros.

4.3.2 Higroscopicidade

A higroscopicidade é um parâmetro mais relacionado à etapa de acidulação (composição do fertilizante) do que ao processo de granulação (sem reações). Tem sua importância quanto aos aspectos que favorecem os fenômenos de empedramentos nos fertilizantes, ou seja, produtos mais higroscópicos possuem maior capacidade de absorver

água do meio ambiente, o que favorece formação de pontes salinas, que provocam os fenômenos de empedramento.

Na indústria de fertilizantes existem várias práticas que buscam reduzir os fenômenos de empedramento. Dentre às que tem relação com a redução da higroscopicidade podem-se ressaltar três:

- i) Redução da acidez residual: os ácidos que fazem parte da composição dos fertilizantes fosfatados (ácido sulfúrico e ácido fosfórico), em geral, são ávidos por água, o que caracterizam maior higroscopicidade ao produto granulado. Na etapa de granulação física é usual a adição de reagentes alcalinos (cal, calcário, amônia, outros) com o objetivo de reduzir a acidez residual dos produtos granulados.
- ii) Recobrimento de fertilizantes: a prática de recobrimento dos fertilizantes granulados (também chamada de empoamento) tem como objetivo, além de reduzir a presença de poeira no produto, promover uma película superficial aos grânulos para dificultar a absorção de água pelo fertilizante, reduzindo assim a formação de pontes salinas.
- iii) Resfriamento dos fertilizantes antes da estocagem: o resfriamento do produto granulado reduz a solubilidade do fertilizante, que consequentemente reduz os efeitos de empedramento. É usual o resfriamento de fertilizantes a uma temperatura em torno de 10°C acima da temperatura ambiente, pois uma temperatura acima da temperatura ambiente também apresenta contribuição para a redução de higroscopicidade, uma vez que reduz a umidade relativa superficial à pilha de fertilizantes.

Os resultados experimentais da higroscopicidade do TSPG evidenciou que os aumentos de umidade livre (U_g) nas amostras de TSPG são tão intensos quanto maiores são as concentrações dos contaminantes presentes na reação de TSP, os quais foram abordados numericamente através da modelagem estatística desta variável. A Tabela 4.23 apresenta os resultados de higroscopicidade (aumento de umidade livre) obtidos nos experimentos.

Tabela 4.23 - Aumentos de umidade livre (U_g) para o TSPG ($\alpha=1,41$).

Exp.	Fe^{**}	Al^{**}	Mg^{**}	Aumento de Umidade livre (U_g 24 horas)	Aumento de Umidade livre (U_g 48 horas)	Aumento de Umidade livre (U_g 144 horas)
1	-1	-1	-1	3,1%	4,1%	5,6%
2	1	-1	-1	3,4%	4,6%	6,1%
3	-1	1	-1	4,0%	5,4%	6,1%
4	1	1	-1	4,4%	5,8%	7,7%
5	-1	-1	1	3,9%	5,5%	6,3%

6	1	-1	1	4,2%	5,8%	7,4%
7	-1	1	1	4,6%	6,0%	7,2%
8	1	1	1	5,3%	6,5%	8,5%
9	0	0	-1,41	3,4%	5,0%	5,8%
10	0	0	1,41	4,1%	5,5%	6,5%
11	0	-1,41	0	3,4%	5,0%	5,6%
12	0	1,41	0	4,7%	6,1%	6,2%
13	-1,41	0	0	4,0%	5,2%	5,3%
14	1,41	0	0	4,5%	6,4%	6,7%
15	0	0	0	4,1%	5,6%	6,8%
16	0	0	0	4,0%	5,3%	6,5%
17	0	0	0	4,3%	5,7%	7,2%
18	0	0	0	4,2%	5,5%	6,6%

Com os resultados obtidos na Tabela 4.23 foi possível obter as equações que se ajustaram aos resultados experimentais do aumento de umidade no TSPG (higroscopicidade) em função das variáveis adimensionais de concentração de ferro, alumínio e magnésio contidos no TSP (Fe^{**} , Al^{**} e Mg^{**}) consumido nos experimentos de TSPG.

Os ajustes com as variáveis codificadas (Equações 3.7, 3.8 e 3.9) são representados pelas Equações 4.11, 4.12 e 4.13, cujos coeficientes de correlação quadrática foram respectivamente de 0,9560; 0,9081 e 0,6770, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos. No Apêndice C encontram-se os tratamentos estatísticos das equações apresentadas.

$$Ug_{24 \text{ horas}} (\%) = 4,11 + 0,20 \cdot Fe^{**} + 0,10 \cdot (Fe^{**})^2 + 0,45 \cdot Al^{**} + 0,36 \cdot Mg^{**} - 0,14 \cdot (Mg^{**})^2 \quad (4.11)$$

$$Ug_{48 \text{ horas}} (\%) = 5,59 + 0,28 \cdot Fe^{**} + 0,43 \cdot Al^{**} + 0,38 \cdot Mg^{**} - 0,15 \cdot (Mg^{**})^2 - 0,17 \cdot Al^{**} \cdot Mg^{**} \quad (4.12)$$

$$Ug_{144 \text{ horas}} (\%) = 6,56 + 0,55 \cdot Fe^{**} + 0,40 \cdot Al^{**} + 0,41 \cdot Mg^{**} \quad (4.13)$$

As Figuras 4.21 à 4.23 apresentam as superfícies de resposta para o aumento de umidade após exposição das amostras em um ambiente com umidade relativa de 80% por 24, 48 e 144 horas, em função da variação das concentrações dos contaminantes presentes no TSP:

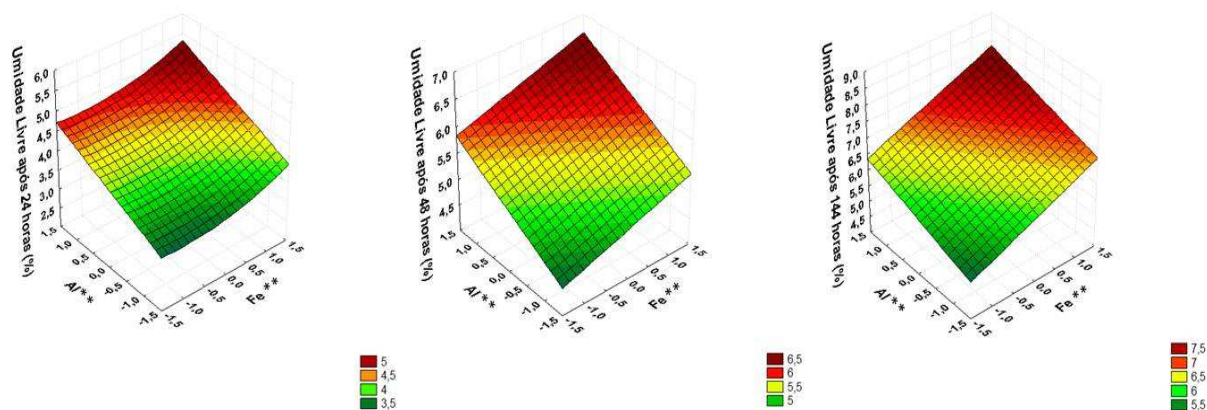


Figura 4.21 - Aumento da umidade do TSPG para $Mg^{**} = 0$.

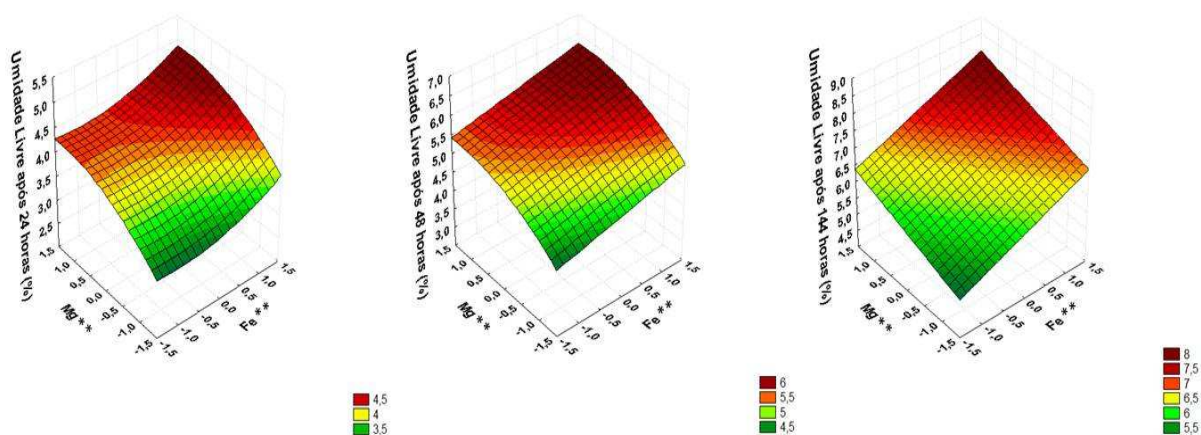


Figura 4.22 - Aumento da umidade do TSPG para $Al^{**} = 0$.

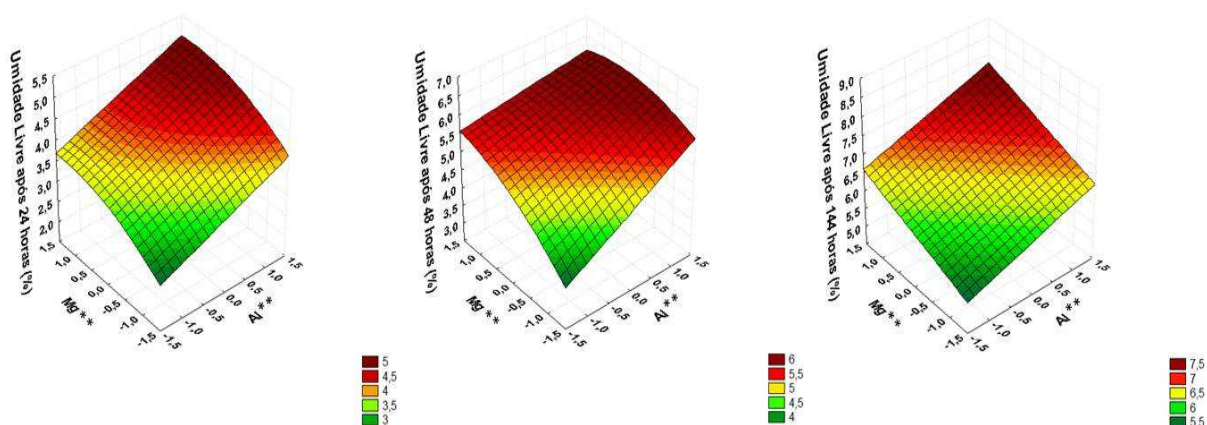


Figura 4.23 - Aumento da umidade do TSPG para $Fe^{**} = 0$.

As superfícies de respostas para os aumentos dos teores de umidade nos granulados (higroscopicidade) apresentaram perfis não lineares, com exceção dos experimentos que

ficaram por 144 horas expostos à umidade relativa de 80%. A maior linearidade observada nos experimentos com 144 horas de exposição estão provavelmente associados a estabilização do processo de absorção de água (equilíbrio).

A complexidade da composição dos sais formados no diferentes experimentos do TSP não permite discutir com propriedade a interferência explícita dos diferentes contaminantes na higroscopicidade do TSPG. Contudo, conforme mencionado anteriormente, os fenômenos observados neste trabalho estão mais relacionados com a presença de acidez fosfórica residual no TSPG do que propriamente com a presença dos contaminantes em sua composição, ou seja, os maiores aumentos nos teores de umidade (higroscopicidade) ocorrem onde há maiores concentrações de contaminantes, que provocam menores conversões (Item 4.2.1), que por sua vez provocam maiores teores de acidez fosfórica residual no TSPG (Item 4.2.2).

Verificou-se ainda com os resultados dos experimentos de higroscopicidade que os incrementos de umidade após exposição do TSPG em umidade ambiente relativa de 80% foram em torno de 4 a 7%, que são significativos ao processo de empedramento.

Constatou-se desta forma novamente a importância do processo de neutralização da acidez fosfórica residual no TSPG, bem como a importância do acondicionamento adequado dos fertilizantes granulados antes da aplicação, considerando-se as possibilidades de incremento de umidade livre apresentados neste trabalho (certamente menores para o TSPG comercial).

4.3.3 Fator de Granulação (α_{50})

O parâmetro fator de granulação (α_{50}) define essencialmente em quantas vezes o D_{50} das partículas (grânulos) é aumentado. Conforme mencionado no Item 2.4.2, o processo industrial de granulação não se restringe unicamente ao aumento do tamanho das partículas de fertilizantes, ou seja, o fator de granulação ótimo é variável (composição química e granulométrica variáveis), e portanto buscado constantemente diante um granulador industrial.

Desta forma, visando alcançar um entendimento da influência dos contaminantes no processo de granulação (aumento efetivo do tamanho dos grânulos), conforme apresentado no Item 3.8, buscou-se na metodologia experimental alcançar a máxima invariabilidade possível da alimentação do processo de granulação. O TSP utilizado no processo de granulação

invariavelmente passou por peneira de malha 0,425 mm, ou seja, apresentou regularmente a caracterização granulométrica $D_{50} \approx 0,32$ mm.

As distribuições granulométricas obtidas para o TSPG após os testes de granulação apresentaram perfis irregulares. A Tabela 4.24 apresenta os parâmetros, do modelo *Gates-Gaudin-Shaumann* (GGS), obtidos para as distribuições granulométricas do TSPG.

Tabela 4.24 - Parâmetros do modelo GGS para o TSPG.

Experimento	K	m	R^2
1	10,41	0,43	0,9856
2	9,37	1,88	0,9917
3	68,33	0,20	0,7488
4	12,25	0,50	0,9820
5	5,14	1,14	0,9883
6	4,77	1,86	0,9863
7	4,31	1,97	0,9955
8	5,55	3,02	0,9821
9	6,18	0,89	0,8850
10	4,98	1,37	0,9610
11	5,71	0,90	0,8961
12	4,48	2,06	0,9966
13	5,38	0,86	0,9591
14	4,18	1,59	0,9834
15	9,68	0,68	0,9314
16	4,82	1,43	0,9805
17	4,46	2,23	0,9860
18	4,38	2,25	0,9859

Onde K e m são os parâmetros do modelo GGS para as amostras de TSPG, o qual é definido pela Equação 4.1.

$$X = \left(\frac{D}{K} \right)^m \quad (4.14)$$

em que X é a fração mássica acumulada retida [-] de grânulos com diâmetro menor que D [mm].

Embora as distribuições granulométricas (Tabela 4.24) tenham apresentado perfis irregulares, as respostas de D_{50} (e consequentemente α_{50} , uma vez que D_{50} da alimentação foi invariável) foram consistentes com os teores de acidez fosfórica residual do TSP utilizado nos experimentos de granulação, conforme pode ser observado na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Resultados de fator de granulação para o TSPG ($\alpha=1,41$).

Experimento	Fe^{**}	Al^{**}	Mg^{**}	α_{50}
1	-1	-1	-1	6,6
2	1	-1	-1	7,8
3	-1	1	-1	6,7
4	1	1	-1	9,6
5	-1	-1	1	7,3
6	1	-1	1	10
7	-1	1	1	9,5
8	1	1	1	13,8
9	0	0	-1,41	8,9
10	0	0	1,41	9,2
11	0	-1,41	0	8,3
12	0	1,41	0	10
13	-1,41	0	0	7,5
14	1,41	0	0	8,5
15	0	0	0	9,1
16	0	0	0	9,3
17	0	0	0	10,2
18	0	0	0	10,1

A expectativa do fator de granulação, na ausência de acidez fosfórica residual, seria de redução com a presença de contaminantes (aumento da solubilidade do TSP), porém a presença da acidez fosfórica residual direcionou as respostas dos experimentos para um aumento deste parâmetro.

Com os resultados obtidos na Tabela 4.25 foi possível obter uma equação que se ajustou aos resultados experimentais de α_{50} em função das variáveis adimensionais de concentração de ferro, alumínio e magnésio contidos no TSP (Fe^{**} , Al^{**} e Mg^{**}) consumido na granulação de TSPG.

O ajuste com as variáveis codificadas (Equações 3.7, 3.8 e 3.9) é representado pela Equação 4.15, cujo coeficiente de correlação quadrática foi de 0,7241, em que resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos. No Apêndice C encontram-se os tratamentos estatísticos da equação apresentada.

$$\alpha_{50} = 9,44 + 1,04 \cdot Fe^{**} - 0,62 \cdot (Fe^{**})^2 + 0,86 \cdot Al^{**} + 0,86 \cdot Mg^{**} \quad (4.15)$$

As Figuras 4.24 a 4.26 apresentam as superfícies de resposta do fator de granulação em função da variação das concentrações dos contaminantes presentes no TSP:

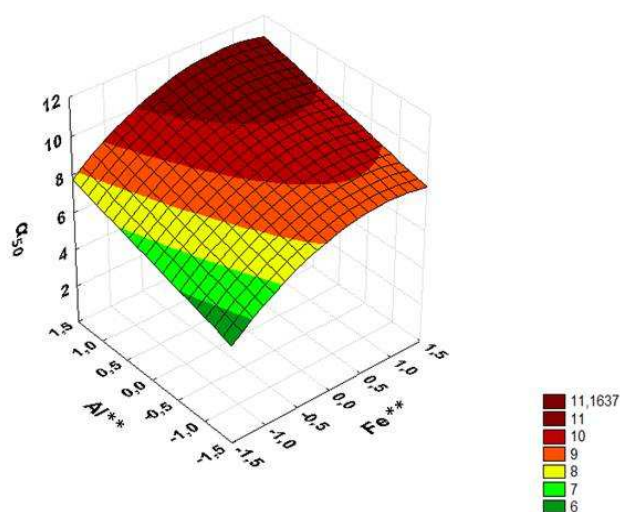


Figura 4.24 - Fator de granulação do TSPG para $Mg^{**}=0$.

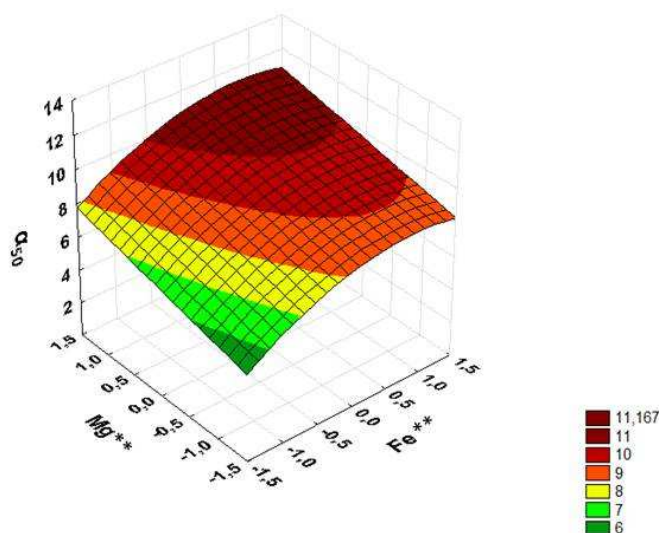


Figura 4.25 - Fator de granulação do TSPG para $Al^{**}=0$.

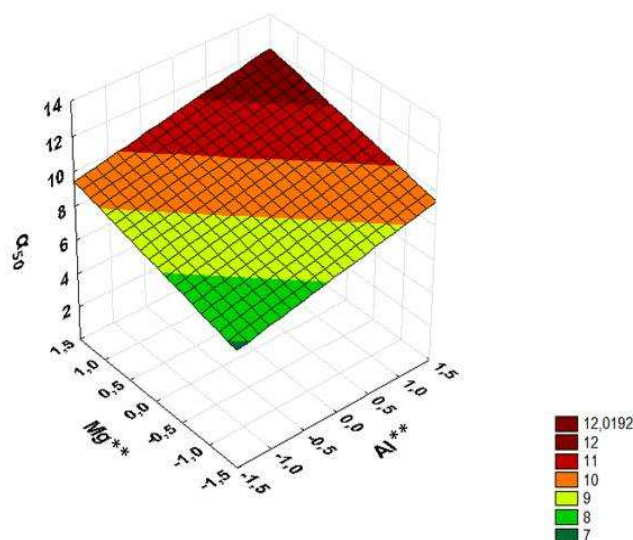


Figura 4.26 - Fator de granulação do TSPG para $Fe^{**}=0$.

As superfícies de respostas para os aumentos dos fatores de granulação apresentaram tendência de perfis lineares (exceção para os experimentos em que o elemento ferro esteve envolvido). A complexidade da composição dos sais formados nos diferentes experimentos do TSP não permite discutir com propriedade a interferência explícita dos diferentes contaminantes quanto ao fator de granulação do TSP em TSGP. Os fenômenos observados estão certamente mais relacionados com presença de acidez fosfórica residual no TSP do que propriamente com a presença dos contaminantes em sua composição. Maiores fatores de granulação foram alcançados em ocorrência de maiores concentrações de contaminantes, que provocam menores conversões (Item 4.2.1), que por sua vez provocam maiores teores de acidez fosfórica residual presente no TSPG (Item 4.2.2).

Portanto, diante as respostas observadas para as conversões no Item 4.2.1, conforme esperado, quando analisada toda a cadeia de processamento do fosfato, verificou-se que os resultados da granulação do TSPG refletiram exatamente a atual configuração do cenário industrial, que é:

- i) Aumento gradual da concentração dos teores de contaminantes no concentrado fosfático;
- ii) Consequente redução de recuperação e dificuldades de filtração em unidades produtoras de ácido fosfórico;
- iii) Aumento da razão de acidulação no TSP, visando manter conversão de solubilização de P_2O_5 , com consequente aumento de acidez fosfórica residual;

- iv) Controle da granulação de TSPG direcionado pela necessidade de neutralização de acidez fosfórica residual em unidades de granulação.

Da aplicação das metodologias desenvolvidas neste trabalho foi possível verificar com os resultados que todas as etapas descritas acima também ocorreram nos experimentos em bancada, certificando assim a representatividade destes quanto ao propósito do trabalho.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

A metodologia desenvolvida para produção de ácido fosfórico em bancada mostrou-se efetiva como uma ferramenta diretiva para propósitos acadêmicos e/ou industriais. Os testes identificaram uma contribuição significativa do elemento mineral ferro no aumento do tamanho dos cristais de fosfogesso (aumento do tempo de indução), ocorrente até mesmo em viscosidades mais altas. Nos experimentos com maior concentração de alumínio e magnésio houve reduções no tamanho dos cristais de fosfogesso (redução do tempo de indução). Perdas de P_2O_5 (inatacado e cocrystal) foram maiores em reações envolvendo os contaminantes alumínio e magnésio, devido à reatividade destes elementos com o H^+ da reação.

Na acidulação de TSP, a utilização de ácido fosfórico com maiores concentrações de contaminantes reduziram as conversões em P_2O_5 solúvel em citrato de amônio neutro e P_2O_5 solúvel em água. A modelagem desenvolvida neste trabalho foi capaz de prever as conversões em função da variação das concentrações dos contaminantes ferro (Fe_2O_3), alumínio (Al_2O_3) e magnésio (MgO) presentes nas soluções de ácido fosfórico, com correlações acima de 95%.

Com a redução das conversões no TSP foi possível verificar aumento dos teores de acidez fosfórica residual e umidade livre do produto. Com isto, combinado às características dos sais de ferro, alumínio e magnésio formados na etapa de acidulação, foi possível verificar o aumento da pegajosidade do TSP, que foram tão maiores quanto maiores foram os teores dos contaminantes envolvidos na reação. A análise da especificação do TSP para produção de TSPG apresentou limite superior de impurezas (*MER*) em torno 0,15, indicando atenção para uma análise integrada de toda a cadeia de processamento de fertilizantes antes de se definir especificações de concentrados fosfáticos a serem processados.

Na etapa de granulação do TSPG foi possível verificar o efeito da consequência dos contaminantes proveniente da etapa acidulação. A acidez fosfórica residual, combinada às características dos sais de ferro, alumínio e magnésio formados na reação de TSP, atribuíram maior dureza, maior higroscopicidade e maior fator de granulação para TSPG.

O trabalho reproduziu em bancada a atual configuração do cenário industrial, mostrando que as metodologias foram efetivas e podem ser aprimoradas e/ou adequadas para orientar as diretrizes do seguimento quanto à influência das impurezas na cadeia de processamento químico do fosfato.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- i) Aprimoramento do controle de sulfato livre na metodologia de produção de ácido fosfórico em bancada;
- ii) Utilização de elementos minerais de magnésio e alumínio nos testes de produção de ácido fosfórico em bancada;
- iii) Aprimoramento da reprodução do processo de cura do TSP em bancada, com verificação dos efeitos dos contaminantes nos fenômenos de retrogradação;
- iv) Análise dos efeitos da acidez fosfórica residual nos processos de granulação de TSPG;
- v) Estudos sobre a combinação dos efeitos de compressão e de pontes sólidas salinas na composição de dureza do TSPG.

5.3 Reflexões Pertinentes ao Assunto

Avaliação da influência dos contaminantes na cadeia alimentar.

APÊNDICE A

Parâmetros para Determinação da Recuperação-Perdas de P_2O_5 e da Filtrabilidade da Torta de Fosfogesso

A.1 Parâmetros de Recuperação P_2O_5 e Filtração de Fosfogesso

Tabela A1.1: Teores de P_2O_5 e CaO do concentrado fosfático* e fosfogesso*

Exp.	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	$P_2O_5_{CF}$	CaO_{CF}	CaO_{Gesso}	$P_2O_5_{Gesso}$	$P_2O_5_{CNA\ Gesso}$	$P_2O_5_{SA\ Gesso}$
A	-1	-1	-1	35,00%	47,54%	30,34%	1,18%	1,02%	0,24%
B	+1	-1	-1	35,00%	46,84%	30,64%	1,29%	0,99%	0,27%
C	-1	+1	-1	35,00%	46,84%	30,98%	2,41%	0,59%	0,29%
D	+1	+1	-1	35,00%	46,84%	31,40%	3,12%	0,60%	0,29%
E	-1	-1	+1	35,00%	46,84%	31,08%	1,53%	1,01%	0,27%
F	+1	-1	+1	35,00%	46,14%	30,70%	1,74%	1,16%	0,28%
G	-1	+1	+1	35,00%	46,14%	32,09%	3,42%	0,68%	0,30%
H	+1	+1	+1	35,00%	45,44%	25,03%	3,75%	0,93%	0,23%

(*) Informações em base seca.

Tabela A1.2: Parâmetros de filtração da torta de fosfogesso (Equação 2.14)

Experimento	Coeficientes Equação 2.14		α (m/k)	RM (1/m)	ΔP (mmHg)	R^2
	a	b				
A	170,61	982,27	6.623	56.967.863	410	0,9943
B	163,78	1.012,58	7.050	56.466.514	423	0,9962
C	168,14	2.900,34	19.636	56.371.666	412	0,9913
D	183,21	1.774,48	13.059	66.768.935	448	0,9932
E	151,00	2.678,74	18.943	52.878.552	430	0,9958
F	151,19	1.278,40	9.671	56.638.410	460	0,9883
G	160,34	2.990,25	22.621	60.067.615	460	0,9972
H	165,67	2.119,36	14.523	56.219.535	417	0,9988

Viscosidade (μ): 0,00089 N.s/m²
 Densidade água (ρ): 1000 kg/m³
 Concentração mássica Sólido/Líquido (C): 54%
 Área de filtração (A): 0,00544 m²

APÊNDICE B

**Teores de P_2O_5 (total, CNA e SA) e CaO do Concentrado Fosfático e TSP
Utilizados nos Cálculos de Conversão e RA do TSP**

B.1 Parâmetros de Conversão e RA para o TSP

Tabela B1.1: Teores de P_2O_5 e CaO do Concentrado Fosfático^{**} e TSP^{**}

Exp.	Fe*	Al*	Mg*	P_2O_5 CF	CaO CF	P_2O_5 total TSP	CaO TSP	TSP Imediato		TSP Curado (10° dia)	
								P_2O_5 CNA TSP	P_2O_5 SA TSP	P_2O_5 CNA TSP	P_2O_5 SA TSP
1	-1	-1	-1	54,97%	46,51%	54,97%	21,06%	47,92%	46,62%	53,08%	51,97%
2	1	-1	-1	54,19%	46,51%	54,19%	20,22%	47,07%	45,51%	51,93%	50,38%
3	-1	1	-1	54,58%	46,51%	54,58%	20,35%	47,46%	45,78%	52,54%	50,95%
4	1	1	-1	54,42%	46,51%	54,42%	20,16%	46,51%	45,14%	51,37%	49,45%
5	-1	-1	1	54,89%	46,51%	54,89%	21,14%	47,13%	45,47%	52,51%	51,05%
6	1	-1	1	54,25%	46,51%	54,25%	20,24%	46,48%	45,06%	51,46%	49,59%
7	-1	1	1	54,88%	46,51%	54,88%	20,67%	46,69%	45,22%	51,95%	50,31%
8	1	1	1	54,87%	46,51%	54,87%	20,55%	46,34%	44,32%	50,95%	48,56%
9	0	0	-1,41	54,67%	46,51%	54,67%	20,60%	46,94%	45,61%	52,35%	51,10%
10	0	0	1,41	54,62%	46,51%	54,62%	20,83%	46,23%	45,08%	51,29%	50,01%
11	0	-1,41	0	54,60%	46,51%	54,60%	21,12%	46,59%	45,48%	52,23%	51,15%
12	0	1,41	0	54,71%	46,51%	54,71%	20,95%	46,27%	44,96%	51,19%	49,83%
13	-1,41	0	0	54,37%	46,51%	54,37%	20,99%	46,51%	45,54%	51,96%	51,17%
14	1,41	0	0	54,98%	46,51%	54,98%	20,24%	46,60%	45,40%	51,50%	50,21%
15	0	0	0	55,09%	46,51%	55,09%	20,42%	46,93%	45,97%	51,99%	50,81%
16	0	0	0	54,74%	46,51%	54,74%	21,07%	46,44%	45,36%	51,78%	50,47%
17	0	0	0	54,85%	46,51%	54,85%	21,00%	46,57%	45,45%	51,82%	50,70%
18	0	0	0	54,86%	46,51%	54,86%	20,75%	46,70%	45,45%	51,91%	50,63%

(**) Informações em base seca.

APÊNDICE C

Resultados do Planejamento Composto Central

C.1 Tratamentos estatísticos dos resultados experimentais do TSP

Tabela C1.1: Resultado da conversão CNA imediata do TSP ($R^2=0,8886$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(11)	p
Média	48,47	0,5628	86,1318	0,0000
Fe [*] (L)	-1,63	0,3455	-4,7164	0,0006
Fe [*] (Q)	0,74	0,4244	1,7536	0,1073
Al [*] (L)	-1,62	0,3455	-4,6885	0,0007
Al [*] (Q)	0,96	0,4244	2,2572	0,0453
Mg [*] (L)	-1,85	0,3455	-5,3543	0,0002
Mg [*] (Q)	1,09	0,4244	2,5596	0,0265

Tabela C1.2: Resultado da conversão CNA no 10º dia do TSP ($R^2=0,9817$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(9)	p
Média	81,06	0,3094	262,0035	0,0000
Fe [*] (L)	-2,46	0,1899	-12,9676	0,0000
Fe [*] (Q)	0,45	0,2333	1,9219	0,0868
Al [*] (L)	-2,28	0,1899	-12,0122	0,0000
Al [*] (Q)	0,65	0,2333	2,7801	0,0214
Mg [*] (L)	-2,12	0,1899	-11,1375	0,0000
Mg [*] (Q)	0,91	0,2333	3,8803	0,0037
Fe [*] (L) com Al [*] (L)	-0,85	0,2324	-3,6526	0,0053
Al [*] (L) com Mg [*] (L)	-0,52	0,2324	-2,2374	0,0521

Tabela C1.3: Resultado da conversão SA imediata do TSP ($R^2=0,8983$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(14)	p
Média	42,00	0,2718	154,5267	0,0000
Fe [*] (L)	-2,04	0,3333	-6,1171	0,0000
Al [*] (L)	-2,11	0,3333	-6,3313	0,0000
Mg [*] (L)	-2,02	0,3333	-6,0612	0,0000

Tabela C1.4: Resultado da conversão SA 10º dia do TSP ($R^2=0,9547$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(13)	p
Média	73,53	0,2904	253,2434	0,0000
Fe* (L)	-3,95	0,3560	-11,0844	0,0000
Al* (L)	-3,33	0,3560	-9,3568	0,0000
Mg* (L)	-2,72	0,3560	-7,6451	0,0000
Fe* (L) com Al* (L)	-0,95	0,4355	-2,1887	0,0475

Tabela C1.5: Resultado da acidez imediata do TSP ($R^2=0,8936$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(11)	p
Média	18,12	0,0599	302,7004	0,0000
Fe* (L)	0,20	0,0368	5,3769	0,0002
Fe* (Q)	0,15	0,0452	3,2694	0,0075
Al* (L)	0,21	0,0368	5,6296	0,0002
Al* (Q)	0,10	0,0452	2,1774	0,0521
Mg* (L)	0,12	0,0368	3,1977	0,0085
Mg* (Q)	0,11	0,0452	2,4306	0,0334

Tabela C1.6: Resultado da acidez no 10º dia do TSP ($R^2=0,9346$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(14)	p
Média	7,04	0,0578	121,8424	0,0000
Fe* (L)	0,75	0,0708	10,5719	0,0000
Al* (L)	0,56	0,0708	7,9495	0,0000
Mg* (L)	0,35	0,0708	5,0060	0,0002

Tabela C1.7: Resultado da umidade imediata do TSP ($R^2=0,9669$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(11)	p
Média	16,39	0,0543	301,9956	0,0000
Fe* (L)	0,54	0,0470	11,4171	0,0000
Al* (L)	0,43	0,0470	9,1520	0,0000
Mg* (L)	0,42	0,0470	8,9006	0,0000
Mg* (Q)	-0,21	0,0577	-3,6241	0,0040
Fe* (L) com Mg* (L)	0,16	0,0575	2,8567	0,0156
Al* (L) com Mg* (L)	0,14	0,0575	2,5194	0,0285

Tabela C1.8: Resultado da umidade no 10º dia do TSP ($R^2=0,9203$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(12)	p
Média	6,78	0,1594	42,5252	0,0000
Fe* (L)	0,62	0,1128	5,5086	0,0001
Al* (L)	0,75	0,1128	6,6564	0,0000
Al* (Q)	-0,590	0,1386	-4,2791	0,0011
Mg* (L)	0,55	0,1128	4,8838	0,0004
Mg* (Q)	-0,64	0,1386	-4,6445	0,0006

C.2 Tratamentos estatísticos dos resultados experimentais do TSPG

Tabela C2.1: Resultado da dureza do TSPG ($R^2=0,8213$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(12)	p
Média	0,24	0,0215	11,2596	0,0000
Fe ^{**} (L)	0,06	0,0152	3,7403	0,0028
Al ^{**} (L)	0,07	0,0152	4,3071	0,0010
Al ^{**} (Q)	0,05	0,0187	2,4793	0,0290
Mg ^{**} (L)	0,06	0,0152	2,6288	0,0034
Mg ^{**} (Q)	0,03	0,0187	1,8023	0,0967

Tabela C2.2: Resultado da umidade livre após 24 horas do TSPG ($R^2=0,9560$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(13)	p
Média	4,11	0,0546	75,3472	0,0000
Fe ^{**} (L)	0,20	0,0387	5,3018	0,0002
Fe ^{**} (Q)	0,10	0,0475	2,1100	0,0565
Al ^{**} (L)	0,45	0,0387	11,5676	0,0000
Mg ^{**} (L)	0,36	0,0387	9,2965	0,0000
Mg ^{**} (Q)	-0,14	0,0475	-2,8610	0,0143

Tabela C2.3: Resultado da umidade livre após 48 horas do TSPG ($R^2=0,9081$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(13)	p
Média	5,59	0,0710	78,8126	0,0000
Fe ^{**} (L)	0,28	0,0615	4,5274	0,0007
Al ^{**} (L)	0,43	0,0615	7,0650	0,0000
Mg(L)	0,38	0,0615	6,2432	0,0000
Mg(Q)	-0,15	0,0755	-2,0268	0,0655
Al ^{**} (L) com Mg ^{**} (L)	-0,17	0,0752	-2,2564	0,0435

Tabela C2.4: Resultado da umidade livre após 144 horas do TSPG ($R^2=0,6770$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(13)	p
Média	6,56	0,1195	54,9283	0,0000
Fe ^{**} (L)	0,55	0,1465	3,7319	0,0022
Al ^{**} l(L)	0,40	0,1465	2,7494	0,0157
Mg ^{**} (L)	0,41	0,1465	2,8033	0,0141

Tabela C2.5: Resultado do fator de granulação do TSPG ($R^2=0,7241$).

Fator	Coefficiente	Desvio Padrão	t(13)	p
Média	9,44	0,3326	28,3749	0,0000
Fe ^{**} (L)	1,04	0,2880	3,6268	0,0031
Fe ^{**} (Q)	-0,62	0,3538	-1,7601	0,1019
Al ^{**} (L)	0,86	0,2880	2,9853	0,0105
Mg ^{**} (L)	0,86	0,2880	2,9928	0,0104

APÊNDICE D

Análises de Dureza do TSPG

Tabela D1.1: Resultados de dureza das amostras de TSPG

		Amostras															Média	Desvio Padrão
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Experimento	1	0,05	0,20	0,12	0,03	0,18	0,09	0,08	0,31	0,18	0,06	0,31	0,18	0,11	0,17	0,09	0,14	0,08
	2	0,18	0,52	0,05	0,32	0,20	0,39	0,21	0,66	0,09	0,21	0,18	0,47	0,38	0,54	0,28	0,31	0,17
	3	0,52	0,40	0,46	0,57	0,46	0,52	0,06	0,11	0,29	0,17	0,23	0,17	0,52	0,29	0,34	0,34	0,16
	4	0,43	0,28	0,26	0,82	0,13	0,41	0,67	0,16	0,15	0,59	0,18	0,13	0,36	0,29	0,33	0,34	0,20
	5	0,17	0,33	0,18	0,14	0,19	0,16	0,36	0,11	0,39	0,46	0,27	0,18	0,80	0,95	0,46	0,34	0,24
	6	0,11	0,29	0,20	0,74	0,40	0,52	0,23	0,28	0,28	0,26	0,14	0,18	0,21	0,61	0,50	0,33	0,18
	7	0,28	0,12	0,71	0,44	0,58	0,18	0,28	0,26	0,29	0,22	0,37	0,52	0,41	0,52	0,42	0,37	0,16
	8	0,55	0,25	0,44	1,70	0,31	0,24	0,33	0,09	0,46	0,52	1,63	0,25	0,25	0,77	0,53	0,56	0,46
	9	0,32	0,26	0,09	0,13	0,12	0,30	0,20	0,08	0,06	0,15	0,15	0,19	0,10	0,19	0,66	0,20	0,15
	10	0,21	0,40	0,33	0,68	0,37	0,32	0,30	0,42	0,44	0,21	0,19	0,50	0,21	0,30	0,28	0,34	0,13
	11	0,22	0,18	0,07	0,37	0,07	0,13	0,18	0,31	0,07	0,12	0,17	0,19	0,29	0,23	0,22	0,19	0,09
	12	0,41	0,14	0,28	0,49	0,19	0,46	0,29	0,35	0,60	0,46	0,28	0,66	0,26	0,32	0,89	0,40	0,19
	13	0,15	0,11	0,13	0,07	0,21	0,05	0,10	0,06	0,11	0,05	0,06	0,16	0,12	0,12	0,12	0,11	0,04
	14	0,31	0,23	0,22	0,35	0,41	0,14	0,27	0,31	0,73	0,25	0,30	0,24	0,73	0,43	0,29	0,35	0,17
	15	0,19	0,19	0,08	0,32	0,06	0,10	0,32	0,07	0,32	0,21	0,48	0,18	0,29	0,16	0,66	0,24	0,16
	16	0,27	0,26	0,06	0,11	0,27	0,08	0,26	0,22	0,13	0,05	0,25	0,33	0,48	0,17	0,58	0,23	0,14
	17	0,22	0,26	0,14	0,45	0,07	0,29	0,09	0,17	0,51	0,51	0,15	0,16	0,07	0,43	0,15	0,24	0,15
	18	0,29	0,46	0,48	0,20	0,22	0,36	0,40	0,14	0,18	0,35	0,22	0,29	0,28	0,10	0,26	0,28	0,11
		Médias:															0,30	0,17

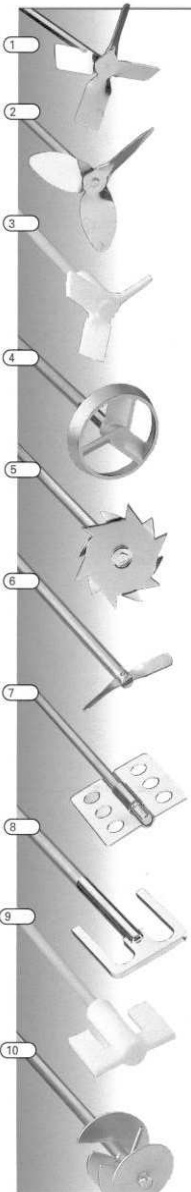
ANEXO 1

Modelo do Agitador Utilizado nos Experimentos de Ácido Fosfórico e TSP

A1 1 Modelo do Agitador Utilizado nos Experimentos de Ácido Fosfórico e TSP

IKA® Mezclar

Útiles de agitación (acero inoxidable AISI 316L)



		Diám. del agitador	Diám. del eje	Longitud del
	Nº ref.			
1 Varillas agitadoras de hélice, 4 palas				
R 1342	0741000	50 mm	8 mm	350 mm
R 1345	0741300	100 mm	8 mm	540 mm
R 2305	0739300	150 mm	13 mm	550 mm
R 2302	0739000	150 mm	13 mm	800 mm
2 Varillas agitadoras de hélice, 3 palas				
R 1381	1296000	45 mm	8 mm	350 mm
R 1382	1295900	55 mm	8 mm	350 mm
R 1385	0477700	140 mm	10 mm	550 mm
R 1388	0477800	140 mm	10 mm	800 mm
3 R 1389 (revestidos de PTFE)	2343600	75 mm	8 mm	350 mm
4 Varillas agitadoras de turbina				
R 1311	2332900	30 mm	8 mm	350 mm
R 1312	2333000	50 mm	8 mm	350 mm
R 1313	2333100	70 mm	10 mm	400 mm
5 Varillas agitadoras de disco disolución				
R 1300	0513500	80 mm	8 mm	350 mm
R 1302	2387900	100 mm	10 mm	350 mm
R 1303	2746700	42 mm	8 mm	350 mm
6 Varillas agitadoras centrífugas				
R 1352	0756900	60 / 15 mm	8 mm	350 mm
R 1355	1132700	100 / 24 mm	8 mm	550 mm
7 Varillas agitadoras de pala				
R 1373	0757600	70 mm	8 mm	350 mm
R 1375	0757700	70 mm	8 mm	550 mm
R 1376	0757800	150 mm	10 mm	550 mm
R 2311	0739500	150 mm	13 mm	800 mm
8 Varillas agitadoras de áncora				
R 1330	2022300	45 mm	8 mm	350 mm
R 1331	2022400	90 mm	8 mm	350 mm
9 R 1332 (revestidos de PTFE)	2343700	60 mm	8 mm	350 mm
R 1333	2747400	150 mm	10 mm	550 mm
10 Varillas agitadoras amasadores				
R 1335	2022500	45 mm	8 mm	350 mm

Varillas agitadoras de hélice, 4 palas

Agitadores estándar. El material de mezcla se succiona de arriba abajo. A la vez, se forman fuerzas de cizallamiento locales. Además, en el recipiente se generan corrientes axiales. Se usa para velocidades entre medias y altas.

Varillas agitadoras de hélice, 3 palas

Forma favorable al flujo. El material de mezcla se succiona por arriba y por abajo, con escasas fuerzas de cizallamiento. Se usa para velocidades entre medias y altas.

Varillas agitadoras de turbina

El material de mezcla se succiona desde arriba. Además, en el recipiente se genera una corriente axial. No existe apenas peligro de sufrir una lesión si se entra en contacto con el recipiente. Tampoco se generan muchas fuerzas de cizallamiento. Se usa para velocidades entre medias y altas.

Varillas agitadoras de disco de disolución

El flujo es radial y el material de mezcla se succiona por arriba y por abajo. Alta turbulencia, altas fuerzas de cizallamiento, trituración de partículas. Se usa para velocidades entre medias y altas.

IKA® CATÁLOGO 2005/06

36

ANEXO 2

Análises do Ácido Fosfórico

A2 1 Método de Análise do Teor de P_2O_5 Total no Ácido Fosfórico

Esta análise segue a norma ABNT MB 1995.

A2 1.1 Materiais

- ✓ Ácido Nítrico P.A;
- ✓ Ácido Clorídrico P.A;
- ✓ Água Destilada;
- ✓ Reagente Quimociac (Dissolver 70g de molibdato de sódio, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, em 150 ml de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em uma mistura de 85 ml de ácido nítrico concentrado e 150 ml de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 ml de quinolina sintética, C_9H_7N , em uma mistura de 35 ml de ácido nítrico e 100 ml de água destilada).
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Cadinho filtrante com placa porosa de vidro sinterizado (D_4 ou equivalente);
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Chapa de aquecimento;
- ✓ Estufa de secagem.

A2 1.2 Procedimento

A2 1.2.1 Extração

- i. Pesar entre 0,7 a 1,5 g de amostra homogeneizada e transferir para um béquer;
- ii. Adicionar 20 ml de ácido nítrico P.A.;
- iii. Adicionar 10 ml de ácido clorídrico P.A.;
- iv. Cobrir o béquer com vidro de relógio e levar à chapa de aquecimento;
- v. Deixar ferver até total desprendimento dos vapores nitrosos (fumos amarelados);
- vi. Adicionar aproximadamente 50ml de água destilada e ferver;
- vii. Retirar o béquer da chapa, deixando-o esfriar à temperatura ambiente;
- viii. Filtrar para um balão volumétrico de 250 ou 500 ml, conforme teor previamente conhecido, através de papel de filtro qualitativo;
- ix. Lavar o béquer e o papel de filtro, com pequenas porções de água destilada até próximo da marca do balão;

- x. Completar o volume do balão com água destilada e homogeneizar;
- xi. A solução obtida neste procedimento deve ser considerada como solução extrato concentrada de P_2O_5 Total.

A2 1.2.2 Determinação

- i. Pipetar para um erlenmeyer de 250 ml uma alíquota da solução extrato concentrada que contenha no máximo 25 mg de P_2O_5 , conforme teor previamente conhecido;
- ii. Adicionar água destilada até aproximadamente 100 ml;
- iii. Levar à chapa de aquecimento até fervura;
- iv. Adicionar 50 ml do reagente Quimociac e ferver por 1 minuto dentro da capela;
- v. Esfriar à temperatura ambiente;
- vi. Filtrar em cadinho de placa porosa D_4 ou similar previamente tarado e seco a 250°C ;
- vii. Lavar com porções de água destilada tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;
 - i. Secar durante 30 minutos em estufa de secagem regulada entre 230 à 270°C , esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinolina $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$.

A2 1.2.1 Cálculo

$$P_2O_5(\%) = \frac{(A - B) \cdot 0,032074 \cdot 100}{Alíq}$$

Onde:

A é o peso do cadinho com resíduo (g);

B é o peso do cadinho vazio (g);

$$Alíq = \frac{Pa \cdot Vp \cdot 1000}{VD_1};$$

Alíq é a alíquota da amostra (g);

Pa é o peso da amostra (g);

Vp é o volume pipetado;

VD_1 é o volume da 1ª diluição;

0,032074 é o fator de conversão para P_2O_5 .

A2 2 Método de Análise do Teor SO_4^{-2} no Ácido Fosfórico

Esta análise segue a norma ABNT MB 2095.

A2 2.1 Materiais

- ✓ Água Destilada;
- ✓ Indicador Sulfonazo III;
- ✓ Álcool comercial
- ✓ Cloreto de Bário 0,3N;
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica.

A2 2.2 Procedimento

A2 2.2.1 Determinação na Amostra Tal Qual

- i. Pesar entre 5 e 10g da amostra homogeneizada e transferir para erlenmeyer de 250 ml;
- ii. Adicionar aproximadamente 50 ml de água destilada e homogeneizar;
- iii. Adicionar gotas do indicador sulfonazo III e homogeneizar;
- iv. Adicionar aproximadamente 10 ml de Álcool comercial e homogeneizar;
- v. Titular com solução de cloreto de bário 0,3N até mudança da coloração roxa violeta para azul.

A2 2.2.2 Determinação na Amostra Filtrada

- i. Homogeneizar a amostra e filtrar através de papel qualitativo (comercial), quantidade suficiente para análise;
- ii. Pesar entre 5 e 10g da amostra filtrada e transferir para erlenmeyer de 250 ml;
- iii. Adicionar aproximadamente 50 ml de água destilada. e homogeneizar;
- iv. Adicionar gotas do indicador sulfonazo III e homogeneizar;
- v. Adicionar aproximadamente 10 ml álcool comercial e homogeneizar;
- vi. Titular com solução de cloreto de bário 0,3N até mudança da coloração roxa violeta para azul.

A2 2.2.3 Cálculo

$$\text{H}_2\text{SO}_4\text{livre}(\%) = \frac{V \cdot N \cdot 49,04 \cdot 100}{Pa \cdot 1000}$$

$$\text{SO}_4^{2-}\text{livre}(\%) = \frac{V \cdot N \cdot 48,03 \cdot 100}{Pa \cdot 1000}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4\text{livre}(g / L) = \text{H}_2\text{SO}_4\text{livre}(\%) \cdot \rho(g / mL) \cdot 10$$

Onde:

V é o volume gasto da solução de cloreto de bário (BaCl_2);

N é a Normalidade da solução de cloreto de bário;

49,04 é o valor equivalente em gramas de H_2SO_4 ;

48,03 é o valor equivalente em gramas de SO_4 ;

Pa é o peso da amostra (g);

ρ é a densidade da amostra (g/ml).

A2 3 Método de Análise do Teor de Ferro (Fe_2O_3) no Ácido Fosfórico

Esta análise segue a norma ABNT MB 1996.

A2 5.1 Materiais

- ✓ Solução concentrada padrão de ferro: Utilizar ampolas de padrão certificado, seguindo as instruções do fabricante;
- ✓ Solução diluída de padrão de ferro: Diluir com água destilada, alíquotas do padrão concentrado, nas proporções desejadas;
- ✓ Água Destilada;
- ✓ Ácido Clorídrico P.A.;
- ✓ Espectrômetro de Absorção Atômica;
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Chapa aquecedora.

A2 5.2 Procedimento

- i. Pesar aproximadamente 10 gramas da amostra homogeneizada e transferir para um béquer de 100 a 250 ml;
- ii. Adicionar 20 ml de ácido clorídrico (HCl) P.A.;
- iii. Ferver em chapa aquecedora por alguns minutos,
- iv. Adicionar 30 ml de água destilada e deixar ferver por mais alguns minutos;
- v. Retirar da chapa e deixar esfriar;
- vi. Filtrar através de papel de filtro quantitativo para balão volumétrico de 100 ml, lavando o béquer e o funil com pequenas porções de água destilada e completando o balão até próximo da marca. Homogeneizar.
- vii. Pipetar uma alíquota de 10 ml da solução obtida e transferir para um balão volumétrico de 250 ml e avolumar com água destilada;
- viii. Efetuar leitura da amostra e padrão em absorção atômica, seguindo as instruções do fabricante.

A2 5.2.1 Cálculo

$$\%Fe_2O_3 = \frac{(LA) \cdot (CP) \cdot 100 \cdot 1,4297}{(LP) \cdot (Alíq)}$$

Onde:

LA é a leitura da amostra;

CP é a concentração da solução padrão;

LP é a leitura do padrão;

$$Alíq = \frac{Pa \cdot Vp}{VD_1 \cdot VD_2} \cdot 1000000;$$

Alíq é a alíquota da amostra (ppm);

Pa é o peso da amostra;

Vp é o volume pipetado;

VD₁ é o volume da 1ª diluição;

VD₂ é o volume da 2ª diluição;

1,4297 é o fator de conversão de Fe para Fe₂O₃.

A2 4 Método de Análise do Teor de Alumínio (Al_2O_3) no Ácido Fosfórico

Esta análise segue a norma ABNT MB 1967.

A2 6.1 Materiais

- ✓ Solução concentrada padrão de alumínio: Utilizar ampolas de padrão certificado, seguindo as instruções do fabricante;
- ✓ Solução diluída de padrão de alumínio: Diluir com água destilada, alíquotas do padrão concentrado, nas proporções desejadas;
- ✓ Água Destilada;
- ✓ Ácido Clorídrico P.A.;
- ✓ Espectrômetro de Absorção Atômica;
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Chapa aquecedora.

A2 6.2 Procedimento

- i. Pesar aproximadamente 10 gramas da amostra homogeneizada e transferir para um béquer de 100 a 250 ml;
- ii. Adicionar 20 ml de ácido clorídrico (HCl) P.A.;
- iii. Ferver em chapa aquecedora por alguns minutos,
- iv. Adicionar 30 ml de água destilada e deixar ferver por mais alguns minutos;
- v. Retirar da chapa e deixar esfriar;
- vi. Filtrar através de papel de filtro quantitativo para balão volumétrico de 100 ml, lavando o béquer e o funil com pequenas porções de água destilada e completando o balão até próximo da marca. Homogeneizar.
- vii. Efetuar leitura da amostra e padrão em absorção atômica, seguindo as instruções do fabricante.

A2 6.2.1 Cálculo

$$\%Al_2O_3 = \frac{(LA) \cdot (CP) \cdot 100 \cdot 1,8895}{(LP) \cdot (Alíq)}$$

Onde:

LA é a leitura da amostra;

CP é a concentração da solução padrão;

LP é a leitura do padrão;

$$Alíq = \frac{Pa \cdot 1000000}{VD};$$

Alíq é a alíquota da amostra (ppm);

Pa é o peso da amostra;

VD é o volume de diluição;

1,8895 é o fator de conversão de Al para Al₂O₃.

A2 5 Método de Análise do Teor de Magnésio (MgO) no Ácido Fosfórico

Esta análise segue a norma ABNT MB 1997.

A2 7.1 Materiais

- ✓ Solução concentrada padrão de magnésio: Utilizar ampolas de padrão certificado, seguindo as instruções do fabricante;
- ✓ Solução diluída de padrão de magnésio: Diluir com água destilada, alíquotas do padrão concentrado, nas proporções desejadas;
- ✓ Água Destilada;
- ✓ Ácido Clorídrico P.A.;
- ✓ Ácido Nítrico P.A.;
- ✓ Espectrômetro de Absorção Atômica;
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Chapa aquecedora.

A2 7.2 Procedimento

- i. Pesar aproximadamente 1 grama da amostra homogeneizada e transferir para um béquer de 150 ml;
- ii. Adicionar 20 ml de ácido nítrico (HNO_3) P.A.;
- iii. Adicionar 10 ml de ácido clorídrico (HCl) P.A.;
- iv. Cobrir o béquer com um vidro de relógio e levar à chapa de aquecimento;
- v. Deixar ferver até total desprendimento dos vapores nitrosos (fumos amarelados);
- vi. Adicionar 50 ml de água destilada e deixar ferver por mais alguns minutos;
- vii. Retirar da chapa e deixar esfriar;
- viii. Filtrar através de papel de filtro faixa branca (ou similar) para balão volumétrico de 250 ml, lavando o béquer e o funil com pequenas porções de água destilada e completando o balão até próximo da marca. Homogeneizar.
- ix. Pipetar uma alíquota de 20 ml da solução obtida e transferir para um balão volumétrico de 250 ml e avolumar com água destilada;
- x. Efetuar leitura da amostra e padrão em absorção atômica, seguindo as instruções do fabricante.

A2 7.2.1 Cálculo

$$\%MgO = \frac{(LA) \cdot (CP) \cdot 100 \cdot 1,6583}{(LP) \cdot (Alíq)}$$

Onde:

LA é a leitura da amostra;

CP é a concentração da solução padrão;

LP é a leitura do padrão;

$$Alíq = \frac{Pa \cdot Vp}{VD_1 \cdot VD_2} \cdot 1000000;$$

Alíq é a alíquota da amostra (ppm);

Pa é o peso da amostra;

Vp é o volume pipetado;

VD₁ é o volume da 1ª diluição;

VD₂ é o volume da 2ª diluição;

1,6583 é o fator de conversão de Mg para MgO.

[Digite texto]

ANEXO 3

Análises do Fosfogesso

A3 1 Método de Análise do Teor de P_2O_5 Total no Fosfogesso

A3 1.1 Materiais

- ✓ Álcool Metílico comercial;
- ✓ Acetona comercial;
- ✓ Ácido Nítrico P.A.;
- ✓ Ácido Clorídrico P.A.;
- ✓ Água Destilada;
- ✓ Reagente Quimociac (Dissolver 70g de molibdato de sódio, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, em 150 ml de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em uma mistura de 85 ml de ácido nítrico concentrado e 150 ml de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 ml de quinolina sintética, C_9H_7N , em uma mistura de 35 ml de ácido nítrico e 100 ml de água destilada).
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Cadinho filtrante com placa porosa de vidro sinterizado (D_4 ou equivalente);
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Chapa de aquecimento;
- ✓ Estufa de secagem.

A3 1.2 Procedimento

A3 1.2.1 Extração

- i. Homogeneizar a amostra;
- ii. Transferir aproximadamente 10g da amostra para um cadinho D_4 ;
- iii. Sob agitação de vácuo, lavar o fosfogesso com água destilada. e filtrar;
- iv. Lavar o fosfogesso com álcool metílico comercial e filtrar;
- v. Repetir a lavagem com álcool metílico por mais duas vezes;
- vi. Lavar o fosfogesso com acetona comercial e filtrar;
- vii. Secar por 1 hora, em estufa regulada com $50^\circ C$;

- viii. Retirar da estufa e esfriar em dessecador;
- ix. Pesar aproximadamente 1g da amostra, lavada e seca e transferir para um béquer de 250 ml;
- x. Adicionar 20 ml de ácido nítrico P.A.;
- xi. Adicionar 10 ml de ácido clorídrico P.A.;
- xii. Cobrir o béquer com vidro de relógio e levar à chapa de aquecimento;
- xiii. Deixar ferver até total desprendimento dos vapores nitrosos (fumos amarelados);
- xiv. Adicionar aproximadamente 50 ml de água destilada e ferver;
- xv. Retirar o béquer da chapa, deixando-o esfriar à temperatura ambiente;
- xvi. A solução obtida neste procedimento deve ser considerada como solução extrato concentrada de P_2O_5 Total.

A3 1.2.2 Determinação

- i. Filtrar a solução extrato concentrada de P_2O_5 Total através de papel de filtro quantitativo para um erlenmeyer de 500 ml;
- ii. Lavar o béquer e o funil com pequenas porções de água destilada. até aproximadamente 200 ml;
- iii. Levar o erlenmeyer à chapa de aquecimento e ferver;
- iv. Adicionar 50 ml do reagente Quimociac homogeneizar e ferver por 1 minuto;
- v. Retirar da chapa de aquecimento e esfriar à temperatura ambiente;
- vi. Filtrar através de cadinho D_4 previamente tarado;
- vii. Secar o cadinho em estufa regulada entre 230 a 270 °C por 30 a 40 minutos;
- viii. Retirar o cadinho da estufa, esfriar em dessecador e pesar.

A3 1.2.3 Cálculo

$$P_2O_5(\%) = \frac{(A - B) \cdot 0,032074 \cdot 100}{Pa}$$

Onde:

A é o peso do cadinho com resíduo (g);

B é o peso do cadinho vazio;

Pa é o peso da amostra (g);

0,032074 é o fator de conversão para P_2O_5 .

A3 2 Método de Análise do Teor de P_2O_5 CNA no Fosfogesso

A3 2.1 Materiais

- ✓ Solução de Citrato Neutro de Amônio;
- ✓ Água Destilada;
- ✓ Ácido Nítrico P.A.;
- ✓ Reagente Quimociac (Dissolver 70g de molibdato de sódio, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, em 150 ml de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em uma mistura de 85 ml de ácido nítrico concentrado e 150 ml de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 ml de quinolina sintética, C_9H_7N , em uma mistura de 35 ml de ácido nítrico e 100 ml de água destilada).
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Cadinho filtrante com placa porosa de vidro sinterizado (D_4 ou equivalente);
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Chapa de aquecimento;
- ✓ Estufa de secagem;

A3 2.2 Procedimento

A3 2.2.1 Extração

- i. Pesar aproximadamente 0,5g de amostra e transferir para um béquer;
- ii. Adicionar 30 ml de solução de citrato neutro de amônio;
- iii. Levar à chapa de aquecimento e ferver por aproximadamente 10 minutos;
- iv. Adicionar aproximadamente 50 ml de água destilada e ferver por aproximadamente 10 minutos;
- v. Retirar o béquer da chapa, deixando-o esfriar à temperatura ambiente;
- vi. Filtrar para um balão volumétrico de 250 ml através de papel de filtro qualitativo;
- vii. Lavar o béquer e o papel de filtro, com pequenas porções de água destilada até próximo da marca de volume do balão;
- viii. Completar o volume do balão com água destilada e homogeneizar;
- ix. A solução obtida neste procedimento deve ser considerada como solução extrato concentrada de P_2O_5 solúvel em CNA (disponível).

A3 2.2.2 Determinação

- i. Pipetar para um erlenmeyer de 250 ml, uma alíquota, conforme teor previamente conhecido da solução extrato concentrada, que contenha no máximo 25 mg de P_2O_5 ;
- ii. Adicionar 10 ml de ácido nítrico P.A. 1:1 e agitar;
- iii. Caso necessário, adicionar água destilada até aproximadamente 100 ml;
- iv. Levar à chapa de aquecimento até fervura;
- v. Adicionar 50 ml do reagente Quimociac e ferver por 1 minuto dentro da capela;
- vi. Esfriar à temperatura ambiente;
- vii. Filtrar em cadinho, de placa porosa, previamente seco a 250°C e tarado;
- viii. Lavar com cinco porções de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;
- ix. Secar durante 30 minutos em estufa regulada entre 230 a 270°C, esfriar em dessecador e pesar como $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$.

A3 2.2.3 Cálculo

$$P_2O_{5\ CNA}(\%) = \frac{(A - B) \cdot 0,032074 \cdot 100}{Alíq}$$

Onde:

A é o peso do cadinho com resíduo (g);

B é o peso do cadinho vazio;

$$Alíq = \frac{Pa \cdot Vp \cdot 1000}{VD_1};$$

Alíq é a alíquota da amostra (g);

Pa é o peso da amostra (g);

Vp é o volume pipetado;

VD₁ é o volume da 1ª diluição;

0,032074 é o fator de conversão para P_2O_5 .

A3 3 Método de Análise do Teor de P_2O_5 SA no Fosfogesso

A3 3.1 Materiais

- ✓ Álcool Metílico comercial;
- ✓ Acetona comercial;
- ✓ Ácido Nítrico P.A.;
- ✓ Reagente Quimociac (Dissolver 70g de molibdato de sódio, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, em 150 ml de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em uma mistura de 85 ml de ácido nítrico concentrado e 150 ml de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 ml de quinolina sintética, C_9H_7N , em uma mistura de 35 ml de ácido nítrico e 100 ml de água destilada).
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Cadinho filtrante com placa porosa de vidro sinterizado (D_4 ou equivalente);
- ✓ Frasco kitassato de 1.000 ml;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ -Bomba de vácuo;
- ✓ Estufa de secagem.

A3 3.2 Procedimento

A3 3.2.1 Extração

- i. Homogeneizar a amostra;
- ii. Transferir aproximadamente 100g da amostra para copo béquer;
- iii. Adicionar álcool metílico comercial até cobrir a amostra e homogeneizar;
- iv. Filtrar sob ação de vácuo através de papel de filtro qualitativo comercial;
- v. Repetir a operação a partir do item iii por mais duas vezes;
- vi. Adicionar acetona comercial até cobrir a amostra e homogeneizar;
- vii. Filtrar sob ação de vácuo, através de papel de filtro qualitativo comercial;

- viii. Levar a amostra à estufa regulada entre 60 e 70° C e secar por aproximadamente 2 horas;
- ix. Retirar da estufa e deixar esfriar.

A3 3.2.2 Determinação

- i. Pesar aproximadamente 10g de amostra e transferir para balão volumétrico de 250 ml;
- ii. Completar o volume do balão com água destilada e homogeneizar;
- iii. Manter sob agitação por 30 minutos;
- iv. Filtrar toda a amostra obtida na preparação e extração, através de papel de filtro quantitativo faixa branca, recolhendo o filtrado, para um erlenmeyer de 500 ml;
- v. Lavar o balão e o funil com pequenas porções de água destilada;
- vi. Adicionar 10 ml ácido nítrico P.A. 1:1 e agitar;
- vii. Levar o erlenmeyer a chapa de aquecimento e ferver;
- viii. Adicionar 50 ml de reagente Quimociac, homogeneizar e ferver por 1 minuto;
- ix. Retirar da chapa de aquecimento e esfriar à temperatura ambiente;
- x. Filtrar através de cadinho D₄ previamente tarado;
- xi. Secar o cadinho em estufa regulada entre 230 a 270°C, por 30 a 40 minutos;
- xii. Retirar o cadinho da estufa e esfriar em dessecador e pesar.

A3 3.2.3 Cálculo

$$P_{2O_5w}(\%) = \frac{(A - B) \cdot 0,032074 \cdot 100}{Pa}$$

Onde:

A é o peso do cadinho com resíduo (g);

B é o peso do cadinho vazio;

Pa é o peso da amostra (g);

0,032074 é o fator de conversão para P₂O₅.

[Digite texto]

ANEXO 4

Análises do TSP

A4 1 Método de Análise do Teor de P_2O_5 Total no TSP

Esta análise segue a Instrução Normativa SDA nº. 28, de 27 de julho de 2007 do MAPA.

A4 1.1 Materiais

- ✓ Água Destilada;
- ✓ Ácido Nítrico P.A.;
- ✓ Ácido Clorídrico P.A.;
- ✓ Reagente Quimociac (Dissolver 70g de molibdato de sódio, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, em 150 ml de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em uma mistura de 85 ml de ácido nítrico concentrado e 150 ml de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 ml de quinolina sintética, C_9H_7N , em uma mistura de 35 ml de ácido nítrico e 100 ml de água destilada).
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Cadinho de vidro sinterizado de 30-50 ml, com placa porosa de porosidade média a fina;
- ✓ Frasco Kitassato de 1000 ml;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Bomba de vácuo;
- ✓ Mufla.

A4 1.2 Procedimento

A4 1.2.1 Extração

- i. Pesar 1,0 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (G), e transferir para béquer de 250 ml; adicionar 30 ml de ácido nítrico e 5 ml de ácido clorídrico concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO_2) e a solução clarear;
- ii. Adicionar 50 ml de água destilada e ferver por 5 minutos. Esfriar;
- iii. Transferir para um balão volumétrico de 250 ml, completar o volume com água destilada e homogeneizar;

- iv. Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, seco;
- v. Desprezar os primeiros 20 a 30 ml e separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

A4 1.2.2 Determinação

- i. Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 ($250/Gg \leq A \leq 625/Gg$, sendo G = peso da amostra em gramas e g = garantia %) e transferir para um béquer de 400 ml; ajustar o volume a 100 ml com água destilada e aquecer até o início de fervura;
- ii. Adicionar 50 ml de reagente Quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela;
- iii. Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente, 3 a 4 vezes durante o resfriamento;
- iv. Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente seco a 250°C e tarado; lavar com 5 porções de 25 ml de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;
- v. Secar durante 30 minutos a 250°C. Esfriar em dessecador e pesar como $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$.

A4 1.2.3 Cálculo

$$P_2O_5(\%) = \frac{801,75 \cdot m}{A \cdot G}$$

Onde:

m é a massa do precipitado (g);

G é a massa inicial da amostra (g);

A é o volume da alíquota tomada do extrato (ml).

A4 2 Método de Análise do Teor de CaO Total no TSP

Esta análise segue a Instrução Normativa SDA nº. 28, de 27 de julho de 2007 do MAPA.

A4 2.1 Materiais

- ✓ Água Destilada;
- ✓ Solução de Ácido Nítrico, (1+1), com água destilada;
- ✓ Solução de Ácido Clorídrico, (1+1), com água destilada;
- ✓ Solução de Hidróxido de Potássio-Cianeto de Potássio - Dissolver 280g de KOH e 2g de KCN (Cuidado: VENENO!), em 1 litro de água destilada;
- ✓ Solução padrão de CaCO_3 0,020 M;
- ✓ Solução de EDTA 0,020 M;
- ✓ Indicador: calcon;
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Chapa de aquecimento;
- ✓ Balança analítica;

A4 2.2 Procedimento

A4 2.2.1 Extração

- i. Pesar 1 g, de calcário, ou 0,5 g, se calcário calcinado ou cal hidratada, com aproximação de 0,1 mg (G), da amostra seca, moída e passada em peneira de 0,3 mm e transferir para erlenmeyer de 250ml;
- ii. Adicionar exatamente 50 ml da solução de HCl 0,5 M padronizada, cobrir com vidro de relógio e levar à chapa de aquecimento para ferver suavemente por 5 minutos. Esfriar, transferir para balão de 100 ml e completar o volume com água destilada; deixar decantar ou filtrar em papel de filtro de porosidade média.

A4 2.2.2 Determinação

- i. Transferir 5ml do extrato para erlenmeyer de 125ml;
- ii. Adicionar 50ml de água destilada, 5ml da solução KOH-KCN e 6 gotas da solução do indicador calcon, agitando após a adição de cada reagente;
- iii. Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA 0,020mol/L, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume (V_1) da solução de EDTA consumido;
- iv. Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume consumido (V_2);

A4 2.2.3 Cálculo

$$CaO(\%) = \frac{112,16 \cdot M \cdot (V_1 - V_2)}{G}$$

Onde:

M é a concentração molar da solução de EDTA;

G é a massa inicial da amostra (g);

V_1 é o volume da solução de EDTA padronizado gasto na titulação (ml);

V_2 é o volume da solução de EDTA padronizado gasto na titulação da prova em branco (ml);

A4 3 Método de Análise do Teor de P_2O_5 CNA no TSP

Esta análise segue a Instrução Normativa SDA nº. 28, de 27 de julho de 2007 do MAPA..

A4 3.1 Materiais

- ✓ Água Destilada;
- ✓ Ácido Nítrico P.A.;
- ✓ Solução de Citrato Neutro de Amônio;
- ✓ Reagente Quimociac (Dissolver 70g de molibdato de sódio, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, em 150 ml de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em uma mistura de 85 ml de ácido nítrico concentrado e 150 ml de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 ml de quinolina sintética, C_9H_7N , em uma mistura de 35 ml de ácido nítrico e 100 ml de água destilada).
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Cadinho de vidro sinterizado de 30-50 ml, com placa porosa de porosidade média a fina;
- ✓ Frasco Kitassato de 1000 ml;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Bomba de vácuo;
- ✓ Mufla.

A4 3.2 Procedimento

A4 3.2.1 Extração

- i. Transferir 1 g, com aproximação de 0,1 mg (G), da amostra para papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil e colocar sobre um balão volumétrico de 500 ml;
- ii. Lavar com aproximadamente 120 ml de água destilada, em pequenas porções, tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção somente após a anterior ter passado completamente;
- iii. Transferir o papel de filtro com o resíduo para erlenmeyer de 250 ml e lavar quantitativamente o funil com água destilada, ainda adaptado ao balão volumétrico;
- iv. Adicionar ao erlenmeyer 100 ml de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65°C;

- v. Tampar com rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel de filtro à polpa. Remover momentaneamente a rolha para diminuir a pressão;
- vi. Colocar o frasco bem fechado no agitador dentro da estufa e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura a 65°C;
- vii. Após 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 ml que contém o fósforo solúvel em água. Completar o volume e agitar;
- viii. Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

A4 3.2.2 Determinação

- i. Pipetar uma alíquota do extrato A que contenha de 10 mg a 25 mg de P_2O_5 ($500/Gg \leq A \leq 1250/Gg$, sendo G = massa em gramas e g = garantia em %), transferir para béquer de 400 ml, e ajustar o volume a 50 ml com água destilada;
- ii. Acrescentar 10 ml de ácido nítrico (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos;
- iii. Ajustar a aproximadamente 100 ml com água destilada e aquecer até início de fervura;
- iv. Adicionar 50 ml do reagente Quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro de capela;
- v. Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3-4 vezes durante o resfriamento;
- vi. Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente seco a 250°C e tarado, lavar com 5 porções de 25 ml de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;
- vii. Secar durante 30 minutos a 250°C. Esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar como fosfomolibdato de quinolina, $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$.

A4 3.2.3 Cálculo

$$P_2O_{5\ CNA}(\%) = \frac{1603,5 \cdot m}{A \cdot G}$$

Onde:

m é a massa do precipitado (g);

G é a massa inicial da amostra (g);

A é o volume da alíquota do extrato tomada para a determinação (ml).

A4 4 Método de Análise do Teor de P_2O_5 SA no TSP

Esta análise segue a Instrução Normativa SDA nº. 28, de 27 de julho de 2007 do MAPA.

A4 4.1 Materiais

- ✓ Água Destilada;
- ✓ Ácido Nítrico P.A.;
- ✓ Solução de Ácido Nítrico (1+1) - Juntar volumes iguais de água destilada e ácido nítrico concentrado P.A.;
- ✓ Reagente Quimociac (Dissolver 70g de molibdato de sódio, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, em 150 ml de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em uma mistura de 85 ml de ácido nítrico concentrado e 150 ml de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 ml de quinolina sintética, C_9H_7N , em uma mistura de 35 ml de ácido nítrico e 100 ml de água destilada).
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Cadinho de vidro sinterizado de 30-50 ml, com placa porosa de porosidade média a fina;
- ✓ Frasco Kitassato de 1000 ml;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ -Bomba de vácuo;
- ✓ Mufla.

A4 4.2 Procedimento

A4 4.2.1 Extração

- i. Pesar 1,00 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (G) e transferir para papel de filtro de porosidade média, adaptado a um funil e colocado sobre um balão volumétrico de 250 ml;

- ii. Lavar com pequenas porções sucessivas de água destilada tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção somente após a anterior ter passado completamente; proceder à extração até obter um volume de quase 250 ml. A extração deve estar completa em 1 hora, caso contrário, usar vácuo no final da extração. Se o filtrado apresentar turbidez, adicionar ao mesmo 1 a 2 ml de HNO_3 concentrado;
- iii. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

A4 4.2.2 Determinação

- i. Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 e transferir para um béquer de 400 ml ($250/\leq A \leq 625/\text{Gg}$, sendo G = massa da amostra em gramas e g = garantia em %). Diluir, se necessário, a 50 ml com água destilada;
- ii. Acrescentar 10 ml de ácido nítrico (1+1) e ferver por 10 minutos;
Observação: No caso de amostra contendo fosfito, substituir o ácido nítrico (1+1) por 30 ml de ácido nítrico P.A. mais 5 ml de ácido clorídrico P.A. e ferver até quase secura (volume residual aproximado de 2-3 ml).
- iii. Diluir a 100 ml com água destilada, adicionar 50 ml de reagente Quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela;
- iv. Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente, 3-4 vezes durante o resfriamento;
- v. Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente seco a 250°C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 ml de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;
- vi. Secar durante 30 minutos a 250°C . Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinolina $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{H}_3[\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3]$.

A4) 4.2.3 Cálculo

$$P_2O_{5 \text{ CNA}}(\%) = \frac{801,75 \cdot m}{A \cdot G}$$

Onde:

m é a massa do precipitado (g);

G é a massa inicial da amostra (g);

A é a alíquota tomada do extrato (ml).

A4 5 Método de Análise do Teor Acidez Fosfórica (P_2O_5) TSP

Esta análise segue a norma ABNT NBR 5774.

A4 5.1 Materiais

- ✓ Água Destilada;
- ✓ Acetona P.A.;
- ✓ Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 N;
- ✓ Indicador Fenolftaleína 1%;
- ✓ Agitador;
- ✓ pHmetro;
- ✓ Vidraria comum de laboratório;
- ✓ Balança analítica.

A4 5.2 Procedimento

- i. Pesar 2 gramas da amostra e transferir para um frasco de 250ml;
- ii. Adicionar 100 ml de acetona P.A. com ajuda de um balão volumétrico de 100 ml;
- iii. Colocar o frasco no agitador e deixar agitar durante 30 minutos. Após o tempo retirar do agitador e deixar decantar;
- iv. Pipetar 50ml do sobrenadante, transferir para um erlenmeyer de 500 ml contendo 200ml de água destilada fervida;
- v. Adicionar de 4 a 6 gotas de indicador fenolftaleína 1% e titular usando solução padronizada de NaOH 0,1 N até cor levemente rosada;
- vi. Fazer prova em branco usando 50 ml de acetona P.A., 200 ml de água destilada fervida e indicador fenolftaleína 1%. Titular até cor levemente rosada (V_2).

A4 5.2.1 Cálculo

$$\%Acidez \text{ Livre}(H_3PO_4) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 4,9}{Alíq}$$

$$\% Acidez \text{ Livre } (P_2O_5) = \% Acidez \text{ Livre } (H_3PO_4) \cdot 0,7243$$

Onde:

V_1 é o volume de NaOH 0,1 N gasto na titulação;

V_2 é o volume de NaOH 0,1 N gasto na titulação da prova em branco;

N é a normalidade real da solução de NaOH;

$$Alíq = \frac{Pa \cdot Vp}{Vd};$$

Alíq é a alíquota da amostra (g);

Pa é o peso da amostra (g);

Vp é o volume pipetado do sobrenadante;

Vd é o volume diluído;

0,7243 é o fator de conversão para acidez em P_2O_5 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADETAYO, A. A.; ENNIS, B. J. A new approach to modeling granulation processes for simulation and control purposes. Elsevier Science S.A.,Wilmington, USA, Vols. Powder Technology 108 (2000), PII: S0032-5910(99)00221-1,202-209, 1999.
- ADETAYO, A. A.; LITSTER, J. D.; CAMERON, I. T. Steady state modelling and simulation of fertilizer granulation circuit. Elsevier Science Ltd, Australia, Vols. 0098-1354(94)00065-4, 1994.
- ALCARDE, J. C.; MALAVOLTA, E.; BORGES, A. L.; MUNIZ, A. S.; VELOSO, C. A.; FABRÍCIO, A. C.; VIEGAS, I. de J. M. Avaliação da Higroscopicidade de Fertilizantes e Corretivos. Scientia Agricola, Piracicaba, SP , [s.n.], pp. 137-144, 1992.
- ANDA. Phosphate Fertilizers in Brazil. Fertilizantes Fosfatados Brasil, [s.n.] ,Uberlândia-MG, 2010.
- BALLIU N.; CAMERON I. T. Performance assessment and model validation for an industrial granulation circuit. Powder Technology 179, pp. 12-24, 2007.
- BARBOSA, D. A. Fertilizantes Fosfatados - Caracterização da solubilidade e adequação aos solos brasileiros. Seminário nacional sobre política de fertilizantes, [s.n.], São Paulo, 1980, pp. 33-40.
- BAZILEVICH, S. V. Stal. Engl. 8, 551, 1960.
- BECKER, P. Phosphate and Phosphoric Acid. New York : Marcel Dekker, Inc, 1989.
- BENES, J. A. AIChE. Optimization of Granulation Plant Performance With a Computers Model, [s.n.], New Orleans, 1992.
- BENES, J. A. e HEMM, A. NIDO Conference. Modern Process Design in Compound Fertilizer Plants, Uhde Doc. T02V05001550485, Instabul, 1985.
- BENES, J. A. IFA Middle East Regional Technical Seminar. Design of Compound Fertilizer Plants With the Aid of Computer Models, Udhe doc. T02E0B1001181083 - Vol. 25, Jordan, 1983.
- BERNANDES, L. J. L. A granulação de Materiais. Cerâmica Industrial, 11, pp. 17-22, 2006.
- BLAND, J. A. The control of fertilizer granulation plants. [s.l.] : Proceedings Fertilizer Society, Vol. 119, 1970.
- BROTZ, W. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Company, 1965.

CAMPBELL, G. R.; LEONG, Y. K.; BERNDT, C. C.; LIOW, J. L. Ammonium phosphate slurry rheology and particle properties - The influence of Fe(III) and Al(III) impurities, solid concentration and degree of neutralization. *Chemical Engineering Science* 61, Australia, 5856 – 5866, 2006.

CEF. Workshop sobre Tecnologias de Produção de Fertilizantes. *ApresentacaoCEF_Workshop*, [s.n.], Uberlândia-MG, 2010.

CEKINSKI, E.; THOMASSIN, H.; BAILLIF, P. Simulation of Fe-Al compounds developed during single superphosphate. *Kluwer Academic Publishers, Orleans, Vol. Fertilizer Research* 34, 259-265, 1993.

CHADWICK, P. C.; BRIDGWATER, J. Solids flow in dish granulators. *Chemical Engineering Science, Cambridge* , Vol. 52, pp. 2497-2509, 1997.

CHAVES, A. P. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios, São Paulo : Signus Editora, 2002, Vol. 1.

CLEARY, P. W.; SINNOTT, M. D. Assessing mixing characteristics of particle-mixing and granulation devices. *CSIRO Mathematical and Information Sciences, Australia*, 2008.

DEGRÈVE, J.; BAEYENS, J.; VAN DE VELDEN, M.; DE LAET, S. Spray-agglomeration of NPK-fertilizer in a rotating drum granulator. *Belgica : Elsevier B. V.*, doi: 10.1016/j.powtec.2006.01.019, Vols. *Powder Technology* 163, 188-195, 2006.

GILBERT, Jr. R. L. Stability of calcium sulfate hydrates in wet phosphoric acid. *I&EC process design and developoment*, Vol. 6, p. 371, Outubro, 1967.

GLASER, T.; SANDERS, C. F. W.; WNAG, F. Y.; CAMERON, I. T.; LITSTER, J. D.; POON, J. M. H.; RAMACHANDRAN, R.; IMMANUEL, C. D.; DOYLE III, F. J. Model predictive control of continuous drum granulation, [s.l.] : Elsevier Ltd. - *Journal of Process Control*, Vol. doi: 10.1016/j.jprocont.2008.09.001, 2008.

GOVINDARAJAN, K. Quality Control in A Phosphatic Fertilizer Plant. *SPIC*, [s.n.], India, 1981.

HALASEH, K. Effect of Inorganic Modifiers on PA Dihydrate Slurry Filtration at High Reaction Temperature (90°C). *IFA Technical Symposium*, [s.n.], São Paulo, 2008.

HOUNSLOW, M. J.; RYALL, R. L.; MARSHALL, V. R. A discretized population balance for nucleation growth and aggregation. *AIChE Journal* 34, pp. 1821-1832, 1998.

WEBMINERAL. <http://webmineral.com>. - acesso em 12 de Março de 2009.

GLATT. <http://www.glatt.com/cm/en/process-technologies.html> . - acesso 28 de Maio de 2011.

HUNTER, G.; HAWKSLEY, J. L. Some developments aimed at reducing the recycle ratios of high analysis NPK fertilizer processes. [s.l.] : 14° FAI Symposium, 1977.

IPT-SP. Conservação de energia na indústria de fertilizantes. São Paulo : IPT, 1985.

JANIKOWSKI, S. M. Moisture-Temperature relationships in fertilizer granulation. [s.l.] : The Chem. Eng., 51-55. 1971.

KLATT, V. H. [s.l.] : Zero Kalk Gips, 144, 1958.

LEHR, J. R.; BROWN, E. H.; FRAZIER, A. W.; SMITH, J. P.; THRASHER, R. D. Crystallographic properties of fertilizer compounds. Vol. Muscle Shoals, Alabama : NFDC, 1976.

LEYSHON, D. Keeping abreast of the Mg problem. [s.l.] : Fertilizer international, Vol. nº 378, 2000.

LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. M.; MARISA, N. Capítulo 7: Agrominerais-Fosfato. In: Luz, A. B.; Lins, F. A. F. Rochas & Minerais Industriais Usos e Especificações. Rio de Janeiro, CETEM/MTC, 2008.

MACAVEI, Gh. A general relationship for scalingup. [s.l.] : Br. Chem. Engng., Vol. 10, pp. 610-614, 1965.

MAHMOUD, M. H. H.; RASHAD, M. M.; IBRAHIM, I. A.; ABDEL-AAL, E. A. Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presence of some surface-active agents. Journal of Colloid and Interface Science 270, Cairo, pp. 99-105, 2004.

MALAVOLTA, E. Nutrição mineral e adubação de plantas cultivadas. São Paulo : Livraria Editora Pioneira, s.d..

MAPA. Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organominerais e Corretivos - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. <http://site.ocergs.com.br/arquivos/arqs/20091217103616>. - acesso em 12 de Junho de 2007. 22 de Fevereiro de 2011.

MCCABE, W. L. e SMITH, J. C. Unit operations of chemical engineering, New York : McGraw-Hill, 1967.

MCCLELLAN, G. H.; LEHR, J. R. Impurities in Phosphate Rock – Good or Bad?. For Presentation at the Fertilizer Industry Round Table, Atlanta, [s.n.], pp. 26-28, 1982.

MOLDOVAN, I. The Technology of Mineral Fertilizers, London : British Sulphur Corporation Ltd., 1963.

MULLIN, J. W. Crystallization, London : Butterworth group, 1972.

NORSK HYDRO LICENSING. Theory of granulation and design of rotary granulators . [s.l.] : Private Correspondence, 1989.

NÝVLT, J. Industrial Crystallisation from Solutions. London : Butterworths, 1971.

P&K. Reactors, agitators and filters for phosphoric acid plants. Phosphorus & Potassium . - London, [s.n.], 174, p. 38, Julho-Agosto, 1991.

PAPADAKIS, M.; BOMBLED, J. P. Granulation of raw materials of cement. [s.l.] : Rev. Mater. Constr. Tray. Publics, 289, 1961.

PEITSCH, W. Aufoereit Tech, 177, 1966.

PERRY, R. H., GREEN, Don W. e MALONEY, O. J. Perry's chemical engineers' handbook. New York : The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997. 7ª.

PORTER, J. J.; FRISKEN, J. The Manufacture of Triple Superphosphate. Proceedings of Fertilizer Society. pp. 3 - 6. Janeiro, 1953.

POTAFOS. Publicações POTAFOS, Arquivo Agrônomo nº10 Nutri-fatos, 24p. <http://www.ppi.pplic.org> - acesso em 15 de abril de 2005. - 19 de Junho de 2009.

POZIN, M. Tehcnology of Mineral Fertilizer Production. Publishing House Khimia, Moscou, 1974.

RIBEIRO, C. C. Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I , GO, Brasília, [s.n.], 15 de Fevereiro, de 2008.

ROBINSON, N; KONGSHAUG, G.; AASUM, E. Effect of rock impurities in complex fertilizer production. American Chemical Society Meeting. - California : Norsk Hydro, 1986.

ROCHA, S. D. F. Efeito dos íons Fe+3, Al+3, Mg+2 e de surfactantes na precipitação do sulfato de cálcio em soluções de ácido fosfórico. Dissertação de Mestrado-UFMG. Belo Horizonte , 1991.

SAUCHELLI, V. Química y tecnologia de los fertilizantes. México : Companhia Editora Continental, 1966.

SILVA, R. M. Contribuição ao Projeto de Reatores de Ácido Fosfórico para Processamento de Concentrados Apatíticos Brasileiros. Tese de Doutorado, São Paulo : USP, 10 de julho de 2000.

SILVA, R. M. Minerais Associados as apatitas: Análise de sua influência na produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados. Dissertação de Mestrado. Araxá : USP, 30 de novembro de 1994.

SINDEN, J. Workshop sobre Tecnologia de Produção de Fertilizantes. Artigos Fertilizantes. - Uberlândia-MG : [s.n.], 2010.

SLACK, A. V. Phosphoric Acid , New York : Marcel Dekker, 1968. - Vol. 1.

THEYS, T. Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses. IFA meeting of the Technical Committee. [s.l.] : Prayon, 2003.

VAN DER LEEK, J. H. Agglomerate Granulation as an Equilibrium Process. ISMA Technical Conference, [s.n.], Hague, 13-16 de Setembro de 1976.

WAGGMAN, Wm. H. Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers. Hafner Publishing Company, 1969.

WALKER, G. M.; HOLLAND, C. R.; AHMAD, M. N.; FOX, J. N.; KELLS, A. G. Drum granulation of NPK fertilizers, Northern Ireland : 2000 Elsevier Science S.A, PII: S0032-5910(99)00253-3, Vols. Powder Technology 107 (2000) 282-288. , 1999.

WHITE, M. S. Superphosphate from Christmas Island phosphate rock, [s.l.] : N Z J Sci 14 - 364-391, 1971.

YARNELL, J. J. Triple Superphosphate Manufacture no Longer Mud Chemistry. Phosphorus and Potassium, Vol. 80, pp. 33-38, Dezembro, 1975.

YOUNG, R. D. e MCCAMY, I. W. TVA development work and experience with pan granulation. [s.l.] : Can. J. Chem. Engng, Vol. 45, pp. 50-56, 1967.