



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



**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO E  
VARIÁVEIS DE PROCESSO NA PRODUÇÃO DE SUPERFOSFATOS  
SIMPLES**

**GUSTAVO PAIVA RIBEIRO**

Uberlândia – MG  
2012



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



**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO E  
VARIÁVEIS DE PROCESSO NA PRODUÇÃO DE SUPERFOSFATOS  
SIMPLES**

Gustavo Paiva Ribeiro

Orientador: Carla Eponina Hori  
Co-orientador: Eloízio Júlio Ribeiro

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

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

---

66.0

R484i

2012

Ribeiro, Gustavo Paiva, 1984-

Influência da concentração de óxidos de ferro e variáveis de processo na produção de superfosfatos simples [recurso eletrônico] / Gustavo Paiva Ribeiro. - 2012.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Coorientador: Eloízio Júlio Ribeiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.321>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química.
  2. Superfosfatos.
  3. Fertilizantes fosfatados.
  4. Ferro.
- I. Hori, Carla Eponina, 1965- (Orient.). II. Ribeiro, Eloízio Júlio, 1952- (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

---

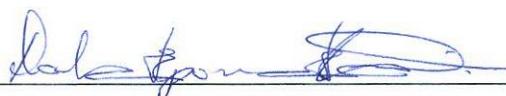
CDU: 66.0

---

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 30 DE JULHO DE 2012

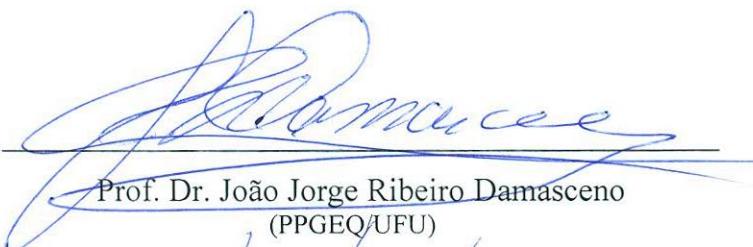
BANCA EXAMINADORA



Profª. Drª. Carla Eponina Hori  
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro  
Co-orientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno  
(PPGEQ/UFU)



Dr. Rogerio Contato Guimarães  
(CBMM)

## SUMÁRIO

Lista de Figuras .....	i
Lista de Tabelas.....	v
Resumo.....	vi
Abstract .....	vii
<b>1 - Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 – Aspectos Gerais.....	1
1.2 – Objetivos do trabalho .....	4
<b>2 - Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1 – Introdução .....	5
2.2 – Histórico da utilização de fertilizantes .....	10
2.3 – Fertilizantes Fosfatados.....	12
2.3.1 – Descritivo Geral.....	12
2.3.2 – Origem e Produção de Rocha Fosfática.....	15
2.3.3 – Superfosfato Simples .....	17
2.3.4 – A Manufatura do Superfosfato simples .....	24
<b>3 - Materiais e Métodos .....</b>	<b>29</b>
3.1 – Materiais.....	29
3.1.1 – Reagentes .....	29
3.1.2 – Equipamentos de caracterização e análise .....	30
3.1.3 – Equipamentos e reagentes utilizados na produção de SSP .....	31
3.1.4 – Outros itens .....	31
3.2 – Planejamento experimental .....	32
3.3 – Preparação e caracterização dos minérios concentrados.....	34
3.3.1 – Caracterização composicional por fluorescência de raios X .....	35
3.4 – Reações de acidulação.....	37
3.4.1 – Reator e eixo para agitação .....	37
3.4.2 – Procedimento de acidulação .....	38
3.5 – Análises do SSP produzido .....	40
3.5.1 – Análises de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total e frações solúveis .....	40

3.5.2 – Análise de acidez livre em fertilizantes fosfatados .....	44
3.5.3 – Análise de água livre em fertilizantes fosfatados .....	45
3.5.4 – Análises de difração de raios X (DRX) .....	46
3.5.5 – Análises em microscopia eletrônica de varredura .....	46
<b>4 - Resultados e Discussões.....</b>	<b>47</b>
4.1 – Caracterização das Amostras de Concentrados Fosfáticos .....	47
4.1.1 – Caracterização Composicional .....	47
4.1.2 – Caracterização Granulométrica.....	48
4.1.3 – Caracterização da Área Superficial Específica.....	49
4.1.4 – Caracterização por Difratometria de raios X .....	49
4.2 – Planejamento Composto Central.....	50
4.2.1 – Caracterização das Amostras Geradas .....	50
4.2.2 – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Total .....	51
4.2.4 – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Solúvel em Água .....	70
4.2.5 – Acidez Livre .....	81
4.2.6 – Água Livre .....	82
4.3 - Caracterização por Difratometria de Raios X.....	83
4.4 – Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	85
4.4.1 – Análise de morfologia do SSP .....	85
4.4.2 – Comparação do efeito da diluição do ácido .....	89
4.4.3 – Comparação do Efeito da Razão de Acidulação.....	94
<b>5 - Conclusões e Sugestões.....</b>	<b>97</b>
5.1 – Conclusões .....	97
5.2 – Sugestões Para Próximos Trabalhos .....	98
<b>6 - Referências Bibliográficas .....</b>	<b>99</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> A: Apatita cristalina associada à magnetita; B: Apatita cristalina sem corrosão superficial; C: Apatita com início de impregnação com óxidos de ferro; D: Apatita com recobrimento de óxidos de ferro; E: Núcleo de apatita alterando-se para fosfatos secundários; F: Apatita cristalizada intercrescida de óxidos de ferro (Vale Fertilizantes, 1986) .....	3
<b>Figura 2.1:</b> Ciclo de evolução do consumo de fertilizantes (Vale Fertilizantes, 2011) .....	5
<b>Figura 2.2:</b> Evolução brasileira da produção de grãos e consumo de fertilizantes em relação à área plantada (ANDA,CONAB, 2008).....	6
<b>Figura 2.3:</b> Resumo dos nutrientes necessários ao crescimento de uma planta .....	7
<b>Figura 2.4:</b> Resumo da produção dos principais fertilizantes de uso comercial (Vale Fertilizantes, 2008) .....	8
<b>Figura 2.5:</b> Mina do Barreiro, Araxá – MG, operada pela Vale Fertilizantes.....	11
<b>Figura 2.6:</b> Lavra de Cloreto de Potássio, Canadá (Vale Fertilizantes, 2009) .....	12
<b>Figura 2.7:</b> Distribuição do consumo da rocha fosfática produzida no mundo (CRU Group, 2009, modificada).....	13
<b>Figura 2.8:</b> Projeção da demanda mundial de rocha fosfática (IFA e CRU Group, 2006) ....	13
<b>Figura 2.9:</b> Evolução dos teores de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> das reservas conhecidas (CRU Group, 2006) .....	15
<b>Figura 2.10:</b> Bloqueio reacional por sulfato de cálcio (Vale Fertilizantes, 2009) .....	20
<b>Figura 2.11:</b> Fluxograma simplificado de blocos de uma unidade de acidulação de SSP (Vale Fertilizantes, 2009) .....	24
<b>Figura 2.12:</b> <b>A:</b> Reator estático, com alimentação de polpa em sua tubulação superior e ácido sulfúrico concentrado nas tubulações laterais, com mistura executada pelo fluxo turbulento da alimentação; <b>B:</b> Reator com agitador, tipo Kuhlmann, conectado em sua parte superior diretamente ao reator estático, com mistura nas duas pás superiores do eixo e pá inferior executando o impelimento da massa reacional para o DEN (Vale Fertilizantes, 2009) .....	26
<b>Figura 2.13:</b> DEN e sistema de exaustão da correia, em utilização na Vale Fertilizantes, complexo de Araxá (Vale Fertilizantes, 2009).....	26
<b>Figura 2.14:</b> Descarga do DEN, em utilização na Vale Fertilizantes, complexo de Araxá (Vale Fertilizantes, 2009) .....	27
<b>Figura 2.15:</b> Galpão de cura de SSP, em utilização na Vale Fertilizantes, complexo de Araxá (Vale Fertilizantes, 2009) .....	28

<b>Figura 3.1:</b> WDXRF, PANalytical, modelo Axios DY-658, em uso na Vale Fertilizantes, complexo de Araxá.....	36
<b>Figura 3.2:</b> Curva de calibração para o Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no WDXRF, PANalytical, modelo Axios DY-658 (Vale Fertilizantes, 2010) .....	36
<b>Figura 3.3:</b> Reator para acidulação em bancada.....	37
<b>Figura 3.4:</b> Eixo para agitação .....	38
<b>Figura 3.5:</b> SSP acondicionado em Erlenmeyer.....	40
<b>Figura 4.1:</b> Difratograma da amostra número 2 da tabela 4.1 .....	49
<b>Figura 4.2:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total, primeiro dia de cura.....	53
<b>Figura 4.3:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total, sexto dia de cura .....	54
<b>Figura 4.4:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), primeiro dia de cura.....	54
<b>Figura 4.5:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), sexto dia de cura .....	55
<b>Figura 4.6:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), primeiro dia de cura .....	55
<b>Figura 4.7:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), sexto dia de cura.....	56
<b>Figura 4.8:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs RA(X2), primeiro dia de cura .....	56
<b>Figura 4.9:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs RA(X2), sexto dia de cura .....	57
<b>Figura 4.10:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em CNA, primeiro dia de cura.....	60
<b>Figura 4.11:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em CNA, sexto dia de cura .....	60
<b>Figura 4.12:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, conversão em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em CNA, primeiro dia de cura .....	61
<b>Figura 4.13:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, conversão em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em CNA, sexto dia de cura .....	61
<b>Figura 4.14:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA vs RA(X2) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), primeiro dia de cura .....	62
<b>Figura 4.15:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA vs RA(X2) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), sexto dia de cura .....	62
<b>Figura 4.16:</b> Conversão em CNA vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), primeiro dia de cura .....	63
<b>Figura 4.17:</b> Conversão em CNA vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), sexto dia de cura .....	63
<b>Figura 4.18:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), primeiro dia de cura .....	65
<b>Figura 4.19:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), sexto dia de cura.....	66
<b>Figura 4.20:</b> Conversão em CNA vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3), primeiro dia de cura.....	66

<b>Figura 4.21:</b> Conversão em CNA vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3), sexto dia de cura .....	67
<b>Figura 4.22:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs RA (X2), primeiro dia de cura.....	68
<b>Figura 4.23:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs RA (X2), sexto dia de cura .....	68
<b>Figura 4.24:</b> Conversão em CNA vs RA (X2) vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3), primeiro dia de cura .....	69
<b>Figura 4.25:</b> Conversão em CNA vs RA (X2) vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3), sexto dia de cura	69
<b>Figura 4.26:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água, primeiro dia de cura .....	72
<b>Figura 4.27:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água, sexto dia de cura .....	72
<b>Figura 4.28:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, conversão em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água, primeiro dia de cura .....	73
<b>Figura 4.29:</b> Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, conversão em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água, sexto dia de cura .....	73
<b>Figura 4.30:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água vs RA(X2) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), primeiro dia de cura.....	74
<b>Figura 4.31:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água vs RA(X2) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), sexto dia de cura.....	74
<b>Figura 4.32:</b> Conversão em água vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), primeiro dia de cura.....	75
<b>Figura 4.33:</b> Conversão em água vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), sexto dia de cura .....	75
<b>Figura 4.34:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), primeiro dia de cura.....	76
<b>Figura 4.35:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1), sexto dia de cura .....	77
<b>Figura 4.36:</b> Conversão em água vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3), primeiro dia de cura .....	77
<b>Figura 4.37:</b> Conversão em água vs %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X1) vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3), sexto dia de cura .....	78
<b>Figura 4.38:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs RA (X2), primeiro dia de cura .....	79
<b>Figura 4.39:</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3) vs RA (X2), sexto dia de cura .....	79
<b>Figura 4.40:</b> Conversão em água vs RA (X2) vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3), primeiro dia de cura .....	80
<b>Figura 4.41:</b> Conversão em água vs RA (X2) vs diluição do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (X3), sexto dia de cura.	80

<b>Figura 4.42:</b> Difratograma das amostras 3, 4, 5 e 6 do PCC. Na qual: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca(HPO <sub>4</sub> ).....	84
<b>Figura 4.43:</b> Difratograma das amostras 3, 4, 5 e 6 do PCC. Na qual: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca(HPO <sub>4</sub> ).....	84
<b>Figura 4.44:</b> Microscopia da amostra 15, escala 50 µm.....	85
<b>Figura 4.45:</b> Fosfato monocálcico, com 71,41% em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	86
<b>Figura 4.46:</b> Cristal de quartzo.....	87
<b>Figura 4.47:</b> Formações de quartzo, barita e sulfato de cálcio .....	87
<b>Figura 4.48:</b> Cristal de sulfato de cálcio, amplamente recoberto por partículas de fosfatos ferrosos .....	88
<b>Figura 4.49:</b> Ilmenita .....	89
<b>Figura 4.50:</b> Varredura na amostra gerada no PCC 4 .....	90
<b>Figura 4.51:</b> Varredura na amostra gerada no PCC 8 .....	91
<b>Figura 4.52:</b> Microscopia da amostra 4, escala 50 µm, demonstrando formações cristalinas	92
<b>Figura 4.53:</b> Microscopia da amostra 8, escala 50 µm, demonstrando formações cristalinas	93
<b>Figura 4.54:</b> Microscopia da amostra 12, escala 100 µm, demonstrando formações cristalinas .....	94
<b>Figura 4.55:</b> Microscopia da amostra 15, escala 100 µm, demonstrando formações cristalinas .....	95

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Descritivo dos três macronutrientes primários (IFA, 2009) .....	9
<b>Tabela 2.2:</b> Análise econômica e temporal para implantação de novos projetos (IFA e PotashCorp, 2010) .....	9
<b>Tabela 2.3:</b> Produção anual de rocha fosfática e reservas disponíveis (USGS, 2012, adaptado) .....	14
<b>Tabela 3.1:</b> Nível das variáveis utilizadas no planejamento composto central .....	32
<b>Tabela 3.2:</b> Planejamento composto central .....	33
<b>Tabela 4.1:</b> Composição média das análises de fluorescência de raios X .....	47
<b>Tabela 4.2:</b> Distribuição granulométrica média, máxima e mínima das amostras utilizadas..	48
<b>Tabela 4.3:</b> Variáveis e respostas do primeiro dia de cura .....	50
<b>Tabela 4.4:</b> Variáveis e respostas do sexto dia de cura .....	51
<b>Tabela 4.5:</b> Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total .....	52
<b>Tabela 4.6:</b> Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA.....	58
<b>Tabela 4.7:</b> Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos – conversão em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA.....	58
<b>Tabela 4.8:</b> Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água.....	70
<b>Tabela 4.9:</b> Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos – conversão em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água .....	71
<b>Tabela 4.10:</b> Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos – acidez livre.....	81
<b>Tabela 4.11:</b> Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos – água livre .....	82
<b>Tabela 4.12:</b> Análise em EDS referente à figura 4.44 .....	86
<b>Tabela 4.13:</b> Comparativo dos teores das amostras 4 e 8, 6º dia de cura .....	91
<b>Tabela 4.14:</b> Análise em EDS referente à figura 4.46.....	92
<b>Tabela 4.15:</b> Análise em EDS referente à figura 4.53 .....	93
<b>Tabela 4.16:</b> Comparativo dos teores das amostras 12 e 15, 6º dia de cura .....	94
<b>Tabela 4.17:</b> Análise em EDS referente à figura 4.54 .....	95
<b>Tabela 4.18:</b> Análise em EDS referente à figura 4.55 .....	96

## Resumo

O fertilizante fosfatado supersimples (SSP) é fabricado pela reação direta entre o concentrado fosfático com o ácido sulfúrico em presença de água, em complexas reações de longa duração, cujos resultados são altamente influenciados por fatores cinéticos do meio reacional. Aproximadamente 95% dos concentrados fosfáticos utilizados no Brasil são oriundos de rochas fosfáticas lavradas em minas de origem ígnea, devido à vocação geológica do país. Nessas minas é lavrada a apatita,  $[Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)]$ , principal fonte de fósforo nas rochas fosfáticas ígneas. No entanto, a mesma está presente nos solos em baixos teores e associadas a diversos outros contaminantes. Um dos principais contaminantes presentes em minas de origem ígnea é o ferro, geralmente expresso na forma de  $Fe_2O_3$ , mas presente nas formas de hematita, magnetita, goethita, dentre outras, cuja remoção total do minério durante sua concentração é inviável técnica e economicamente. A elevada presença de óxidos de ferro na produção do SSP gera a formação de fosfatos de ferro, insolúveis em água, parcialmente insolúveis em citrato neutro de amônio (CNA), com menor eficiência agronômica para a grande maioria das culturas e usualmente fora das especificações estabelecidas. Visando a viabilização da produção de SSP com concentrados com elevados teores de óxidos de ferro, foi criado e executado um planejamento composto central que possibilitou a verificação conjunta dos efeitos dos teores de óxidos de ferro associado às variáveis cinéticas usuais da produção de SSP, onde utilizou-se concentrados fosfáticos com até 14,74% de  $Fe_2O_3$ . Verificou-se que conforme as condições cinéticas reacionais adotadas e os teores de ferro no meio é possível maximizar a solubilidade em CNA do SSP, alcançando-se nos experimentos conversões próximas a 100%. As conversões elevadas alcançadas compensam parcialmente os menores teores globais de  $P_2O_5$  total nas amostras e demonstraram viabilidade técnica para implementação industrial das rotas geradas no presente trabalho.

**Palavras-chave:** superfosfatos, superfosfato simples, fosfatos de ferro, fertilizantes, impurezas, contaminantes.

## Abstract

The single superphosphate (SSP) is manufactured by the direct reaction between phosphate concentrates and sulfuric acid in presence of water, in complex long-lasting reactions, whose results are highly influenced by the kinetic factors of the reaction medium. Approximately 95% of the phosphate concentrates used in Brazil originates from phosphate rocks extracted from mines of igneous origin, due to the country's geological vocation. The apatite,  $[Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)]$ , is mined from these deposits as it is the main source of phosphorus in igneous phosphate rocks. However, it is present in soils at low concentrations and thus associated to several contaminants. One of the main contaminants present in mines of igneous origin is iron, generally expressed as  $Fe_2O_3$ , but present in the forms of hematite, magnetite, goethite, among others, whose total removal during the rock's concentration is technically and economically unfeasible. The high presence of iron oxides in SSP production results in the formation of water insoluble iron phosphates, which are partially insoluble in neutral ammonium citrate (NAC), possessing lower agronomic efficiency on most crops and usually bellow the established solubility specifications. With the objective of producing SSP using phosphate concentrates with high iron oxides concentrations, a Central Composite Design was created and executed enabling the joint verification of the effects of iron oxide concentrations associated to the usual kinetic variables of the SSP production, with utilization of phosphate concentrates containing up to 14.74% of  $Fe_2O_3$ . It was verified that by adopting certain kinetic conditions in association with the iron contents in the reaction medium it was possible to maximize the NAC solubility on SSP, with conversions nearing 100% achieved in the experiments. The high conversions reached partially offset the lower total  $P_2O_5$  contents in the samples and demonstrated technical feasibility for the industrial implementation of the routes generated at the present work.

**Keywords:** superphosphates, simple superphosphate, iron phosphates, fertilizers, impurities, contaminants.

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

### **1.1 – Aspectos Gerais**

As plantas, para sua sobrevivência e adequado crescimento, requerem diferentes elementos químicos para suas funções vitais. Nitrogênio, fósforo e potássio são essenciais para as funções metabólicas que possibilitam a vida das mesmas e, em conjunto com o cálcio, magnésio e enxofre, são denominados macronutrientes. Esses nutrientes, embora existam naturalmente no solo, não estão em concentração adequada para possibilitar o efetivo crescimento vegetal no decorrer de safras, sendo necessária sua adição no solo por meio de fertilização ou adubação.

Fertilizantes, por definição, são compostos orgânicos ou inorgânicos, de origem natural ou sintética, adicionados aos solos para suprir um ou mais nutrientes essenciais ao crescimento de plantas (SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 2008). A fertilização do solo, precedendo o plantio, é essencial para se alcançar altos rendimentos nas colheitas. Estima-se que 40 a 60% do volume produzido na agricultura é atribuído à utilização de fertilizantes comerciais (STEWART, DIBB, *et al.*, 2005).

A atividade agrícola brasileira possui grande impacto na economia e na balança comercial do país, além de exercer importante papel social. O agronegócio brasileiro é totalmente dependente da fertilização e da correção dos solos para ser efetivo. Essa dependência se dá, sobretudo, devido às características de formação geológica do solo, em conjunto com os fatores climáticos oriundos de uma localização em baixas latitudes. Tem-se no Brasil, com a exceção das colônias japonesas do estado de São Paulo, a tradição da utilização de fertilizantes fosfatados de elevada solubilidade em água e rápida liberação dos nutrientes, sobretudo os fertilizantes fosfatados de baixa concentração denominados de fosfatos supersimples, ou SSP.

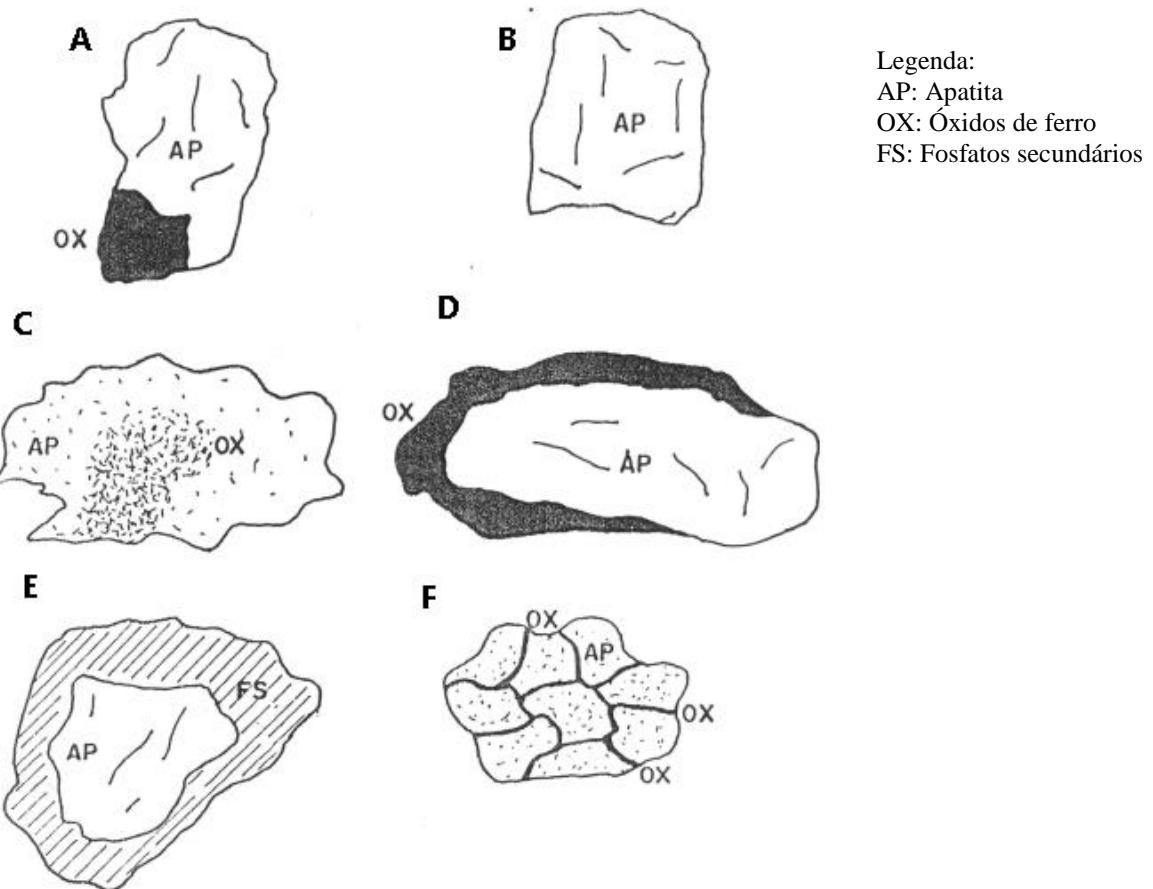
O SSP é fabricado pela reação direta entre o concentrado fosfático, ou rocha fosfática, com o ácido sulfúrico em presença de água, em complexas reações de longa duração, cujos resultados são altamente influenciados por fatores cinéticos do meio reacional. Usualmente, o teor em base de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do SSP é na faixa de 18%, e o mesmo pode ser utilizado em pó ou

granulado, tanto para aplicação direta ao solo quanto como nutriente em misturas de fertilizantes.

Aproximadamente 95% das rochas fosfáticas em utilização no Brasil são provenientes de minas de origem ígnea, devido à vocação geológica do país (LOBO, 2008). Nessas minas é retirada a apatita,  $[Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)]$ , principal fonte de fósforo nas rochas fosfáticas ígneas, associada a impurezas como sílica, óxidos de ferro e alumínio, óxidos e sulfatos de bário, titânio, magnésio, dentre outros, cujas concentrações variam conforme a mina lavrada. Devido à formação dessas minas, depósitos de apatita possuem mineralogia extremamente complexa, com diversos contaminantes em toda sua formação, sendo necessárias, portanto, diversas etapas de concentração envolvendo moagem, separação magnética, hidrociclonagem, flotação, dentre outras, visando a concentração da apatita presente na mina através da retirada de impurezas. No entanto, nem sempre é economicamente ou tecnicamente viável a remoção de todos os contaminantes associados à apatita, já que esse aumento no teor do minério concentrado causa necessariamente uma redução na recuperação metalúrgica do fósforo, além do custo associado à utilização de etapas de concentração mineral para um produto cuja margem de lucro é usualmente baixa.

Um dos principais contaminantes presentes em minas de origem ígnea é o ferro, geralmente expresso na forma de  $Fe_2O_3$ , mas presente nas formas de hematita, magnetita, dentre outras, cuja remoção total do minério é inviável técnica e economicamente. A Figura 1.1 apresenta diversas formas possíveis da presença de apatita nos concentrados fosfáticos ígneos, com ênfase na distribuição de óxidos de ferro, implicando que a remoção de todo o ferro do concentrado mineral ocasionaria grande remoção de apatita do mesmo.

A presença de óxidos de ferro na formação do SSP gera a formação de fosfatos ferrosos, insolúveis em água, parcialmente insolúveis em citrato neutro de amônio, e com menor eficiência agronômica para a grande maioria das culturas (PROCHNOW, CHIEN, *et al.*, 2003). As amostras de minério concentrado utilizadas nesse estudo foram coletadas no complexo alcalino do Barreiro, situada a cerca de 5 km a sudoeste da cidade da Araxá ( $19^{\circ}40'S / 46^{\circ}57'W$ ) e é historicamente conhecido por suas reservas de nióbio e fosfato. A lavra do fosfato foi iniciada na década de 1970 pela Arafértil na porção oeste a noroeste do complexo. A lavra do nióbio ocorre na porção central da mesma estrutura geológica desde meados da década de 1950 (VALE FERTILIZANTES, 2010)



**Figura 1.1:** A: Apatita cristalina associada à magnetita; B: Apatita cristalina sem corrosão superficial; C: Apatita com início de impregnação com óxidos de ferro; D: Apatita com recobrimento de óxidos de ferro; E: Núcleo de apatita alterando-se para fosfatos secundários; F: Apatita cristalizada intercrescida de óxidos de ferro (ARAFÉRTIL, 1986)

Atualmente, o complexo alcalino do barreiro fornece rocha fosfática para a produção de mais de 1.200.000 toneladas anuais de SSP, sendo o maior complexo exclusivamente dedicado à produção de fosfatos supersimples em operação no mundo. As características geológicas da região conferem ao minério concentrado elevados teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que refletem diretamente na qualidade e nos custos do SSP gerado. São necessários, portanto, estudos de otimização da acidulação desse minério, a fim de se incrementar a solubilização do fósforo presente no mesmo, assim como viabilizar a solubilização de minérios com concentrações de óxidos de ferro consideradas inviáveis para a produção.

## **1.2 – Objetivos do trabalho**

A dissertação apresentada tem como objetivo geral caracterizar a influência conjunta da concentração de materiais ferrosos e das principais variáveis cinéticas em uso na fabricação do SSP, com a utilização da rocha concentrada proveniente do complexo alcalino do Barreiro, em Araxá-MG, através dos seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os principais fatores cinéticos que produzem alterações na reação de acidulação, permitindo o mapeamento das variáveis dentro de intervalos factíveis em um processo industrial.
- Caracterizar estrutural e quimicamente as rochas concentradas provenientes do complexo alcalino do barreiro, assim como do SSP gerado em diversas condições experimentais.
- Executar planejamento experimental com o objetivo de se estabelecer, a partir das variáveis em estudo, as condições iniciais do SSP gerado e da sua cinética de cura, possibilitando a verificação das mudanças no produto conforme a progressão da fase lenta da reação.
- Determinar pontos ótimos reacionais em função da concentração de ferro presente no meio, possibilitando o ajuste cinético reacional para cada tipo de minério utilizado industrialmente.
- Possibilitar o estudo de métodos de redução dos efeitos do ferro e alumínio presentes nos fosfatos supersimples.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 – Introdução

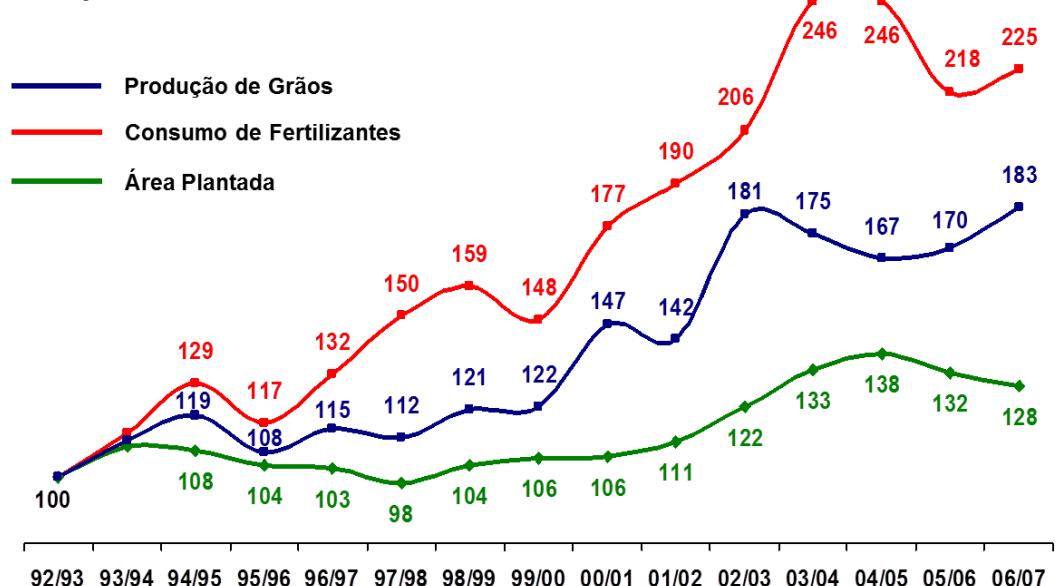
A ONU estima que a população mundial alcance 7,7 bilhões de pessoas em 2020, um incremento de 10% em comparação com 2011. Em adição, grande percentual desse incremento ocorrerá em países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, que já apresentam sérios problemas de subnutrição e de distribuição dos alimentos produzidos (COHEN e PINSTRUP-ANDERSEN, 2000). Ocorrerá, portanto, um aumento na demanda da produção de alimentos, enquanto as áreas de terras cultiváveis não aumentarão de forma significativa. Por essa razão, são necessários métodos para incrementar a produção de alimentos, a fim de suprir a demanda nutricional da população em expansão. A utilização de fertilizantes figura entre os principais métodos para esse fim (JASINSKI, KRAMER, *et al.*, 1999). A Figura 2.1 apresenta o esquema que demonstra o incremento da necessidade de produção e utilização de fertilizantes, enquanto a Figura 2.2 apresenta a evolução brasileira da produção de grãos e consumo de fertilizantes em relação à área cultivada.



**Figura 2.1:** Ciclo de evolução do consumo de fertilizantes (VALE FERTILIZANTES, 2011)

## **Área Plantada, Produção de Grãos e Consumo de Fertilizantes**

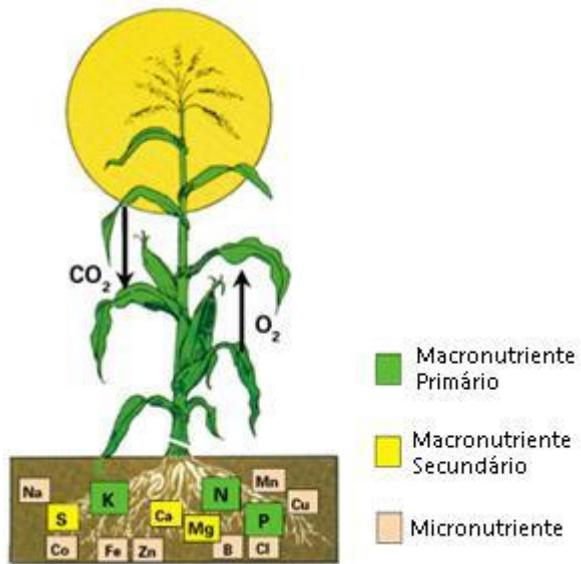
(Evolução do crescimento percentual sobre safra 92/93)



**Figura 2.2:** Evolução brasileira da produção de grãos e consumo de fertilizantes em relação à área plantada (CONAB, 2008)

Os três principais nutrientes que beneficiam o crescimento e o rendimento agronômico das plantas são o nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), usualmente denominados macronutrientes primários. São também essenciais para o crescimento das plantas o cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S), denominados macronutrientes secundários. Em adição, são necessários, em menores concentrações, boro (B), cloretos (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), dentre outros, chamados micronutrientes. Todos esses elementos são encontrados naturalmente no solo. No entanto, após uso agronômico, a concentração dos nutrientes no solo se reduz consideravelmente, sendo necessária a fertilização antes de se efetuar novo plantio. A Figura 2.3 apresenta um breve resumo dos nutrientes e fatores metabólicos necessários para o adequado crescimento das plantas, com a exceção da água, não apresentada.

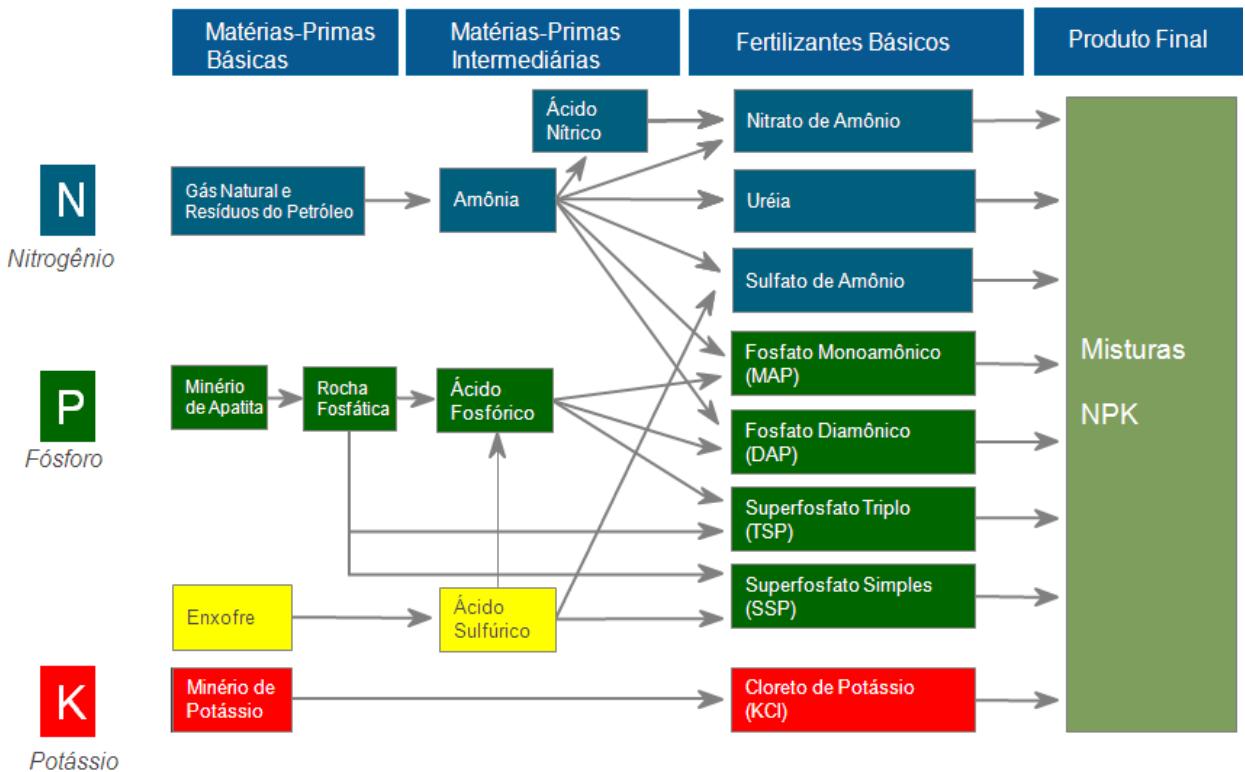
Os macronutrientes representam, em base seca, de 0,15 a 6% da massa dos tecidos celulares das plantas. Micronutrientes constituem menos que 0,04% da composição em base seca das estruturas celulares vegetais (MILLS e JONES, 1996).



**Figura 2.3:** Resumo dos nutrientes necessários ao crescimento de uma planta (JASINSKI, KRAMER, *et al.*, 1999)

As principais matérias-primas para a produção de fertilizantes são: a amônia, para a produção de fertilizantes nitrogenados, o minério da apatita para a produção de formulações fosfatadas, e o minério de potássio para produção de cloreto de potássio. Através do processamento mineral ou químico dessas matérias-primas se produzem os principais fertilizantes de origem sintética utilizados na agricultura. O processamento executado nas matérias-primas visa a disponibilização de cada nutriente em uma forma absorvível pelas plantas. Para ser absorvível, um nutriente usualmente precisa ser solúvel em água ou em compostos gerados no solo por ação bacteriana ou outros mecanismos.

A dosagem e posterior aplicação dos fertilizantes no solo são executadas conforme resultados analíticos dos teores dos macros e micronutrientes presentes no solo, após análise de fatores agronômicos e conforme cultura a ser plantada, permitindo assim a definição da formulação a ser utilizada. A formulação é então manufaturada com a mistura dos fertilizantes que irão conferir o teor desejado. As combinações dos mesmos são usualmente chamadas de misturas NPK. A Figura 2.4 apresenta um quadro-resumo com a produção dos principais fertilizantes industrializados, que podem ser combinados em processos industriais de mistura, conforme demanda.



**Figura 2.4:** Resumo da produção dos principais fertilizantes de uso comercial (VALE FERTILIZANTES, 2011)

Os teores dos macronutrientes primários presentes nos fertilizantes são expressos na forma N-P-K, onde N representa o percentual mássico de nitrogênio (%N), P o percentual mássico do fósforo, expresso em base de  $P_2O_5$  (% $P_2O_5$ ), e K o percentual mássico de potássio, expresso na base de  $K_2O$  (% $K_2O$ ). Os teores de fósforo e potássio são expressos em sua forma oxidada por fatores históricos, pois as análises de quantificação desses teores eram executadas no século XIX através da incineração da amostra. Uma formulação expressa como 04-14-08 apresenta, portanto, 4% de nitrogênio, 14% de  $P_2O_5$  e 8% de  $K_2O$ .

A Tabela 2.1 apresenta um quadro-resumo com informações detalhadas dos três macronutrientes primários, englobando disponibilidade das reservas, número aproximado de empresas e países produtores, características de mercado, posição brasileira no ranking de consumo e principais investimentos programados. A Tabela 2.2 contém os custos médios de implementação de plantas para fabricação dos três macronutrientes primários, assim como o tempo médio de implementação e das principais novas capacidades instaladas.

**Tabela 2.1:** Descriptivo dos três macronutrientes primários (**LOBO, 2008**)

Reservas Mundiais	<u>Nitrogênio</u> Elevadas	<u>Fósforo</u> Limitadas	<u>Potássio</u> Grande Limitação
Países Produtores / Empresas	Mais de 75 / + 200 (base amônio)	44 / + 100 (base P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	12 / ~ 20 (base KCl)
	# 1 – China # 2 – USA # 3 – Índia # 4 – Rússia	# 1 – USA # 2 – Marrocos # 3 – Rússia # 4 – China	# 1 – Canadá # 2 – Rússia # 3 – Bielorrússia # 4 – Alemanha
Características do Mercado	Regional	Global, Players Mundias	Global, Poucos Players Mundias
Posição Brasileira	Produção: 1 % Consumo: 3 %	Produção: 4 % Consumo: 9%	Produção: 1 % Consumo: 14 %
Investimentos Programados	China, Catar, Omã, Vietnã	China, Brasil, África do Sul, Marrocos, Peru	Canadá e Argentina

**Tabela 2.2:** Análise econômica e temporal para implantação de novos projetos (POTASHCORP, 2010)

Tempo para implantação de um novo projeto	Custo de um novo Projeto*	Principais Novas Capacidades			
		2007	2008		
<b>N</b> 3 anos	US\$ 1 bilhão** para 1 milhão de toneladas de NH <sub>3</sub>	China	56,3	60,0	.....> MMt Uréia
		Iran	2,2	3,2	
		Índia	21,1	21,5	
		Egito	4,3	4,7	
		<b>Subtotal</b>	<b>83,9</b>	<b>89,4</b>	
<b>P</b> 3-4 anos	US\$ 1,5 bilhão para 1 milhão de toneladas de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	China	10,8	12,1	.....> Ac. Fosf MMt P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		Marrocos	3,7	4,1	
		EUA	9,6	9,7	
		<b>Subtotal</b>	<b>24,1</b>	<b>25,9</b>	
<b>K</b> 5-7 anos	US\$ 2,8 bilhões*** para uma mina de 2 milhões de toneladas	Canadá	23,9	23,9	.....> MMt KCL
		Rússia	11,7	11,7	
		Belarus	9,1	9,1	
		<b>Subtotal</b>	<b>44,7</b>	<b>44,7</b>	

\*base dos custos Canadá – Saskatchewan

\*\*Complexo Amônia/Uréia

\*\*\*Não inclui custos com ferrovia, estradas, infra-estrutura portuária.

## **2.2 – Histórico da utilização de fertilizantes**

Acredita-se que o ser humano iniciou a utilização de técnicas de plantio entre 6.000 a 10.000 anos atrás. Existem registros de plantações feitas na China e na Noruega há 7.000 anos (BEATON, 2006). No entanto, a utilização da fertilização se iniciou muito tempo após o início do plantio de lavouras, possivelmente devido à queda do rendimento agronômico das áreas cultivadas. Existem relatos da utilização de fezes humanas e de animais há mais de 3.000 anos, assim como a utilização de ossos calcinados na China há pelo menos 2.000 anos (TVA, 1964), e da utilização dos efluentes de esgoto doméstico na Grécia, em 800 A.C.

O desenvolvimento da química, que ocorreu em ritmo acelerado a partir do século XVII, associado às primeiras pesquisas que visavam estudar o crescimento das plantas, possibilitou o rápido aumento do mercado de fertilizantes. Sulfato de amônio, sulfato de potássio e o fósforo foram identificados no século XVII. No século XVIII, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, manganês, fosfato de cálcio, ureia e molibdênio foram descobertos, e o enxofre foi finalmente classificado como elemento. Também foram desenvolvidos os primeiros processos de fabricação de ácido nítrico e amônia. No campo da agronomia, diversos foram os avanços nesse período, que culminaram nos trabalhos do químico alemão Justus Von Leibig (1803-1873), que trouxeram várias contribuições no entendimento das necessidades nutricionais das plantas e na aplicação de fertilizantes nos solos (BEATON, 2006).

Os primeiros fertilizantes comercialmente utilizados em grande escala foram o nitrato de sódio oriundo de depósitos naturais do Chile, como fonte de nitrogênio, e o guano originário do Peru, como fonte NPK. Foram subsequentemente desenvolvidos e utilizados como fonte de nitrogênio o sulfato de amônio, (1815, Inglaterra), cianamida de cálcio (1905, Noruega), amônia anidra (1911, Alemanha), nitrato de amônio (após primeira guerra mundial, para reaproveitamento de explosivos, Alemanha) e ureia (1920, Alemanha). A produção de fertilizantes nitrogenados sintéticos levou à lenta substituição de fertilizantes nitrogenados orgânicos, usualmente oriundos de matadouros e efluentes de esgoto (BEATON, 2006).

A produção industrial de fertilizantes fosfatados, antes do desenvolvimento dos superfosfatos, se iniciou com a comercialização de guano e de ossos processados. A utilização de ossos foi feita no solo por diversas vias, desde a aplicação *in natura*, até a aplicação de ossos que passaram por processos de aquecimento em água, para remoção da gordura residual dos mesmos, com posterior moagem para aplicação. No entanto, a dificuldade de geração de

ossos, associada aos baixos teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos mesmos, inviabilizaram sua utilização e comercialização em grande escala, motivando a utilização de fosfatos de origem mineral para a produção de superfosfatos (TVA, 1964).

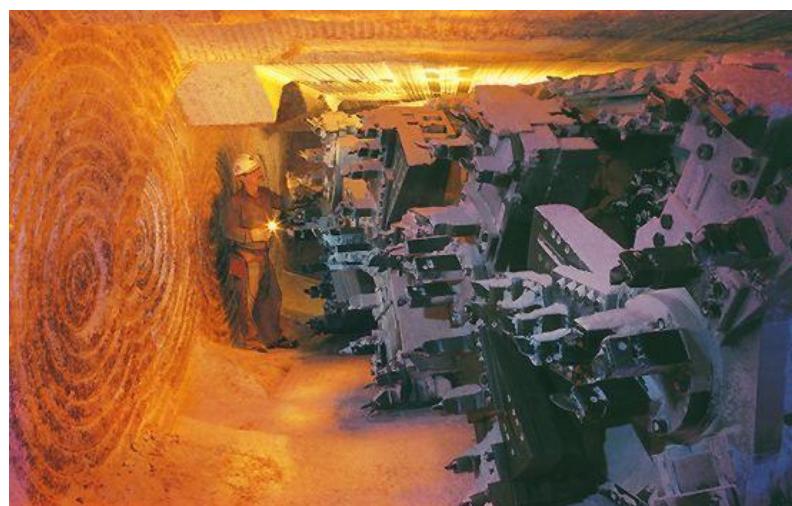
Foram desenvolvidos no século XIX métodos para solubilização do fósforo presente em ossos através de processamento químico com ácidos. Os estudos efetuados na ocasião pavimentaram o caminho para o desenvolvimento dos superfosfatos. Finalmente, em 1842, foram registradas as patentes referentes à fabricação dos superfosfatos, contemplando a acidulação, utilizando-se ácido sulfúrico, de minérios ricos em fosfatos e ossos, tendo início assim a produção em grande escala dos superfosfatos. Em 1848, a patente foi alterada de modo a incluir apatita e fosforita. Foram subsequentemente desenvolvidos processos industriais para a produção de ácido fosfórico (Alemanha, 1870), fosfato supertriplo (Alemanha, 1872) e finalmente os fosfatos amoniados (EUA, 1916) (BEATON, 2006). Uma mina de lava de apatita, de origem ígnea e utilizada na produção de fertilizantes fosfatados, é apresentada na Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Mina do Barreiro, Araxá – MG, operada pela Vale Fertilizantes

A produção industrial do cloreto de potássio se iniciou na Alemanha, em 1857, com o avanço das técnicas de concentração mineral, que manteve as patentes referentes à manufatura do mesmo até o início de 1910, quando a França também iniciou a lavra e concentração do

minério. Posteriormente, diversos países também iniciaram a produção do cloreto de potássio, motivados pela demanda mundial advinda do crescimento populacional (POTASHCORP, 2010). A operação subterrânea para lavra de cloreto de potássio é apresentada na Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Lavra de Cloreto de Potássio, Canadá (VALE FERTILIZANTES, 2011)

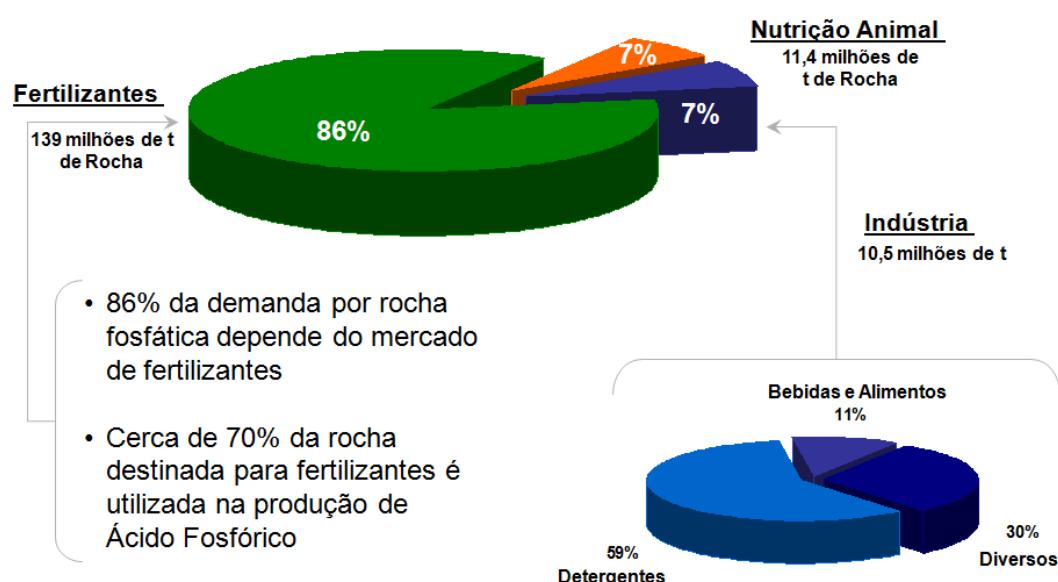
## 2.3 – Fertilizantes Fosfatados

### 2.3.1 – Descritivo Geral

O fósforo é um elemento químico com símbolo “P”, com número atômico 15 e massa atômica de 30,973762 amu, que se encontra abundantemente distribuído no globo terrestre sob a forma de diversos compostos, usualmente como sais denominados fosfatos. O fósforo elementar existe em duas formas principais, o fósforo branco e o fósforo vermelho. No entanto, devido à sua elevada reatividade, o fósforo nunca é encontrado na sua forma elementar na natureza, sendo encontrado em sua forma mais oxidada, geralmente em rochas fosfáticas. O fósforo, pelo papel que desempenha, é tido como o grande responsável pela geração de energia para produção vegetal. É crucial na fotossíntese e na reprodução, além de participar ativamente do processo de crescimento e sustentação corporal dos vegetais e animais (DNPM, 2010).

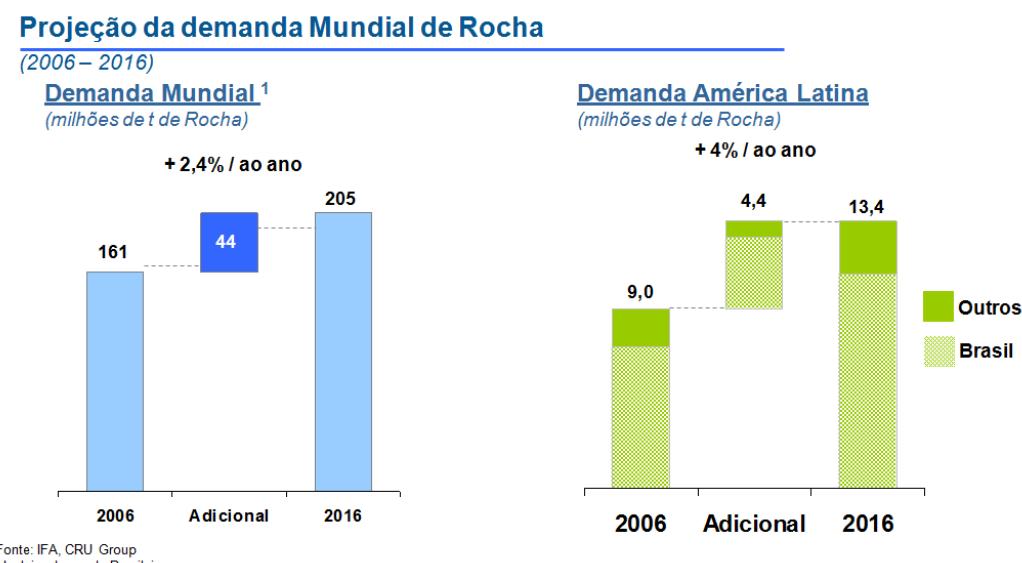
O fósforo apresenta diversas aplicações industriais e comerciais, porém, sua principal utilização se dá na agricultura, constituindo fertilizantes. A rocha fosfática é a única fonte de fósforo economicamente viável para a produção de fertilizantes fosfatados e fosfatos para outros fins (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012). A Figura 2.7 apresenta os principais usos

da rocha fosfática concentrada produzida no mundo, considerando a produção mundial do ano de 2008.



**Figura 2.7:** Distribuição do consumo da rocha fosfática produzida no mundo (LOBO, 2008)

Devido ao aumento populacional, associado à melhoria da dieta alimentar do ser humano e demais fatores descritos na Figura 2.1, a demanda pela rocha fosfática concentrada no mundo cresce anualmente na faixa de 2.4% (IFA, 2008). O Brasil, que atualmente passa por uma fase de considerável expansão do seu agronegócio, eleva consideravelmente a demanda da América Latina. A Figura 2.8 apresenta a projeção do crescimento da demanda de rocha fosfática concentrada para o período de 2006 a 2016, destacando a influência brasileira no crescimento da mesma.



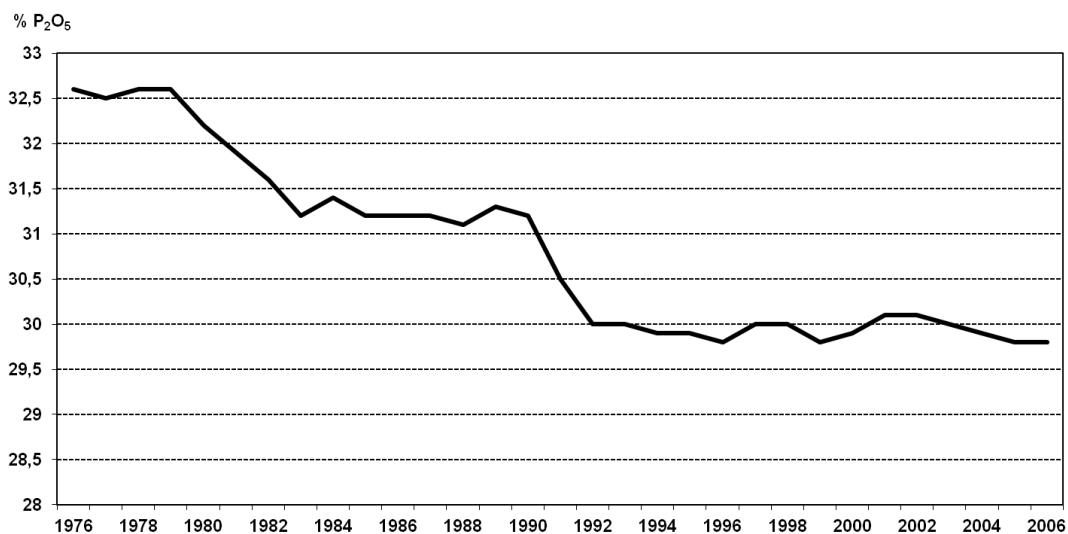
**Figura 2.8:** Projeção da demanda mundial de rocha fosfática (LOBO, 2008)

As minas que possuem viabilidade técnica e econômica para lavra e processamento do fósforo são relativamente limitadas no mundo. Com o incremento da demanda por rocha fosfática concentrada, os países produtores aumentam a quantidade de rocha lavrada, o que acelera o consumo das reservas existentes. No entanto, avanços tecnológicos no processamento mineral e na solubilização dos fosfatos, que possibilitam o processamento de materiais anteriormente não considerados minérios, associados à descoberta de novos depósitos, mantém as reservas em níveis aproximadamente constantes. A Tabela 2.3 apresenta a produção de rocha fosfática dos principais países produtores no mundo, assim como as reservas de rocha fosfática em cada um desses países. No caso brasileiro, considerando o consumo, as reservas e a atual tecnologia de processamento, tem-se rocha fosfática para aproximadamente 50 anos de produção de fertilizantes.

**Tabela 2.3:** Produção anual de rocha fosfática e reservas disponíveis (**U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012**)

Produção das Minas			
	2010	2011	Reservas
Estados Unidos	25.800	28.400	1.400.000
Argélia	1.800	1.800	2.200.000
Austrália	2.600	2.700	250.000
Brasil	5.700	6.200	310.000
Canada	700	1.000	2.000
China	68.000	72.000	3.700.000
Egito	6.000	6.000	100.000
Índia	1.240	1.250	6.100
Iraque	ND	ND	5.800.000
Israel	3.140	3.200	180.000
Jordânia	6.000	6.200	1.500.000
México	1.510	1.620	30.000
Marrocos e Saara Oriental	25.800	27.000	50.000.000
Peru	791	2.400	240.000
Rússia	11.000	11.000	1.300.000
Senegal	950	950	180.000
África do Sul	2.500	2.500	1.500.000
Síria	3.000	3.100	1.800.000
Togo	850	800	60.000
Tunísia	7.600	5.000	100.000
Outros Países	6.400	7.400	500.000
Total Mundial	181.381	190.520	71.158.100

Associado ao aumento da demanda por rocha fosfática concentrada está ocorrendo a redução dos teores das minas existentes no mundo, impactando nos teores dos concentrados apatíticos produzidos e o consequente aproveitamento das minas. A redução dos teores ocorreu devido à utilização preferencial das reservas de maior aproveitamento no decorrer do século XX, dentre outros fatores, ocasionando a redução das concentrações médias das reservas mundiais para valores inferiores a 30% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estima-se, nas próximas décadas, uma redução moderada nos mesmos (CRU GROUP, 2006). A Figura 2.9 mostra a evolução dos teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das reservas fosfáticas mundiais ao longo dos últimos anos.



**Figura 2.9:** Evolução dos teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das reservas conhecidas (CRU GROUP, 2006)

### 2.3.2 – Origem e Produção de Rocha Fosfática

Aproximadamente 85% da produção mundial de fósforo vêm de minas de origem sedimentar, e o restante, provenientes de minas de origem ígnea. Devido à formação geológica do solo brasileiro, mais de 95% da produção de rocha fosfática do Brasil é proveniente de rochas de origem ígnea (IFA, 2008). Os principais depósitos de origem sedimentar formaram-se, sobretudo, a baixas latitudes (0 a 40°) (KULAIF, 1999), e se localizam principalmente nos Estados Unidos, sudeste do México, China, Marrocos e Noroeste do Saara e oriente médio, enquanto os depósitos de origem ígnea se localizam sobretudo no Brasil, África do Sul, Rússia, Finlândia, dentre outros (IFA, 2008).

As rochas classificadas como sedimentares são os fosforitos, os depósitos de guano e os alumino-fosfatos. Os depósitos de fosforito são formados pela deposição e posterior acúmulo de materiais ricos em fósforo em bacias sedimentares marinhas. Os materiais ricos

em fósforo podem variar desde excrementos de animais marinhos até esqueletos e conchas de animais. Através de mecanismos sedimentares e diagenéticos, as reservas adquirem concentrações que possibilitam seu posterior processamento e utilização econômica. Nos fosforitos, o fósforo é encontrado nas formas de hidroxifluorapatita ou apatita carbonatada,  $[Ca_5(PO_4)_3OH,F]$  e  $[Ca_5(PO_4)_3CO_3OH)_3F]$ , respectivamente. Embora seja possível encontrar fosforitos basicamente puros na natureza, usualmente os mesmos são encontrados na presença de areia, argila ou carbonatos. Os depósitos de fosforitos apresentam espessuras que podem variar de centímetros até aproximadamente 10 metros, podendo se estender lateralmente por vários quilômetros (KULAIF, 1999).

Os depósitos de guano são fosfatos de origem orgânica, formados pelo acúmulo de dejetos de aves marinhas e sua posterior assimilação pelas rochas subjacentes, normalmente formadas por calcários coralíferos porosos. Quando o acúmulo dos dejetos ocorre sobre formações de bauxita, lateritas ou rochas contendo feldspato são formados os depósitos de alumino-fosfatos, com presença de fosfatos de ferro (DNPM, 2010)

Os depósitos de fosfato de origem ígnea ocorrem “relacionados a corpos de rochas alcalinas, intrusivas ou extrusivas, ou a veios hidrotermais associados a elas. Estão localizados, normalmente, em áreas de plataforma e muitos estão associados a estruturas de rift-valleys ou a bordas de bacias” (KULAIF, 1999). A maior parte dos minérios de fósforo desse tipo de formação pertencem ao grupo das apatitas, representado pela fórmula  $[Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)]$ , nas quais a presença dos íons  $OH^-$ ,  $F^-$  ou  $Cl^-$  varia conforme a formação geológica de incidência do mineral. A forma mais comum é a fluorapatita,  $Ca_5(PO_4)_3F$ , um fosfato de cálcio com flúor, cristalino, com densidade entre 3.1 a 3.2 g/cm<sup>3</sup>, cor variando entre azul, verde, violeta, incolor ou marrom, dureza 5 e brilho vítreo (Roberts et al., 1990).

Os teores em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das rochas fosfáticas lavradas são extremamente variáveis, chegando até 35% para rochas sedimentares, e variando de 4 a 15% nas rochas ígneas. Para serem industrialmente e agronomicamente eficientes, usualmente as rochas lavradas são concentradas para teores que variam, em média, de 30 a 38% de concentração em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (KULAIF, 1999).

A concentração da rocha fosfática envolve diversas etapas, que variam conforme origem do minério, características geológicas do local de lavra e teores da mina lavrada. Usualmente, depósitos de apatita possuem mineralogia extremamente complexa, com diversos contaminantes em toda sua formação, sendo necessárias, portanto, diversas etapas de concentração envolvendo moagem, separação magnética, hidrociclonagem, flotação, dentre

outras, visando a concentração da apatita presente na mina através da retirada de impurezas. No entanto, não é economicamente ou tecnicamente viável a remoção de todos os contaminantes presentes com a apatita, já que esse aumento no teor do minério concentrado causa necessariamente uma redução na recuperação metalúrgica do fósforo. Com a queda da recuperação metalúrgica nos processos de concentração mineral, ocorre expressiva perda em massa da rocha fosfática, que será eliminada junto aos resíduos das plantas industriais.

As rochas fosfáticas moídas, quando lavradas e concentradas a teores superiores a 30% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentam limitado valor agronômico devido à sua baixa solubilidade em água e em ácidos orgânicos. A baixa solubilidade é esperada em fosfatos tricálcicos e apatitas, tornando sua absorção pelas plantas lenta, pouco eficiente e dependente da ação de micro-organismos e intemperismo, sendo necessário, portanto, a solubilização da rocha fosfática para sua eficiente aplicação agronômica.

### **2.3.3 – Superfosfato Simples**

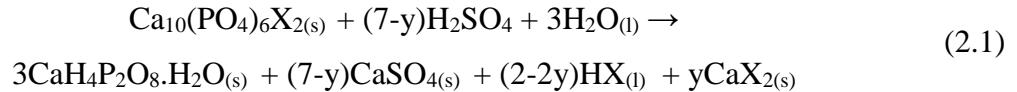
A utilização da rocha fosfática, quando moída, apresenta certo valor agronômico, já que por ação microbiológica é assimilável pelas plantas. No entanto, devido à sua baixa solubilidade inicial e à cinética de solubilização microbiológica, consideravelmente lenta, seu uso não é viável em culturas que requerem pequenos prazos entre o plantio e a colheita. Os superfosfatos surgiram, nesse contexto, visando incrementar a solubilidade instantânea da rocha fosfática, possibilitando assim a rápida absorção do fósforo pelas lavouras.

A primeira forma solúvel do fósforo amplamente utilizada na agricultura foi o superfosfato simples (SSP), criado através da reação direta entre a rocha fosfática e ácido sulfúrico diluído em água. Os principais constituintes do superfosfato simples são o fosfato monocálcico monohidratado, o sulfato de cálcio com zero, meio ou dois moles de água de hidratação, fosfatos de ferro e alumínio, sílica, fluosilicatos, rocha não reagida, matéria orgânica, fosfatos de outros metais presentes na rocha, ácido fosfórico não reagido e água livre (TVA, 1964).

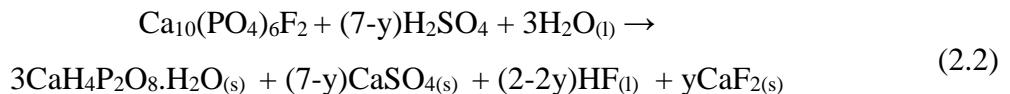
Uma listagem precisa de todas as reações químicas que ocorrem na fabricação do superfosfato não é possível, considerando a quantidade de reações simultâneas que ocorrem durante a mistura da rocha fosfática com ácido sulfúrico, sobretudo quando se leva em consideração as grandes diferenças entre os concentrados fosfáticos em utilização no mundo. Em adição, diferentes condições reacionais na fabricação dos superfosfatos simples geram

grandes diferenças no produto final. No entanto, é possível listar as principais reações químicas que ocorrem na fabricação do superfosfato simples (TVA, 1964).

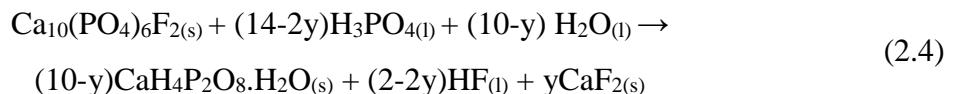
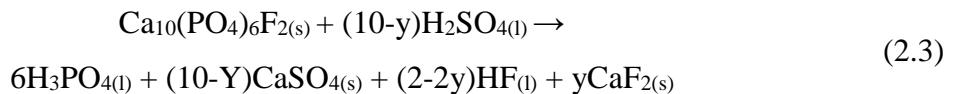
A apatita é o constituinte predominante da rocha fosfática, e sua reação direta com o ácido sulfúrico em diluição pode ser escrita conforme descrito na Equação 2.1, onde X pode ser F, OH, 1/2 CO<sub>3</sub>, Cl ou 1/2 SiF<sub>6</sub> e y é a fração não reagida do CaX<sub>2</sub> oriundo da apatita.



Para o caso da fluorapatita, temos a Equação 2.2.



A reação 2.2 ocorre em duas etapas distintas, descritas pelas Equações 2.3 e 2.4.



O ácido fosfórico é formado na Equação 2.3 e reage com a apatita não reagida na Equação 2.4, fazendo-se assim a formação do fosfato monocálcico e demais produtos das reações. As reações apresentadas são consecutivas e simultâneas, ou seja, a partir do momento que a reação 2.3 se inicia, a 2.4 também dá inicio. A reação 2.3 termina com relativa rapidez, sendo responsável pela conversão de aproximadamente 70% dos fosfatos solúveis formados, enquanto a reação 2.4 ocorre de forma bem mais lenta, executando a conversão da fração ainda não solubilizada (TVA, 1964). A reação do ácido fosfórico e da apatita residual é conhecida industrialmente como cura do fertilizante, e seu tempo de reação pode levar desde algumas horas até semanas, conforme a reatividade da rocha utilizada. As reações são

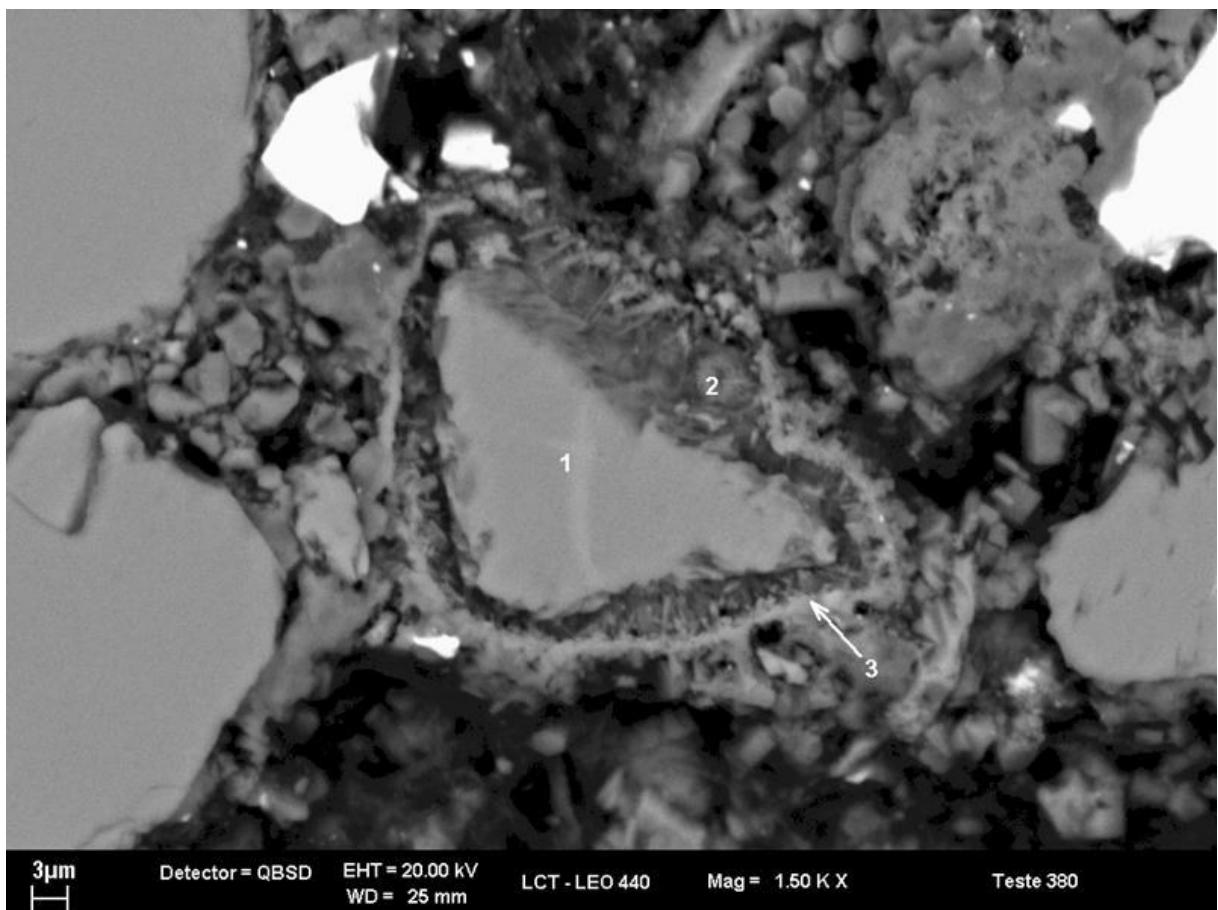
consideravelmente exotérmicas e promovem grande aquecimento, seguido da evaporação de água e de parte dos derivados de flúor e sílica presentes no meio reacional.

As reações acima listadas ocorrem nas fases sólida, líquida e gasosa. Inicialmente, tem-se a fase líquida, cujo principal constituinte é o ácido sulfúrico, entrando em contato com a rocha fosfática, gerando-se os produtos descritos na reação 2.3 e a rápida formação de sulfato de cálcio, fosfato monocálcico, dentre outros, na fase líquida presente no meio. Devido à alta velocidade da reação 2.3 e a continuidade da reação 2.4, ocorre rapidamente a saturação de ambos os sais na fase líquida, gerando a rápida precipitação do sulfato de cálcio, do fosfato monocálcico e outros reagentes presentes na fase líquida. Essa precipitação gera novas variáveis reacionais, já que conforme a velocidade de precipitação da reação tem-se a redução da área de contato da fase líquida presente no meio com a rocha não reagida, levando à redução da velocidade reacional, considerando-se que o meio acidulante se encontra na fase líquida. Conforme a velocidade da precipitação ocorre o efeito usualmente chamado de bloqueio reacional ou “coating”, que é o recobrimento da rocha não reagida por cristais de sulfato de cálcio, o que impede a solubilização da mesma (TVA, 1964). A Figura 2.10 apresenta o efeito do bloqueio reacional ocasionado pelo sulfato de cálcio presente na reação, obtido através de microscopia eletrônica de varredura, onde a leitura por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Energy Dispersive Spectroscopy ou EDS) demonstra a composição de cada região de interesse na imagem.

Ocorre também, como uma reação de equilíbrio, a conversão do fosfato monocálcico presente na fase líquida em fosfato bicálcico, conforme apresentado na Equação 2.5.



O ácido fosfórico formado na equação 2.5 fica disponível para reagir com a apatita proveniente da rocha fosfática. No entanto, o consumo do ácido fosfórico formado desloca o equilíbrio químico para a formação de mais fosfato bicálcico, sendo essa reação desfavorável para a utilização agronômica já que o fosfato bicálcico não apresenta solubilidade em água.

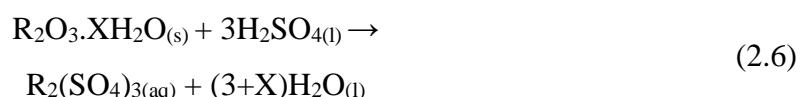


Área	Microanálise por EDS - Teores normalizados (%)										
	P	F	Ca	S	Al	Fe	Ti	Mg	Sr	Ce	Total
1	39,1	4,86	49,1					0,81			89,1
2	48,5			23,5	4,39						76,4
3	14,3	18,0	35,0	25,0	0,58	1,20		0,43	0,38	1,04	77,9

**Figura 2.10:** Bloqueio reacional por sulfato de cálcio (Vale Fertilizantes, 2009)

As equações acima apresentadas se referem apenas à presença da apatita em contato com o ácido sulfúrico. No entanto, a rocha fosfática é rica em materiais como sílica, óxidos de ferro e alumínio, magnésio e outros materiais que participam ativamente na reação heterogênea de formação do SSP.

As principais reações envolvendo compostos derivados do ferro e do alumínio são listadas nas Equações 2.6 e 2.7, onde R equivale ao ferro ou alumínio.



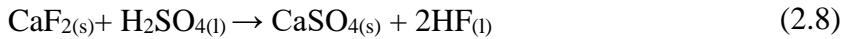


A quantidade de ferro e alumínio que participam das reações 2.6 e 2.7 é variável, dependendo da razão de acidulação utilizada, condições reacionais como quantidade de fase líquida, temperatura reacional, dentre outros. Uma vez presente na fase líquida, o ferro e o alumínio participam de inúmeras reações no decorrer da cura do produto. Para o caso do ferro, ocorre a precipitação de  $CaFe_2H_4(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$  com a redução de volume e temperatura da fase líquida, e caso a concentração de ferro na fase líquida seja especialmente elevada nos estágios iniciais da reação, ocorre a precipitação de  $FePO_4$  amorfo, com diferentes quantidades de água de hidratação conforme as condições reacionais. Tem-se a precipitação de fosfato de alumínio amorfo ( $AlPO_4$ ) durante a cura do produto, que pode ser gradualmente convertido para  $CaAlH(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ou  $CaAl_6H_4(PO_4)_8 \cdot 2OH_2O$  (TVA, 1964).

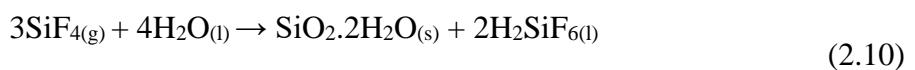
Em minérios com altas concentrações de derivados de ferro e alumínio, ocorre o fenômeno conhecido por retrogradação, que na prática é a redução da concentração dos fosfatos solúveis em citrato neutro de amônio e água no decorrer da cura do produto ocasionada por sua reversão em formas insolúveis. Em concentrações de  $R_2O_3$  superiores a 7,5% são percebidas drásticas reduções da solubilidade no produto formado em períodos de 7 a 15 dias após a produção do mesmo. Estudos demonstraram que aproximadamente 80% do  $CaFe_2H_4(PO_4)_4$  formado pode ser solúvel em citrato neutro de amônio, e valores consideravelmente menores de solubilidade foram encontrados para o  $CaAlH(PO_4)_2$  (TVA, 1964). No entanto, os compostos Fe-P e Al-P são sempre insolúveis em água, o que impossibilita a obtenção da especificação usual (15%) de  $P_2O_5$  solúvel em água no SSP derivado de rochas ígneas ricas em  $R_2O_3$ .

Devido à reação descrita na Equação 2.6, percebe-se que a presença de ferro ou alumínio no sistema reacional aumenta o consumo de ácido sulfúrico na reação, sendo necessárias dosagens diferentes da proporção estequiométrica para se obter uma conversão reacional ótima.

Usualmente, para o caso das fluorapatitas, o teor de flúor presente na rocha é maior do que a proporção estequiométrica de flúor da apatita, devido geralmente à presença de fluorita. Em adição, ocorre a formação de fluorita conforme descrito na reação 2.2, e devido à sua reatividade, a mesma reage com ácido sulfúrico conforme descrito na Equação 2.8.



Com a formação de HF no sistema reacional, devido às reações descritas nas Equações 2.2 e 2.8, tem-se a ocorrência das reações 2.9, 2.10 e 2.11, que descrevem parcialmente o mecanismo reacional do flúor na formação do fosfato supersimples e nos sistemas de lavagem de gases usualmente utilizados (TVA, 1964).



Outros contaminantes que participam ativamente do conjunto de reações são o magnésio, carbonatos, titânio, sódio, potássio, cloretos, iodetos, sulfetos, matéria orgânica, dentre outros. A presença de óxidos de magnésio no meio reacional leva inicialmente à formação de  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{MgSO}_4$ , reduzindo a solubilidade em água e em citrato neutro de amônio do SSP produzido e aumentando consideravelmente a plasticidade do produto formado, reduzindo a capacidade de deslocamento da fase líquida no decorrer da cura do produto. Outros sais de magnésio são formados em presença de amônia e outros contaminantes, influindo de forma negativa na solubilidade final do SSP.

Os carbonatos presentes no minério irão reagir de forma quase que instatânea com o ácido sulfúrico, conforme Equação 2.12, onde M representa qualquer metal divalente. Embora não possuam impactos diretos na solubilidade do SSP, uma maior presença de sulfatos aumenta o consumo de ácido sulfúrico na acidulação e a temperatura do meio reacional pelas características exotérmicas da reação, e adiciona sulfatos metálicos ao sistema.



Tanto o titânio quanto o sódio, quando presentes no minério concentrado, podem levar à formação de fosfatos insolúveis. O titânio reage com o ácido sulfúrico, levando à formação de  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , e em condições específicas reacionais, leva à formação do fosfato insolúvel  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)$ . O sódio, quando presente no concentrado e na ausência de potássio, possibilita a formação do  $(\text{Fe},\text{Al})_3\text{NaH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , seguido da formação de

$(\text{Fe},\text{Al})\text{Fe}_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , associado à redução da solubilidade em água em amostras de SSP (Prochnow et. al., 2003).

A presença de potássio em reações de acidulação, assim como o sódio, favorece a formação de  $(\text{Fe},\text{Al})_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{Fe},\text{Al})\text{Fe}_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Prochnow et. al., 2003). Em adição, pode ocorrer a formação de  $(\text{Fe},\text{Al})_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em condições cinéticas específicas. Se a fonte de potássio no sistema foi o KCl, ocorrerá a formação de HCl na fase líquida reacional, que pode se volatizar ou auxiliar na acidulação, conforme as condições cinéticas e concentração de ácido sulfúrico (TVA, 1964).

Cloretos, iodetos e sulfetos metálicos presentes no minério são atacados pelo ácido sulfúrico presente na fase líquida, onde ocorre a liberação de seus respectivos ácidos inorgânicos, que podem ser volatilizados ou podem participar da reação, conforme condições do meio reacional. Finalmente, quando há presença de matéria orgânica, sobretudo em rochas de origem sedimentar, ocorre a oxidação parcial da mesma pelo contato com o ácido sulfúrico, ocasionando a liberação de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e outros gases com odores característicos.

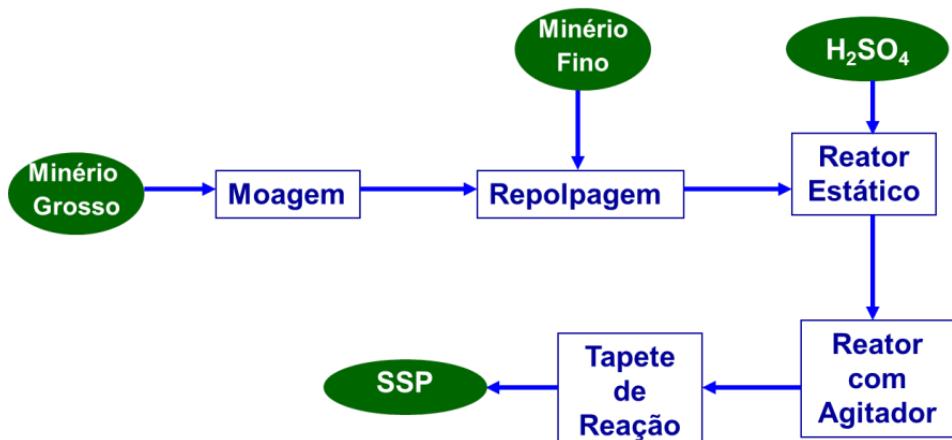
A cinética de reação para formação do SSP é extremamente complexa, já que pequenas modificações no meio reacional altera a cristalização do sulfato de cálcio e dos outros precipitados, influindo inclusive na adequada solubilização da apatita. A reação é fortemente influenciada por: tipo, reatividade, teores e origem da rocha utilizada, concentração do ácido sulfúrico utilizado, temperatura do ácido e da fase líquida e razão de acidulação, que é a proporção ácido rocha utilizada para o processo reacional.

A complexidade da reação também se eleva quando se considera o fato de ser uma reação heterogênea, com uma fase inicial líquida e outra sólida, com formação de gases e aquecimento, com todas as reações sendo consecutivas e simultâneas. Em adição, tem-se a redução da área superficial efetiva para a reação, que se reduz no decorrer da cura, a variação granulométrica da rocha, a transição do agente acidulante de ácido sulfúrico para ácido fosfórico, a fase líquida com supersaturação e precipitação de  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ , que associados às diferenças composticionais de cada minério, impossibilitaram a criação de modelos cinéticos que fossem capazes de abranger todas as variáveis possíveis, sobretudo em rochas ígneas (TVA, 1964).

### 2.3.4 – A Manufatura do Superfosfato simples

A operação industrial de produção de SSP se iniciou com a utilização de processos de batelada, onde rocha fosfática concentrada recebia a adição de ácido sulfúrico em diluição em agitadores, descarregados em câmaras fixas onde o produto, sob repouso, se solidificava, num processo que poderia levar de 30 a 60 minutos. O processo de solidificação da mistura reacional foi denominado denning, e as câmaras fixas de repouso denominadas DENs. Após repouso, o produto era removido do DEN fixo e transportado para galpões de cura, onde ficaria armazenado por prazos de 7 a 45 dias, até a redução do ácido fosfórico presente no produto.

Atualmente, basicamente todos os processos de fabricação se baseiam na adequação granulométrica da rocha, quando necessário, seguido da mistura da rocha com água e ácido sulfúrico. Quando feita a mistura, a reação prontamente se inicia e o produto, ainda em fase líquida, é depositado em uma correia transportadora tipo DEN, que visa o consumo de todo o ácido sulfúrico adicionado e a solidificação do produto. O SSP, em aproximadamente 3 a 5 minutos após o início da reação 2.2 já se apresenta em estado sólido, e após 8 a 12 minutos de iniciada a reação, está em condição de ser estocado em boxes, onde o mesmo ficará armazenado até um relativo avanço da Equação 2.3. Um fluxograma de blocos de um processo atualmente em uso é apresentado na Figura 2.11.



**Figura 2.11:** Fluxograma simplificado de blocos de uma unidade de acidulação de SSP  
(VALE FERTILIZANTES, 2011)

A faixa de trabalho da granulometria da rocha para otimizar a conversão da rocha fosfática em apatita é usualmente dentro de 200 a 400 mesh, variando conforme tipo de

minério. Usualmente, rochas de origem sedimentar são mais reativas e não requerem grandes operações de moagem para apresentarem os rendimento e conversão esperados.

São utilizados majoritariamente dois métodos para execução da reação, denominados método da diluição direta e repolpagem. No método da diluição direta, o ácido sulfúrico é adicionado à água em diluidores de grafite, para se chegar à concentrações de aproximadamente 60% de ácido, e o ácido diluído é adicionado em reatores na rocha fosfática, levando-se à formação do SSP. No segundo método, chamado repolpagem, água é adicionada ao minério, criando-se uma polpa com teor de sólidos variável conforme composição do minério e limite de diluição do ácido, também em aproximadamente 60%. Essa polpa é misturada em reatores com o ácido sulfúrico concentrado, também formando-se o SSP. Ambos os métodos são amplamente praticados, e usualmente é escolhido levando-se em conta a variabilidade do minério concentrado em utilização, reatividade do minério, temperatura do ácido a ser utilizado na reação, dentre outros, de forma a se otimizar a conversão e a qualidade do produto final

Para a mistura da rocha com água e ácido sulfúrico, são usualmente utilizados reatores verticais e horizontais. Geralmente, para rochas reativas com sistema de repolpagem, pode ser utilizado o cone estático desenvolvido pela TVA (Figura 2.12) como reator. São utilizados também reatores agitados, que se dividem em dois tipos principais: os reatores verticais, tipo turbina, com baixo tempo de residência, e os reatores horizontais, de um ou dois compartimentos, que produzem excelente mistura do material, porém com maior tempo de residência e geralmente propensos a entupimentos. Existem diversos modelos de reatores no mercado, inclusive modelos patenteados, dentro dos dois tipos acima citados.

Após a mistura nos misturadores e agitadores, a massa reacional é usualmente depositada em uma correia transportadora de borracha denominada DEN, onde o restante do ácido sulfúrico será consumido para a formação de ácido fosfórico e, devido à cristalização dos sais da fase líquida, associado à evaporação de água e dos materiais voláteis presentes no meio, ocorrerá a solidificação da mistura. O tempo de residência nessa correia varia de 8 a 12 minutos conforme o minério e as condições cinéticas em uso, e a mesma é apresentada na Figura 2.13. Ao final do DEN, o produto terá aspecto físico seco, poroso e coloração tendendo à branca devido à formação do CaSO<sub>4</sub>, conforme apresentado na Figura 2.14.



**Figura 2.12:** Reator estático, com alimentação de polpa em sua tubulação superior e ácido sulfúrico concentrado nas tubulações laterais, com mistura executada pelo fluxo turbulento da alimentação (VALE FERTILIZANTES, 2011)



**Figura 2.13:** DEN e sistema de exaustão da correia, em utilização na Vale Fertilizantes, complexo de Araxá (VALE FERTILIZANTES, 2011)



**Figura 2.14:** Descarga do DEN, em utilização na Vale Fertilizantes, complexo de Araxá (VALE FERTILIZANTES, 2011)

Nesse estágio, embora o produto apresente bom aspecto físico, o superfosfato contém aproximadamente 15% de ácido fosfórico livre e 15% de água livre, que irão participar da cura do produto, descrita na Equação 2.3. A cura usualmente é realizada em galpões, onde o produto permanece por períodos variáveis de tempo, conforme a reatividade do minério utilizado, teores e necessidade de consumo do produto. Normalmente, são verificados a redução nos teores de ácido fosfórico livre e água livre e modificações das frações solúveis do fósforo. A Figura 2.15 apresenta a estocagem do produto em galpão.



**Figura 2.15:** Galpão de cura de SSP, em utilização na Vale Fertilizantes, complexo de Araxá  
**(VALE FERTILIZANTES, 2011)**

## **Capítulo 3**

### **Materiais e Métodos**

#### **3.1 – Materiais**

##### **3.1.1 – Reagentes**

Os reagentes utilizados na elaboração deste trabalho encontram-se listados a seguir. Todos os reagentes, com exceção do ácido sulfúrico e dos concentrados fosfáticos apatíticos, são de pureza analítica (PA). Devido à grande quantidade de reagentes utilizados no decorrer do trabalho, os mesmos foram adquiridos de fornecedores distintos, conforme contrato de compra vigente à época da aquisição. As fórmulas químicas dos compostos, assim como os fornecedores dos mesmos, estão listados entre parênteses à frente do reagente, quando aplicável.

- Acetona 99,5% ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) (Synth);
- Ácido Cítrico 99,5% (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) (Synth);
- Ácido Clorídrico 37% (HCl) (FMaia);
- Ácido fosfórico 85% (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (Quemis);
- Ácido Nítrico 65% (HNO<sub>3</sub>) (Synth);
- Ácido sulfúrico 98,5% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), produzido pela Vale Fertilizantes, unidade de Araxá;
- Água deionizada;
- Água desmineralizada;
- Água destilada;
- Alizarina sódica (C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub>S.H<sub>2</sub>O) (Vetec);
- Cloreto de Estanho 98% (SnCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O) (FMaia);
- Cloreto de Mercúrio II 99% (HgCl<sub>2</sub>) (Quimex);
- Cloreto de Potássio 99,5% (KCl) (NEON);
- Dicromato de Potássio 99% (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ;
- Difenilamina sulfonato de Bário 97% (C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>BaN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>) (FMaia);
- Fenolftaleína (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) (Synth);
- Fosfato Monopotássico 99,5% (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) (Merck);

- Hidrogenoftalato de Potássio 99,5% ( $C_8H_5KO_4$ ) (Merck);
- Hidróxido de Amônio ( $NH_4OH$ ) (Synth);
- Hidróxido de sódio Microperolado 98% ( $NaOH$ ) (Synth);
- Iodeto de Potássio 99% (KI) (VETEC);
- Metavanadato de Amônio 99% ( $NH_4VO_3$ ) (Merck);
- Molibdato de Amônio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) (Synth);
- Tetraborato de Sódio 99,96% ( $Na_2B_4O_7$ ) (NEON).

### **3.1.2 – Equipamentos de caracterização e análise**

Os equipamentos e utensílios utilizados na caracterização e análise dos minérios, reagentes e produtos gerados no decorrer do trabalho encontram-se listados a seguir. Todos os equipamentos e acessórios utilizados foram calibrados por empresa qualificada, com tratativa conforme padrões descritos na ISO-17025.

- Agitadores tipo Wagner (marca Tecnal, modelo TE-160);
- Agitadores magnéticos diversos;
- Agitadores mecânicos diversos;
- Balanças de precisão (marca Gehaka, modelo BG4400 e marca AND, modelo HR-200);
- Bombas de vácuo (marca PIAB, modelos M10A5-BN e M20A5-BN);
- Buretas eletrônicas (marca BRAND, modelo Titrette);
- Cadiños de platina;
- Chapas agitadoras (marca IKA, modelo RO-10);
- Chapas de aquecimento (marca QUIMIS, modelo Q-313F21);
- Compressor para geração de ar comprimido a 7 bar de pressão;
- Difratômetro de raios laser, (marca Malvern, modelo Mastersizer micro);
- Difratômetro de raios X;
- Equipamentos de fluorescência de raios X por dispersão por comprimentos de onda (WDXRF) (marca PANalytical, modelos Axios DY-658 e Axios DY-2067);
- Espectrofômetro (marca HACH, modelo DR2500);
- Espectrofômetros (marca Micronal, modelos B380 e B442);

- Estufa (Nova Ética);
- Estufa à vácuo (Marca Tecnal, modelo TE395);
- Microscópio eletrônico por varredura (marca Philips, modelo XL30);
- Muflas (marca QUIMIS, modelo Q-318M24);
- Vidrarias diversas.

### **3.1.3 – Equipamentos e reagentes utilizados na produção de SSP**

Para a produção em bancada de fertilizantes fosfatados acidulados super simples, foram utilizados:

- Ácido sulfúrico 98,5% ( $H_2SO_4$ ), produzido pela Vale Fertilizantes, unidade de Araxá;
- Concentrados Fosfáticos Apatíticos, em diversas concentrações de  $P_2O_5$  e  $Fe_2O_3$ ;
- Eixo agitador em aço inox;
- Erlenmeyers de 300 mL;
- Furadeira Bosch GMB 13 RE, com controle de rotação;
- Mangueira de borracha natural com diâmetro de 0,25 polegada;
- Reator em fibra de vidro, fabricação pela equipe de manutenção da Vale Fertilizantes;
- Rolha para vedação.

### **3.1.4 – Outros itens**

Os seguintes itens foram também utilizados no decorrer do trabalho:

- EPI's;
- Filtro de papel nº 40;
- Moinho de bolas;
- Peneiras em aço inox para testes granulométricos;
- Sistema vibratório para peneiramento;
- *Software: STATISTICA 8.0.*

### 3.2 – Planejamento experimental

Conforme citado na revisão bibliográfica, em adição às características físico-químicas do minério concentrado utilizado, dentre as principais variáveis do processo industrial de acidulação estão a razão de acidulação (RA) e a diluição do ácido sulfúrico. Visando a verificação da influência dos teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na fabricação dos fertilizantes fosfatados supersimples, em associação com a variação na RA e na diluição do ácido sulfúrico utilizado, foi criado um planejamento composto central (PCC) com as 3 variáveis e 5 níveis para cada variável, objetivando a criação de superfícies de resposta para as principais especificações e variáveis de processamento do SSP. A Tabela 3.1 apresenta os níveis e a nomenclatura de cada variável.

**Tabela 3.1:** Nível das variáveis utilizadas no planejamento composto central

<b>Variável</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Nível</b>				
		<b>-α</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+α</b>
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X1	1,64%	3,50%	8,00%	12,50%	14,36%
RA	X2	0,5	0,53	0,6	0,67	0,7
Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	X3	55,76%	57%	60%	63%	64,24%

Inicialmente, foram definidas as faixas de trabalho a serem utilizadas nos experimentos para cada variável, com base nos limites operacionais de produção de minérios concentrados com diferentes teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e com base nos limites teóricos usualmente utilizados industrialmente na acidulação de SSP. Os pontos definidos para cada variável nas faixas de trabalho são apresentados no planejamento como pontos -1 e +1. Com o intervalo de trabalho criado, definiu-se o nível central de cada variável (0) como o ponto médio do intervalo de trabalho. Foram adotadas 4 réplicas centrais no PCC, possibilitando que pontos de -α e +α tenham em um planejamento ortogonal um valor equivalente a -1,414 e +1,414, respectivamente, incrementando assim o intervalo experimental inicialmente delimitado. A definição dos valores reais a serem utilizados no planejamento (valores decodificados) é feita através da equação 3.1, onde a variável “V” é o nível da variável (-1,414, -1, 0 , +1 e +1,414), “ε” é o valor decodificado da variável “V”, “ε<sub>0</sub>” o valor decodificado do ponto central da variável em análise e “ε<sub>1</sub>” o valor decodificado da variável em seu nível 1.

$$V = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \quad (3.1)$$

A Tabela 3.2 apresenta a matriz de planejamento para o Planejamento Composto Central utilizado no trabalho, com 3 variáveis com 5 níveis cada, e 4 réplicas do ponto central.

**Tabela 3.2:** Planejamento composto central

Experimento	Variáveis		
	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,414	0	0
10	1,414	0	0
11	0	-1,414	0
12	0	1,414	0
13	0	0	-1,414
14	0	0	1,414
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

As respostas obtidas neste estudo são a conversão de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em Citrato Neutro de Amônio (CNA), os teores totais de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em CNA, a conversão de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água, os teores totais de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água, a acidez livre e a água livre presentes na amostra analisada. Conforme descrito no capítulo 2, a reação de formação do SSP ocorre em duas etapas distintas, com expressivas variações nos teores analisados nas respostas durante a cura do produto. Devido a essa variação, se faz necessária a análise das respostas durante o período de maior atividade cinética na amostra, com análises no primeiro, quarto e sexto dia de cura de cada amostra, possibilitando assim o acompanhamento da variação dos teores enquanto ocorrem a reação de formação do SSP e as reações paralelas com os contaminantes presentes no minério.

### **3.3 – Preparação e caracterização dos minérios concentrados**

Para a execução do trabalho, foi necessária a criação de um banco de amostras de minério fosfático concentrado que possibilitasse a utilização das diversas concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> necessárias ao planejamento estatístico proposto. Para tal, foram coletadas na mina do Barreiro diversas amostras de minério, que foram concentradas em planta piloto de concentração mineral, onde foram obtidos os teores usualmente utilizados na fabricação do SSP através de uma sequência de operações unitárias de moagens, classificações por hidrociclones, separações magnéticas de baixo e alto campo e flotações. Para possibilitar a variabilidade dos teores de ferro, cada ensaio de produção de minério concentrado foi executado com variações nas intensidades dos campos dos separadores magnéticos, possibilitando a geração de 26 lotes de minérios concentrados com concentrações distintas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O valor de trabalho para a granulometria foi fixado em valores inferiores a 10% retidos na malha 325, conforme a especificação usualmente adotada para minérios fosfáticos concentrados para a fabricação de SSP, a fim de que a granulometria do minério não se tornasse uma variável adicional no presente estudo. Para se alcançar essa especificação, todos os lotes foram secos em estufa e moídos durante 12 horas em moinho de bolas. Embora a moagem por si só seja suficiente para a homogeneização das amostras, todas foram subsequentemente quarteadas em quarteador Jones até a separação de frações de 150 gramas de cada lote. Essas frações foram utilizadas para as análises granulométricas por via úmida, onde 150 gramas de material são inseridas no topo de um conjunto de peneiras, e sob fluxo constante de água e vibração do sistema, aguarda-se o acúmulo do material nas diversas malhas, até estabilização da quantidade retida. Transfere-se o material retido e passante nas peneiras para secagem em estufa e, após retirada da umidade, verifica-se a fração retida e passante em cada malha analisada. Os resultados foram validados em difratômetro de raios laser, marca Malvern, modelo Mastersizer micro.

Após o ajuste granulométrico, com a finalidade de se determinar a composição química das amostras, foram coletadas 10 amostras de 0,5 g de cada lote. Cada amostra foi analisada em equipamento de fluorescência de raios X previamente calibrado para minérios fosfáticos concentrados, possibilitando assim uma análise quantitativa precisa para os principais elementos presentes nas amostras.

Com posse dos teores químicos dos 26 lotes de minério produzidos, foram executados balanços de massa listando a proporção de cada minério concentrado a ser utilizado para se alcançar os teores de ferro descritos no planejamento composto central. Foram feitas misturas dos minérios concentrados (blends), onde foram adotadas as técnicas de amostragem e homogeneização usuais nas indústrias de mineração para cada amostra utilizada e nas misturas finais (Luz et. al., 2010). De forma a garantir a uniformidade dos teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, todos os blends minerais foram analisados em equipamento de fluorescência de raios X, em triplicata, e estocados em estufa a vácuo, a 50°C, até o momento de sua utilização.

Levou-se em conta na criação dos blends a uniformidade dos teores dos contaminantes presentes nas amostras, de modo que os teores de óxidos de alumínio, sílica, titânio, dentre outros, não se tornassem variáveis desse estudo. Em adição, não foram utilizadas amostras puras na execução dos experimentos, de maneira a se reduzir o impacto de qualquer variável não mensurada nas amostras de minérios concentrados.

Foram executadas também a caracterização da área superficial de amostras utilizadas no presente estudo, assim como análise em difração de raios X, para verificação da cristalinidade das amostras.

### **3.3.1 – Caracterização composicional por fluorescência de raios X**

Devido à complexidade do minério proveniente de minas de origem ígnea e ao grande volume de amostras geradas no presente estudo, foi necessária a utilização de equipamentos de fluorescência por dispersão de comprimentos de onda (WDXRF) para se efetuar a caracterização composicional do minério.

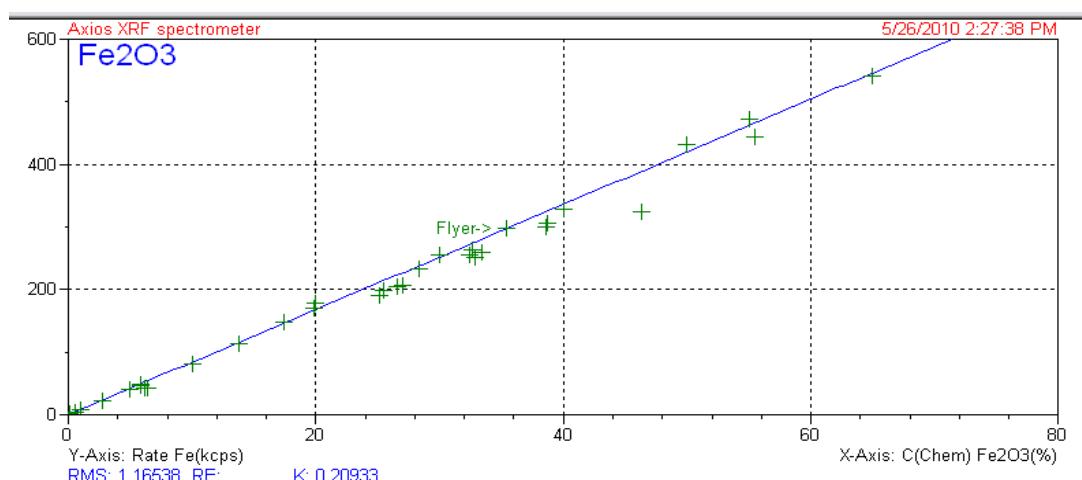
Foram utilizados para as análises dois equipamentos distintos da PANalytical, modelos Axios DY-658 e Axios DY-2067, conforme modelo apresentado na Figura 3.1. A metodologia consistiu na fusão, em mufla, de 0,5 g da amostra a ser analisada com 3 g de tetraborato de sódio e 0,5 g de iodeto de potássio, em temperaturas próximas a 1000°C. A pastilha assim fundida foi então analisada nos equipamentos de WDXRF acima descritos, previamente calibrados.

A calibração dos equipamentos é feita através de padrões adquiridos através da empresa fabricante do WDXRF, e através da validação de resultados adquiridos por análises de via úmida de amostras de minério concentrado, posteriormente lidas no equipamento. Com essa metodologia, constroem-se retas e curvas de calibração que fazem a correlação da

unidade de intensidade do equipamento com o percentual do elemento sendo verificado na amostra, para o ângulo de difração em uso. Tal metodologia de calibração foi feita para os principais elementos presentes nas amostras, e a curva de calibração para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , utilizada para teores inferiores a 20% em minérios concentrados, está apresentada na Figura 3.2.



**Figura 3.1:** WDXRF, PANalytical, modelo Axios DY-658, em uso na Vale Fertilizantes, complexo de Araxá



**Figura 3.2:** Curva de calibração para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no WDXRF, PANalytical, modelo Axios DY-658

Os valores resultantes das análises por fluorescência em raios X são expressos em termos de concentração de óxidos, sendo geralmente adotada a forma oxidada mais simples ou mais usual de cada elemento.

### **3.4 – Reações de acidulação**

#### **3.4.1 – Reator e eixo para agitação**

As reações de acidulação foram executadas em batelada, em reator de fibra de vidro, com a utilização de um agitador em aço inox conectado a uma furadeira com controle de rotação. O reator foi fabricado em fibra de vidro devido à resistência química, resistência térmica satisfatória, resistência a impactos e bom isolamento térmico (Figura 3.3). Definiu-se a utilização de um reator com diâmetro interno de 10 cm e altura de 20 cm, dimensões essas definidas para se evitar transbordos do material durante a reação.



**Figura 3.3:** Reator para acidulação em bancada

A agitação foi promovida por um eixo agitador em aço inox (Figura 3.4), projetado para simular o modelo utilizado industrialmente. O projeto foi desenvolvido visando a otimização da agitação no reator, associado a resistência a impactos e resistência química. O mesmo possui uma altura total de 27,2 cm e os diâmetros do eixo central e as pás de agitação com 0,95 e 5,2 cm, respectivamente.



**Figura 3.4:** Eixo para agitação

### 3.4.2 – Procedimento de acidulação

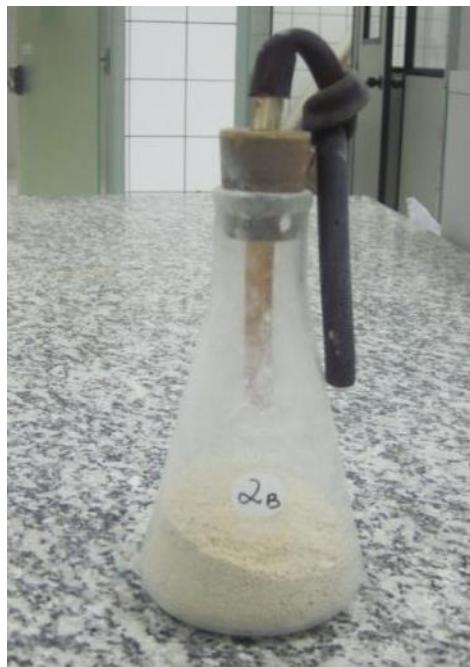
Em cada reação foram utilizados 150 g de minério concentrado, considerando-se as 3 variáveis do planejamento composto central. A concentração de ferro foi variada nos 5 níveis conforme blend de minérios utilizados, cuja preparação foi descrita no Item 3.3. As variáveis X2 (RA) e X3 (concentração de ácido sulfúrico) foram utilizadas para calcular, em cada experimento, a quantidade de ácido sulfúrico e água a serem adicionados na reação, conforme equacionamento descrito nas Equações 3.2 e 3.3.

$$\text{Massa de } H_2SO_4 \text{ a } 100\% \text{ (g)} = RA * \text{Massa de rocha seca (g)} \quad (3.2)$$

$$Conc\ H_2SO_4 = \frac{Massa\ de\ H_2SO_4\ a\ 100%\ (g)}{Massa\ de\ H_2SO_4\ a\ 100%\ (g)+Massa\ de\ H_2O\ a\ ser\ adicionada\ (g)} \quad (3.3)$$

Com posse das massas a serem utilizadas na reação, eram inseridos no reator o blend de minério concentrado e a massa de água referentes ao experimento em execução, e sob lenta agitação, formava-se uma polpa homogênea. Sob uma capela com boa capacidade de exaustão, foi feita a adição da massa de ácido sulfúrico correspondente, onde todo seu volume é adicionado à polpa no reator em um intervalo inferior a 5 segundos. No início da adição do sulfúrico, inicia-se também a agitação no reator de forma vigorosa, garantindo a homogeneização de todo o ácido à polpa e, imediatamente após 10 segundos de agitação, o reator é acondicionado em uma estufa com temperatura de 100°C, durante 8 minutos, de forma a simular o tempo de residência do produto no DEN.

Após os 8 minutos de permanência do produto na temperatura de 100°C, o reator foi removido da estufa, e foram avaliados o crescimento e porosidade da torta formada e a presença de rocha não reagida nas paredes laterais do reator e, em caso de uma reação satisfatória, o produto era acondicionado em uma estufa a 75°C durante todo o período de cura, em erlenmeyers de 300 mL. Os erlenmeyers eram vedados com uma rolha trespassada por uma mangueira em borracha natural, cuja únicas aberturas eram pequenos orifícios feitos com agulha. Esse sistema visa a simulação de uma pilha de fertilizantes, com temperatura semelhante à encontrada no interior de uma pilha e com exaustão de gases limitada, já que os gases liberados nas etapas lentas da reação apenas sairão do erlenmeyer em caso de pressão positiva dentro do recipiente. Para acondicionamento do SSP nos erlenmeyers, fragmenta-se a torta gerada, evitando assim blocos de produto que podem modificar o perfil de escoamento da fase líquida, de forma a garantir uma reação mais homogênea durante o período de cura. A Figura 3.5 apresenta a imagem de um erlenmeyer utilizado, com o produto fragmentado.



**Figura 3.5:** SSP acondicionado em Erlenmeyer

### **3.5 – Análises do SSP produzido**

Durante a cura do produto em estufa, amostras foram coletadas de cada erlenmeyer no primeiro, no quarto e no sexto dia após a reação, para análises dos teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em CNA, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água, acidez livre e água livre. Cada parâmetro foi analisado em triplicata, para cada dia de cura, minimizando a incidência de desvios experimentais no decorrer do trabalho. Todas as análises foram executadas considerando-se os métodos desenvolvidos pelo IFDC, adaptados para a rotina industrial e características gerais dos fertilizantes fosfatados produzidos na Vale fertilizantes, unidade de Araxá.

Foram executadas análises de difração em raios-X (DRX), assim como análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando à caracterização físico-química dos produtos formados. Devido ao volume de amostras, foram escolhidos para essas caracterizações os pontos centrais do PCC, assim como pontos que enfatizavam os extremos de cada variável em estudo.

#### **3.5.1 – Análises de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total e frações solúveis**

Existem várias metodologias descritas na literatura para análise P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total e suas frações solúveis em citrato neutro de amônio e em água. No entanto, devido à velocidade de

execução das análises e ao grande volume de amostras geradas, foi utilizada para este trabalho a metodologia colorimétrica, baseada nas reações entre os íons ortofosfatos, molibdatos e vanadatos em meio ácido, gerando-se compostos de cor amarela. A intensidade da cor é diretamente proporcional à concentração de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solubilizado na solução preparada ao final da análise, determinada em espectrofotômetro de colorimetria, com comprimento de onda definido em 430 nm.

### **3.5.1.1 – Preparo da solução corante para análises de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Em todas as análises colorimétricas realizadas, foi utilizada a solução corante cuja preparação é abaixo descrita.

- Aquece-se 3 litros de água a desmineralizada a aproximadamente 80°C, adicionando-se a mesma em erlenmeyer de 6 litros contendo 400 g de Molibdato de Amônio;
- Aquece-se 2 litros de água a desmineralizada a aproximadamente 80°C, adicionando-se a mesma em erlenmeyer de 6 litros contendo 20 g de Metadavanadato de Amônio, filtrando-se a solução formada com auxílio de papel filtro;
- Adiciona-se as duas soluções em balde de polipropileno de 20 litros de capacidade, homogeneizando as mesmas;
- Adiciona-se à solução 2.800 mL de Ácido Nítrico P.A, sob agitação;
- Completa-se o volume da solução com água desmineralizada, até se alcançar 20 litros de solução.

### **3.5.1.2 – Análise de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total**

A análise de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total visa quantificar todo o fósforo presente na amostra, apresentando o resultado em sua forma oxidada. Sua principal função é possibilitar a avaliação das conversões das reações de acidulação, fornecendo também uma quantificação do potencial de incremento de solubilidade no decorrer da cura de um produto. O procedimento analítico para a análise é descrito abaixo.

- Adiciona-se 1 grama de SSP, 10 mL de ácido clorídrico e 50 mL de água desmineralizada a um béquer de 400 mL;

- Tampa-se o béquer com vidro de relógio e, em chapa aquecedora, reduz-se o volume de solução para aproximadamente 50 mL;
- Após resfriamento da solução, transfere-se a solução para balão volumétrico de 500 mL, avolumando-se o mesmo com água desmineralizada;
- Filtra-se a solução gerada em papel filtro faixa branca número 40, separando-se assim apenas a fração solubilizada da amostra;
- Separa-se 5 mL da solução filtrada, e à mesma, adiciona-se 25 mL da solução corante descrita no item 3.5.1.1, em um balão volumétrico de 100 mL;
- Faz-se padrões com 20 e 50 mg/L de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, utilizando-se KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e água desmineralizada, com 25 mL de solução corante em cada padrão, em balões volumétricos de 100 mL;
- Após 10 minutos da adição da solução corante nos padrões e na amostra a ser analisada, faz-se a leitura das soluções em espectrofotômetro ajustado para emissão de ondas com 430 nm de comprimento, verificando-se a absorbância da mesma nas soluções. A leitura é realizada zerando-se o equipamento com o padrão de 20 mg/L, e a posterior leitura da amostra e do padrão de 50 mg/L;
- Calcula-se o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total da amostra através da interpolação linear das leituras feitas, utilizando-se do fato de que a curva de absorbância em função da concentração apresenta comportamento linear na faixa de 20 a 50 mg/L de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, levando-se em conta as diluições da amostra.

### **3.5.1.3 – Análise de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio (CNA)**

A análise de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio visa quantificar o fósforo presente na amostra na forma de íons orto-fosfatos primários e secundários, apresentando o resultado em sua forma oxidada. Sua principal função é possibilitar a avaliação do fósforo disponível formado nas reações de acidulação, possibilitando a avaliação do potencial agronômico e econômico do SSP formado. O procedimento analítico para a análise é descrito abaixo.

- Adiciona-se 3,7 kg de HNO<sub>3</sub> P.A. e 3,45 L de NH<sub>4</sub>OH P.A. em 15 litros de água destilada, formando-se a solução de citrato neutro de amônio;
- Adiciona-se 0,5 grama de SSP e 25 mL da solução de citrato neutro de amônio acima descrita, em um béquer de 250 mL;

- Tampa-se o bêquer com vidro de relógio e, em chapa aquecedora, deixar a solução sob fervura durante 5 minutos;
- Após resfriamento da solução, transfere-se a solução para balão volumétrico de 250 mL, avolumando-se o mesmo com água desmineralizada;
- Filtra-se a solução gerada em papel filtro faixa branca número 40, separando-se assim apenas a fração solubilizada da amostra;
- Separa-se 5 mL da solução filtrada, e à mesma, adiciona-se 2 mL HNO<sub>3</sub> P.A., em um bêquer de 100 mL;
- Tampa-se o bêquer com vidro de relógio e, em chapa aquecedora, manter a solução sob fervura durante 5 minutos;
- Adiciona-se 3 gotas de solução de fenolftaleína ao conteúdo do bêquer, e faz-se a titulação com solução de NaOH a 20%, até ponto de viragem;
- Adiciona-se solução de HNO<sub>3</sub> a 20% até se reverter o ponto de viragem;
- Após resfriamento da solução em análise, transfere-se a mesma para balão volumétrico de 100 mL, adicionando-se ao balão 25 mL da solução corante descrita no item 3.5.1.1, avolumando-se com água desmineralizada;
- Faz-se padrão com 20 mg/L de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, utilizando-se KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, seguindo-se o mesmo procedimento utilizado na preparação da amostra a ser quantificada;
- Faz-se solução em branco, utilizando-se 0,5 mL da solução de citrato neutro de amônio e seguindo-se o mesmo procedimento utilizado na preparação da amostra a ser quantificada;
- Após 10 minutos da solução corante no padrão, na amostra a ser analisada e na amostra em branco, faz-se a leitura das soluções em espectrofotômetro ajustado para emissão de ondas com 430 nm de comprimento, verificando-se a absorbância da mesma nas soluções. A leitura é realizada zerando-se o equipamento com em branco, e a posterior leitura da amostra e do padrão de 20 mg/l;
- Calcula-se o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total da amostra através da interpolação linear das leituras feitas, utilizando-se do fato de que a curva de absorbância em função da concentração apresenta comportamento linear na faixa em estudo, levando-se em conta as diluições da amostra.

### **3.5.1.4 – Análise de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água (H<sub>2</sub>O)**

A análise de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água visa quantificar o fósforo presente na amostra na forma de íons orto-fosfatos primários, ou fosfato monocálcico, apresentando o resultado em sua forma oxidada. Sua principal função é possibilitar a avaliação do fosfato monocálcico formado nas reações de acidulação, possibilitando a avaliação do potencial agronômico e econômico do SSP formado. O procedimento analítico para a análise é descrito abaixo.

- Adiciona-se 1 grama de SSP a um balão volumétrico de 250 mL, avolumando-se o mesmo com água destilada;
- Agita-se a amostra em agitador tipo Wagner por 30 minutos;
- Após a agitação, filtra-se a solução gerada em papel filtro faixa branca número 40, separando-se assim apenas a fração solubilizada da amostra;
- Separa-se 5 mL da solução filtrada, e à mesma, adiciona-se 25 mL da solução corante descrita no item 3.5.1.1, em um balão volumétrico de 100 mL;
- Faz-se padrões com 20 e 50 mg/L de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, utilizando-se KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e água desmineralizada, com 25 mL de solução corante em cada padrão, em balões volumétricos de 100 mL;
- Após 10 minutos da adição da solução corante nos padrões e na amostra a ser analisada, faz-se a leitura das soluções em espectrofotômetro ajustado para emissão de ondas com 430 nm de comprimento, verificando-se a absorbância da mesma nas soluções. A leitura é realizada zerando-se o equipamento com o padrão de 20 mg/L, e a posterior leitura da amostra e do padrão de 50 mg/l;
- Calcula-se o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total da amostra através da interpolação linear das leituras feitas, utilizando-se do fato de que a curva de absorbância vs. concentração apresenta comportamento linear na faixa de 20 a 50 mg/L de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, levando-se em conta as diluições da amostra.

### **3.5.2 – Análise de acidez livre em fertilizantes fosfatados**

A análise de acidez livre visa quantificar o ácido fosfórico ainda não reagido com a apatita presente no meio. Sua principal função é possibilitar a avaliação do potencial de cura do SSP formado, permitindo avaliar possíveis alterações dos teores do fertilizante.

Quanto maior o teor de acidez livre presente na amostra, maiores serão a velocidade de reação e o potencial de alterações nos teores da amostra. O procedimento analítico para a análise é descrito abaixo.

- Adiciona-se 2 gramas de SSP a um balão volumétrico de 100 mL, avolumando-se o mesmo com acetona;
- Agita-se a amostra em agitador tipo Wagner por 30 minutos;
- Após a agitação espera-se 15 minutos, até decantação dos sólidos presentes na amostra em análise;
- Transfere-se 50 mL do sobrenadante da amostra para erlenmeyer com 200 mL de água destilada e 8 gotas de alizarina 0,2%;
- Efetua-se titulação com NaOH 0,1 N até ponto de viragem;
- Calcula-se, através do volume utilizado de solução de NaOH, a quantidade de ácido fosfórico presente na amostra, expressando-o em termos percentuais.

### **3.5.3 – Análise de água livre em fertilizantes fosfatados**

A análise de água livre visa quantificar a água disponível presente na amostra, sem remover a água de cristalização durante o processo de secagem. Sua principal função é possibilitar a avaliação do potencial de cura do SSP formado, permitindo avaliar possíveis alterações dos teores do fertilizante. Quanto maior o teor de água livre presente na amostra, maiores serão a velocidade de reação e o potencial de alterações nos teores da amostra. O procedimento analítico para a análise é descrito abaixo.

- Pesa-se 2 gramas de amostra, acondicionando-a uniformemente em recipiente pesa filtro de tara conhecida, com 45 mm de diâmetro interno e 30 mm de altura;
- Seca-se a amostra em estufa à vácuo, à 50°C, durante 2 horas, em pressão de  $5,3 \pm 1$  psig;
- Resfria-se a amostra em dessecador;
- Pesa-se a massa final e calcula-se o percentual de água livre presente na amostra.

### **3.5.4 – Análises de difração de raios X (DRX)**

Foram executadas análises de difração de raios X (DRX), cujo objetivo foi verificar se diferentes teores de ferro e condições cinéticas de reação impactavam na formação de diferentes fases mineralógicas na acidulação e na consequente cura do produto. Devido a necessidade de estabilização química das amostras, todas as análises de difração de raios X foram executadas 6 meses após as reações de acidulação. As amostras analisadas foram selecionadas de maneira a representar os pontos extremos e centrais do planejamento composto central, permitindo assim melhor visualização de mudanças mineralógicas e cristalográficas.

### **3.5.5 – Análises em microscopia eletrônica de varredura**

Foram executadas análises de microscopia eletrônica de varredura, cujo objetivo foi verificar se diferentes teores de ferro e condições cinéticas de reação impactavam na formação de diferentes fases mineralógicas e estruturas superficiais na acidulação e na consequente cura do produto. Devido à necessidade de estabilização química das amostras, todas as análises foram executadas 6 meses após as reações de acidulação. As amostras analisadas foram selecionadas de maneira a representar variações nas condições cinéticas e reacionais nas concentrações de ferro dos níveis 0 e 1 do planejamento, permitindo assim melhor visualização de mudanças mineralógicas e cristalográficas, assim como a criação de mapas composticionais do SSP em situações com elevado teor de materiais ferrosos.

As análises foram executadas no Centro de Tecnologia da Vale, no município de Nova Lima, MG. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Philips, modelo XL30. O MEV utilizado é equipado com um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (Energy Dispersive X-Ray Detector - EDS) Oxford Inca, com imageamento de elétrons retroespelhados. O equipamento foi operado com uma aceleração de feixe eletrônico de 20 kV.

As amostras analisadas eram completamente secas e foram preparadas com a utilização de resina acrílica com catalisador, em proporção de 3:1, respectivamente. Após secagem da resina, foi executado polimento das amostras com abrasivos de diamante, em diferentes granulometrias, e a posterior metalização da superfície a ser lida em aparelho evaporador de carbono.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

#### 4.1 – Caracterização das Amostras de Concentrados Fosfáticos

##### 4.1.1 – Caracterização Composicional

As composições das amostras de concentrado apatítico empregadas nesse estudo, preparadas e caracterizadas conforme o Item 3.3, são apresentadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Composição média das análises de fluorescência de raios X

Número	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	BaSO <sub>4</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	BaO (%)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
1	25,41	38,41	11,47	1,09	0,49	0,55	1,24	1,98	1,27	0,19
2	34,65	46,46	6,18	1,94	0,24	0,10	1,00	1,25	0,43	0,13
3	36,69	48,72	5,15	1,82	0,24	0,08	0,97	1,12	0,45	0,10
4	35,28	46,98	5,53	1,84	0,25	0,18	1,18	0,99	1,11	0,14
5	33,02	45,52	7,41	1,96	0,25	0,16	1,06	1,53	0,70	0,09
6	36,53	49,79	5,62	1,88	0,25	0,06	0,95	0,73	0,30	0,05
7	34,41	46,38	5,82	1,86	0,25	0,17	1,10	1,27	0,89	0,07
8	37,64	49,11	4,24	1,80	0,24	0,00	1,00	0,51	0,56	0,16
9	20,05	31,56	14,76	1,51	0,96	0,60	1,34	5,47	1,89	0,27
10	36,88	48,71	4,84	1,84	0,24	0,07	0,98	0,68	0,39	0,11
11	36,12	48,33	4,84	1,84	0,24	0,19	1,01	0,69	0,46	0,09
12	36,35	48,97	4,72	1,87	0,24	0,00	0,98	0,67	0,46	0,14
13	35,71	47,25	4,90	1,83	0,26	0,02	1,00	1,04	0,80	0,09
14	29,51	40,59	11,49	2,13	0,28	0,51	1,15	2,31	1,40	0,25
15	30,00	41,33	5,36	1,98	0,24	0,01	0,96	1,06	0,40	0,08
16	35,40	47,76	5,96	1,91	0,25	0,29	0,97	1,22	0,41	0,06
17	33,92	46,49	8,25	1,88	0,24	0,22	1,17	1,26	1,09	0,19
18	35,04	48,01	6,89	1,93	0,25	0,17	0,91	1,02	0,27	0,06
19	34,87	46,26	5,37	1,83	0,25	0,18	1,08	0,97	0,90	0,11
20	34,51	47,08	7,48	1,94	0,25	0,25	1,03	1,14	0,59	0,20
21	38,09	50,72	4,58	1,81	0,23	0,06	0,97	0,42	0,34	0,13
22	34,95	47,31	6,51	1,91	0,24	0,12	1,03	0,87	0,62	0,20
23	33,85	44,29	7,28	1,98	0,24	0,12	1,10	0,88	0,84	0,34
24	35,24	47,24	4,29	1,80	0,24	0,18	1,27	1,60	1,39	0,13
25	37,40	48,99	2,81	1,94	0,24	0,57	0,94	0,65	0,21	0,03
26	37,49	48,32	1,57	1,89	0,23	0,31	0,92	0,47	0,25	0,02

As análises realizadas demonstram grande variabilidade nas amostras utilizadas no estudo, sobretudo nos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , objeto de estudo desse trabalho,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{CaO}$ . Altas concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que age como diluente no meio, proporcionaram relativa redução dos teores de apatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , o que diminui os teores de fósforo, cálcio e flúor presentes na amostra, gerando-se portanto a necessidade de se analisar os resultados de conversão, e não os teores finais dos produtos acidulados. Foram escolhidas para esse estudo amostras em que os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  permaneceram relativamente constantes, para que a influência dos mesmos nas reações fosse apenas dependente das condições cinéticas utilizadas, e não de sua concentração. Foram realizadas análises de via úmida dos teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a fim de se validar as análises e resultados obtidos por FRX.

Para a realização das reações foram utilizados os *blends* descritos no capítulo 3, que foram individualmente analisados por FRX, onde se verificou uniformidade nos teores dos componentes não pertencentes às variáveis em estudo.

#### **4.1.2 – Caracterização Granulométrica**

As análises granulométricas realizadas para todas as amostras utilizadas resultaram na distribuição média apresentada na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Distribuição granulométrica média, máxima e mínima das amostras utilizadas

Média das amostras		Valor máximo		Valor mínimo	
Malha	% Retido	Malha	% Retido	Malha	% Retido
+325	5,20	+325	14,00	+325	0
+400	7,12	+400	23,18	+400	2,35
-400	87,68	-400	62,82	-400	97,65

Os resultados expressos na tabela 4.2 indicam que a média granulométrica das amostras permaneceram em valores inferiores a 10% retidos na malha 325. Usualmente, considera-se para rochas de origem ígnea que distribuições nesse perfil já não influem negativamente na reatividade da rocha, e que moagens posteriores não impactam de forma quantificável na reatividade das mesmas (Vale Fertilizantes, 1986). O valor de máximo se refere à amostra número 14, que apresentou maior dificuldade de moagem em bancada devido à elevada presença de óxidos de ferro. No entanto, vale notar que todas as reações foram

executadas com *blends* entre as amostras e que a granulometria média de todos os ensaios permaneceu abaixo dos 10% retidos na malha 325, eliminando-se assim a influência da variação granulométrica nos experimentos. As distribuições granulométricas para todas as amostras utilizadas no estudo se encontram no Anexo I.2.

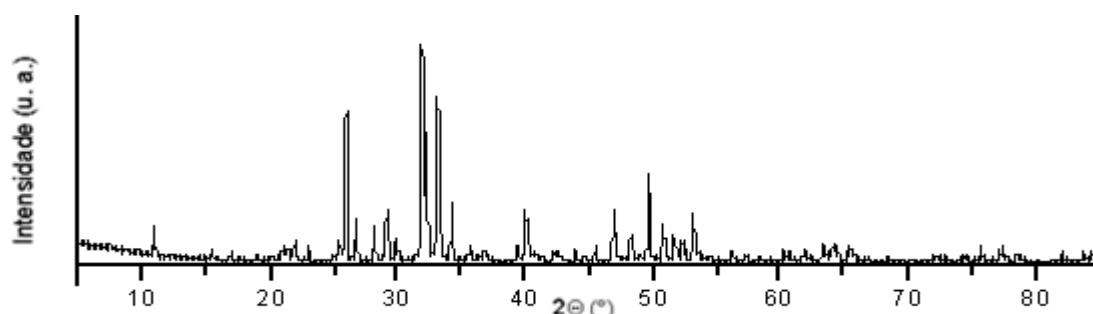
#### 4.1.3 – Caracterização da Área Superficial Específica

A área superficial total de uma partícula está usualmente ligada à sua área superficial, que é dependente de sua distribuição granulométrica, e à área intrínseca específica do sólido, que se refere à presença de poros na estrutura da partícula do material.

Os concentrados fosfáticos geralmente não apresentam estruturas microporosas, e usualmente sua área superficial depende basicamente do diâmetro das partículas da amostra. Para as amostras em estudo, com um diâmetro médio de partícula de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , foram encontrados valores de área específica na faixa de 4 a 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , valores relativamente baixos e que não refletem impactos na área específica do minério com variações na composição do mesmo.

#### 4.1.4 – Caracterização por Difratometria de raios X

Aplicou-se a técnica de difração em raios X na amostra numerada como 2, cuja composição é apresentada na tabela 4.1. Escolheu-se essa amostra para a análise por se tratar de um ponto relativamente central dentro do planejamento experimental, em que os teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  possuem valores fora do intervalo habitual de trabalho. O difratograma da amostra é apresentado na figura 4.1.



**Figura 4.1:** Difratograma da amostra número 2 da tabela 4.1

Devido aos inúmeros componentes presentes em uma amostra de origem mineral, sobretudo no caso de uma mina de origem ígnea, os difratogramas gerados apresentam usualmente sobreposição de fases. No entanto, é possível detectar as principais fases presentes como a fluorapatita, a magnetita e óxido de sílica, demonstrando que basicamente não foi encontrado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras em estudo.

## 4.2 – Planejamento Composto Central

### 4.2.1 – Caracterização das Amostras Geradas

Conforme planejamento composto central apresentado no capítulo 3, foram verificadas a influência conjunta da concentração de ferro (X1), razão de acidulação (X2) e diluição do ácido sulfúrico (X3). Todas as reações foram realizadas em duplicata, devido à característica manual dos ensaios, e todas as análises foram realizadas em triplicata, devido às grandes diferenças superficiais na formação do SSP. Os resultados referentes aos primeiro e sexto dias de cura das amostras são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

**Tabela 4.3:** Variáveis e respostas do primeiro dia de cura

	Variáveis			Respostas						
	X1	X2	X3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Total (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O (%)	Acidez (%)	Água Livre (%)	Conv CNA	Conv H <sub>2</sub> O
1	-1	-1	-1	20,10	12,78	10,45	9,26	12,81	0,64	0,52
2	1	-1	-1	17,20	9,87	6,75	4,83	12,88	0,57	0,39
3	-1	1	-1	19,38	15,24	13,10	11,36	15,88	0,79	0,68
4	1	1	-1	15,30	12,13	8,31	5,58	16,61	0,79	0,54
5	-1	-1	1	20,75	14,70	11,70	8,58	8,94	0,71	0,56
6	1	-1	1	18,90	12,40	4,32	0,22	5,00	0,66	0,23
7	-1	1	1	19,45	18,31	15,23	9,44	8,21	0,94	0,78
8	1	1	1	15,99	14,97	7,25	6,00	7,41	0,94	0,45
9	-1,414	0	0	20,85	18,14	15,43	8,22	7,65	0,87	0,74
10	1,414	0	0	15,00	13,32	4,50	4,10	7,51	0,89	0,30
11	0	-1,414	0	20,51	12,41	6,40	5,32	7,89	0,61	0,31
12	0	1,414	0	17,65	14,93	11,21	10,21	7,01	0,85	0,64
13	0	0	-1,414	18,64	12,96	9,50	7,91	7,78	0,70	0,51
14	0	0	1,414	19,36	12,36	8,53	7,09	4,55	0,64	0,44
15	0	0	0	19,09	13,20	9,07	8,24	7,25	0,69	0,48
16	0	0	0	19,05	13,77	9,36	8,13	7,14	0,72	0,49
17	0	0	0	19,42	13,13	9,08	8,77	7,19	0,68	0,47
18	0	0	0	19,55	13,29	8,85	8,63	7,27	0,68	0,45

**Tabela 4.4:** Variáveis e respostas do sexto dia de cura

	Variáveis			Respostas						
	X1	X2	X3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Total (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O (%)	Acidez (%)	Água Livre (%)	Conv CNA	Conv H <sub>2</sub> O
1	-1	-1	-1	20,15	14,01	11,28	13,10	18,61	0,70	0,56
2	1	-1	-1	17,22	13,44	10,62	5,22	18,11	0,78	0,62
3	-1	1	-1	17,99	16,16	13,92	14,37	17,44	0,90	0,77
4	1	1	-1	15,22	14,34	8,09	3,29	16,58	0,94	0,53
5	-1	-1	1	21,34	15,39	12,78	13,76	7,90	0,72	0,60
6	1	-1	1	18,98	12,75	4,38	0,19	5,44	0,67	0,23
7	-1	1	1	18,06	15,82	13,54	13,99	6,44	0,88	0,75
8	1	1	1	15,63	15,27	8,32	4,72	8,70	0,98	0,53
9	-1,414	0	0	20,50	16,41	14,50	14,00	13,22	0,80	0,71
10	1,414	0	0	14,63	14,22	4,02	4,20	9,00	0,97	0,27
11	0	-1,414	0	20,11	13,94	8,52	5,33	10,23	0,69	0,42
12	0	1,414	0	17,12	16,11	12,08	10,94	7,27	0,94	0,71
13	0	0	-1,414	18,70	14,82	10,27	8,44	8,26	0,79	0,55
14	0	0	1,414	19,59	15,30	10,10	8,03	4,76	0,78	0,52
15	0	0	0	19,11	15,47	10,39	9,75	8,12	0,81	0,54
16	0	0	0	19,44	15,48	10,28	10,20	8,40	0,80	0,53
17	0	0	0	19,18	15,65	10,92	10,42	7,96	0,82	0,57
18	0	0	0	19,26	15,38	10,58	10,41	8,72	0,80	0,55

#### 4.2.2 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Total

Os resultados obtidos nas análises de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4 foram estatisticamente analisados por regressão múltipla, e seus resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

Os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) das análises para ambos os dias de cura demonstram que os resultados obtidos foram adequadamente representados pelos modelos matemáticos criados. Foram considerados para a construção das superfícies de resposta e das equações quadráticas que caracterizam a influência das variáveis em estudo apenas os fatores cujo valor-p estava dentro de um intervalo de significância de 10%.

Na Tabela 4.5, os coeficientes  $\beta$  são os coeficientes de regressão obtidos quando todas as variáveis são padronizadas com uma média de 0 e um desvio padrão de 1. Os mesmos permitem a comparação da contribuição relativa de cada variável independente na predição da variável dependente, já que não são influenciados pelas unidades de medida ou escalas das variáveis. Por análise do coeficiente, portanto, é possível verificar quais variáveis

apresentaram maior contribuição na resposta, e se suas contribuições ocorreram em seus termos lineares, quadráticos ou nas influências conjuntas entre as variáveis. Pelo sinal do termo verifica-se se a variável incrementa ou reduz a resposta. No caso do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, para ambos os dias de cura, as maiores influências nos teores se devem aos teores de ferro do meio e da razão de acidulação utilizada, ambas contribuindo para a redução do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total do meio.

**Tabela 4.5:** Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total

	1 dia de cura			6 dias de cura		
	R= 0,983	R <sup>2</sup> = 0,966		R= 0,981	R <sup>2</sup> = 0,963	
	β	B	Valor-p	β	B	Valor-p
Intersecção	-	19,21	0,0000	-	19,12	0,0000
X1	-0,7058	-1,57	0,0000	-0,8151	-1,71	0,0000
X2	-0,5642	-1,25	0,0000	-0,4312	-0,91	0,0000
X3	0,1761	0,39	0,0088	0,1639	0,34	0,0119
X1 <sup>2</sup>	-0,3052	-0,83	0,0002	-0,2605	-0,67	0,0005
X2 <sup>2</sup>	-0,1120	-0,30	0,0684	-	-	-
X3 <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-
X1*X2	-	-	-	-0,1351	-0,35	0,0311
X1*X3	-	-	-	-	-	-
X2*X3	-0,1141	-0,31	0,0641	-	-	-

Os coeficientes B são os coeficientes de regressão utilizados na construção das equações quadráticas e nas superfícies de resposta, utilizados conforme apresentado na Equação 4.1.

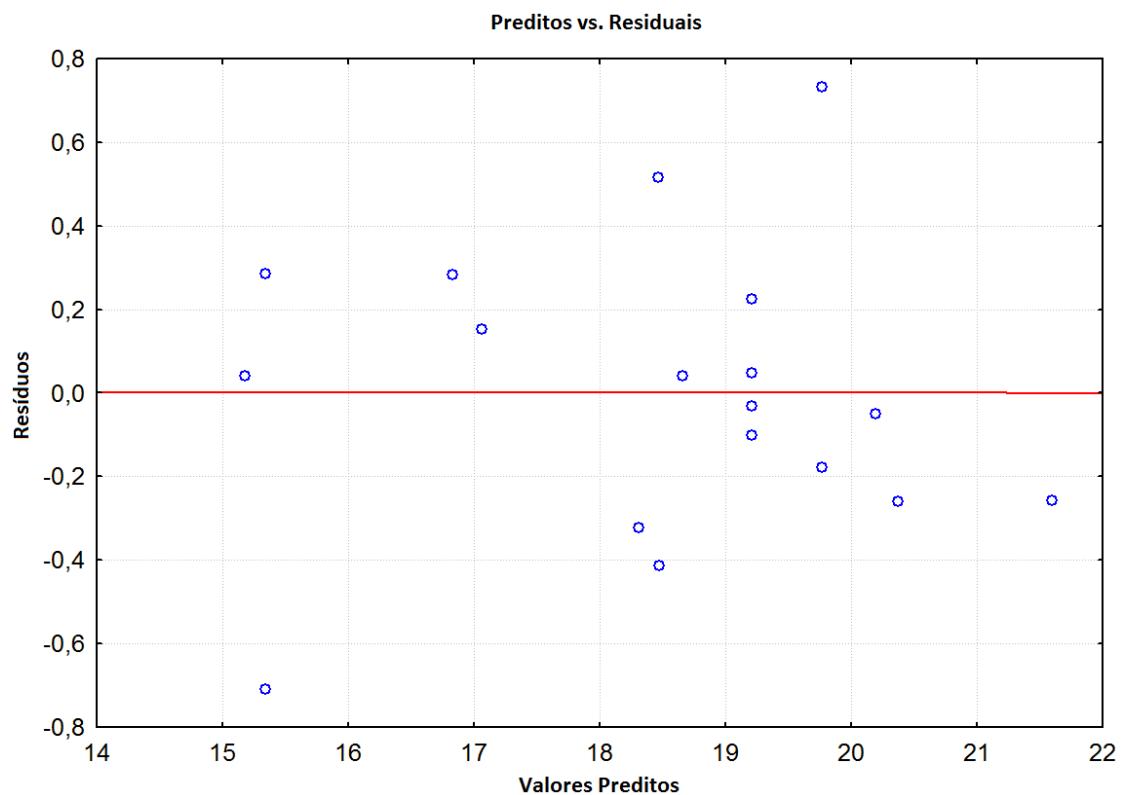
$$Y = B + B1 * X1 + B2 * X2 + B3 * X3 + B4 * X1^2 + B5 * X2^2 + B6 * X3^2 + B7 * X1 * X2 + B8 * X1 * X3 + B9 * X2 * X3 \quad (4.1)$$

Com posse do modelo apresentado na Equação 4.1, em conjunção com os dados gerados por regressão multipla, é possível a criação das superfícies de resposta. No caso da superfície de resposta que caracteriza a influência conjunta da concentração de óxidos de ferro (X1) e RA (X2) no teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, para o primeiro dia de cura, seu modelo é descrito na Equação 4.2, gerada através da Tabela 4.5 e considerando a diluição de ácido sulfúrico (X3) em seu ponto central.

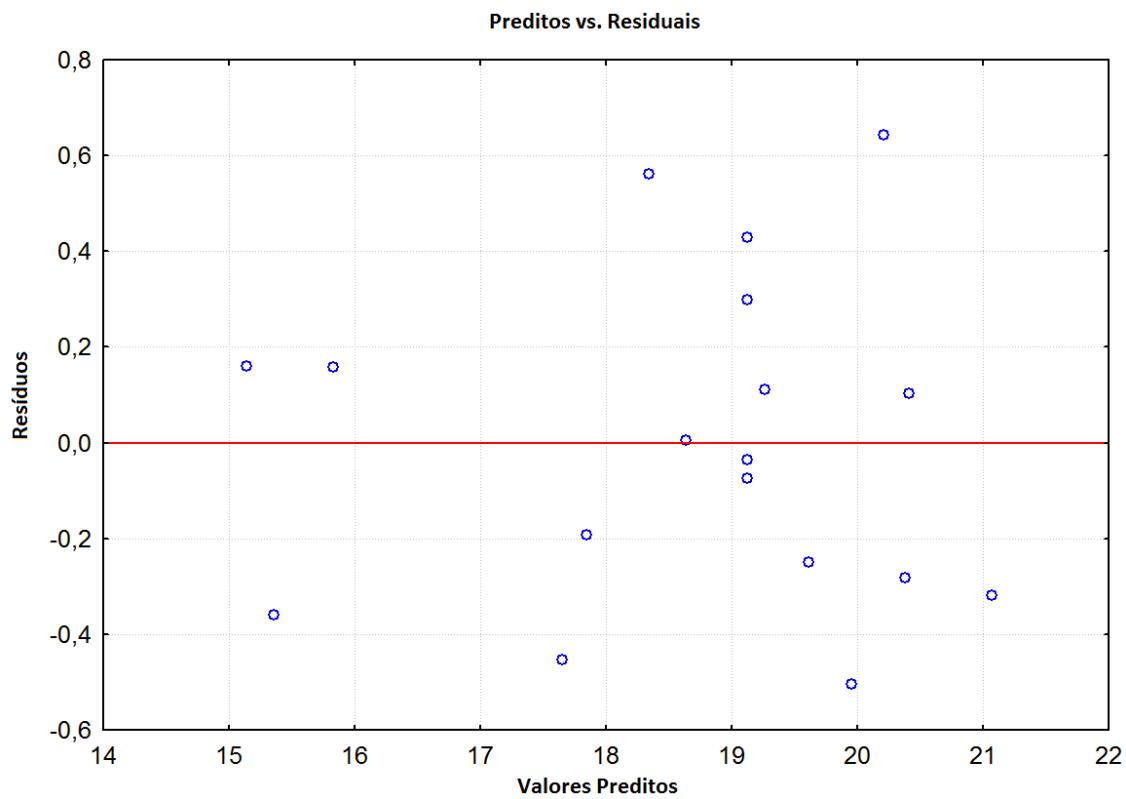
$$Y = 19,21 - 1,57 * X1 - 1,25 * X2 - 0,83 * X1^2 - 0,30 * X2^2 \quad (4.2)$$

Todos os pontos experimentais obtidos foram considerados na criação dos modelos, já que a correlação dos resíduos em relação aos valores preditos demonstrou que os pontos estão aleatoriamente distribuídos e dentro de margens de erro satisfatórias para ambos os dias de cura. Os diagramas de valores preditos em relação aos resíduos para as análises de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3.

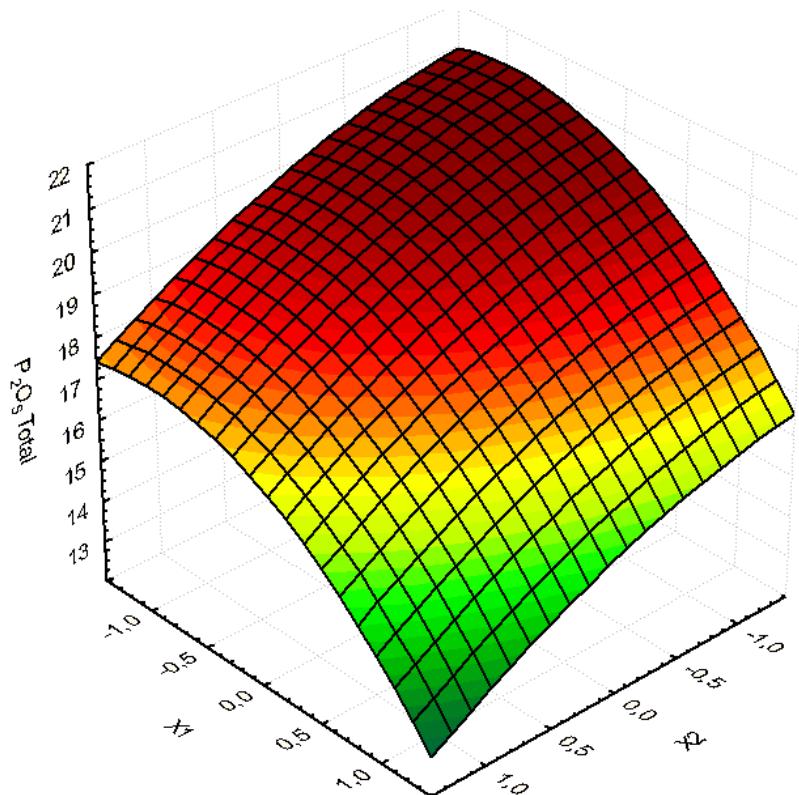
As superfícies de resposta criadas a partir da metodologia acima descrita são apresentadas das Figuras 4.4 a 4.9, representando a influência das variáveis em estudo para o primeiro e o sexto dia de cura.



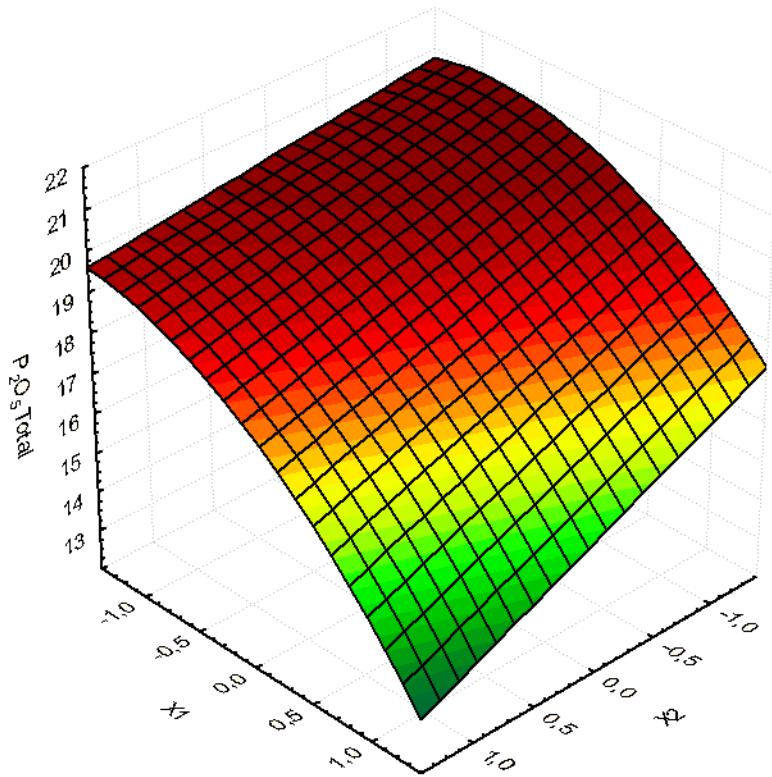
**Figura 4.2:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, primeiro dia de cura



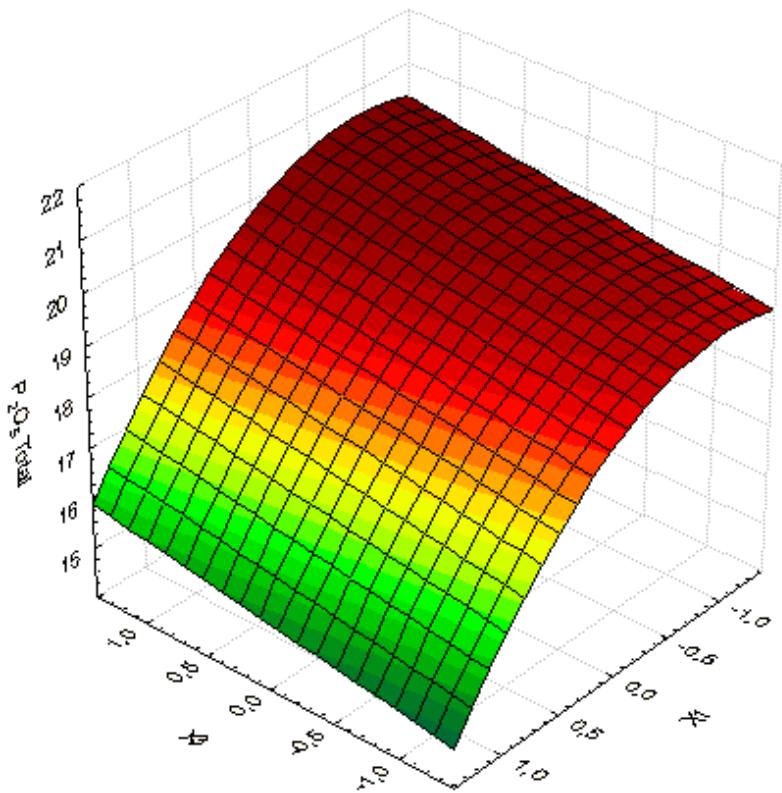
**Figura 4.3:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, sexto dia de cura



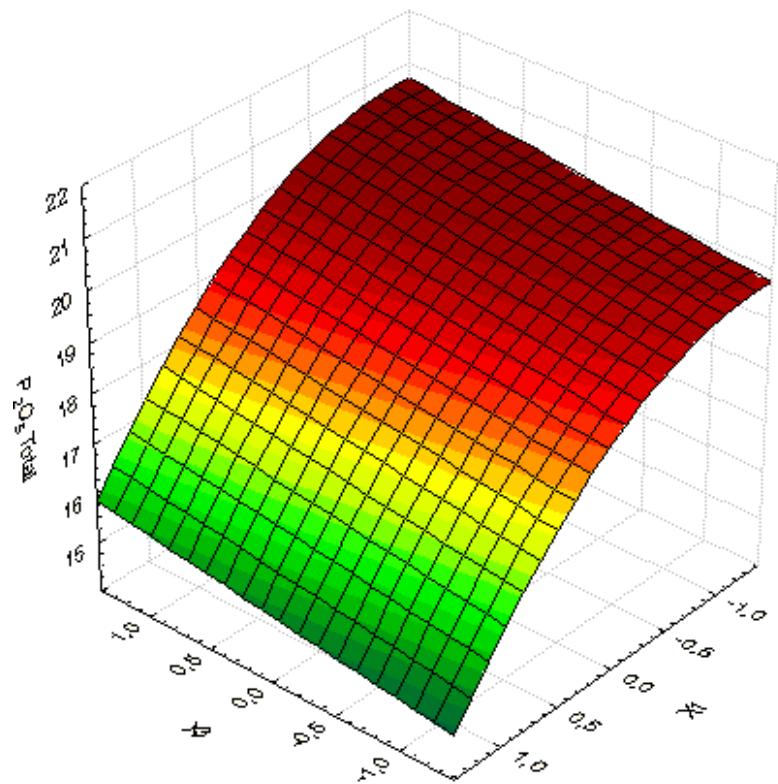
**Figura 4.4:** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total vs %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X1) vs RA (X2), primeiro dia de cura



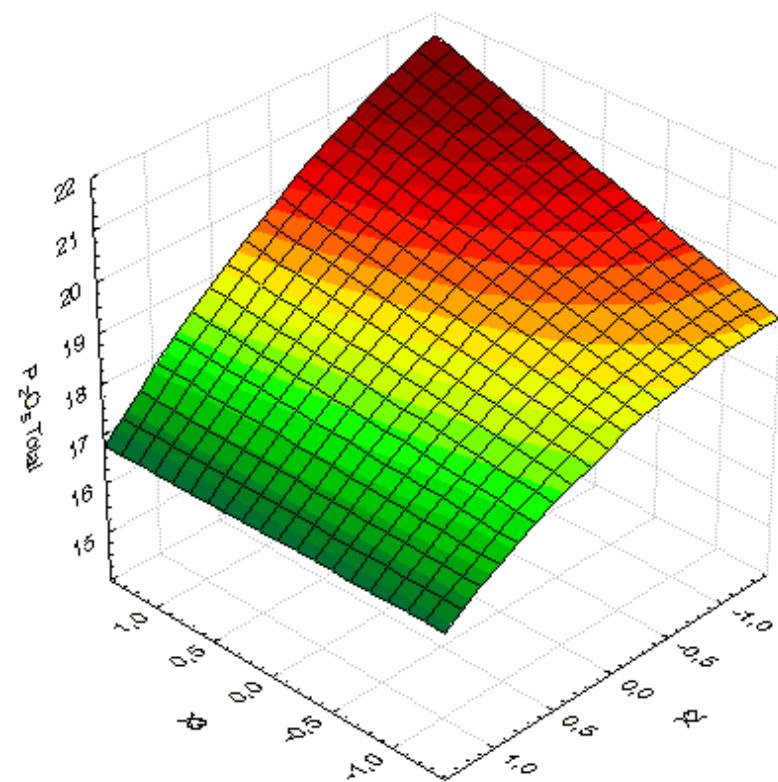
**Figura 4.5:** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total vs %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X1) vs RA (X2), sexto dia de cura



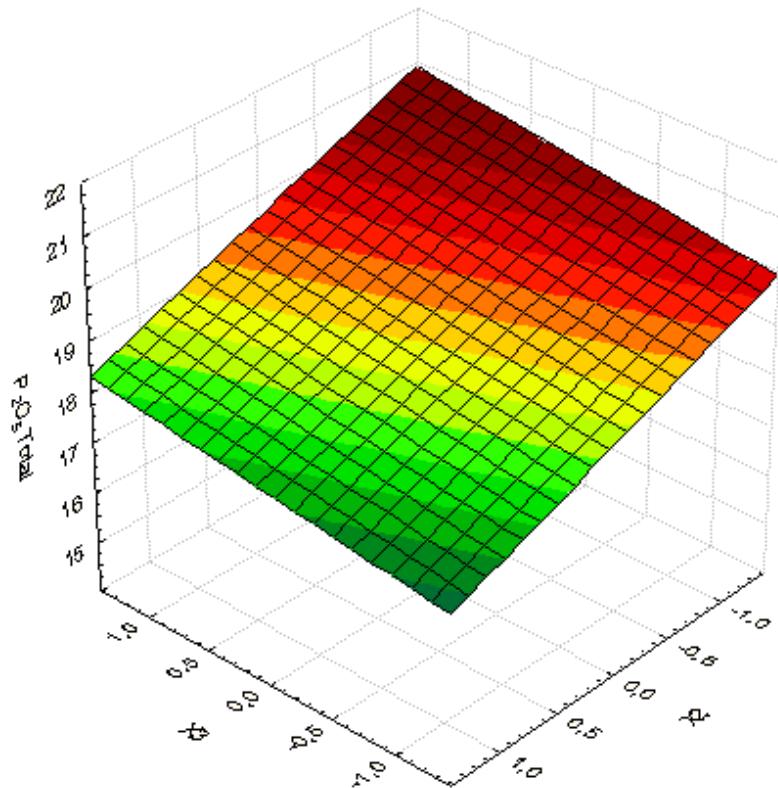
**Figura 4.6:** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total vs diluição do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (X3) vs %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X1), primeiro dia de cura



**Figura 4.7:**  $P_2O_5$  total vs diluição do  $H_2SO_4$  (X3) vs  $\%Fe_2O_3$  (X1), sexto dia de cura



**Figura 4.8:**  $P_2O_5$  total vs diluição do  $H_2SO_4$ (X3) vs RA(X2), primeiro dia de cura



**Figura 4.9:** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total vs diluição do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(X3) vs RA(X2), sexto dia de cura

Percebe-se, através da análise das superfícies apresentadas uma correlação direta entre o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total e as variáveis de estudo. Quanto maior o percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ácido sulfúrico e água no sistema no sistema, necessariamente menor será o percentual de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presente no meio reacional, indicando a necessidade de se considerar a diluição do fósforo presente no meio para se obter os mais altos teores, e não necessariamente as mais altas conversões.

Verifica-se no decorrer da cura o incremento dos teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total em diversas amostras, sobretudo nas que indicaram uma boa cinética de cura, evidenciando assim a concentração do meio pela evaporação de água e exaustão de SiF<sub>4</sub>. As amostras ricas em fosfatos de ferro apresentaram relativa constância em seus teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total. A constância desses teores ocorre parcialmente devido ao aspecto físico do produto final, cuja ausência de porosidade e grande rigidez estrutural impossibilitaram a movimentação efetiva da fase líquida do meio reacional, conforme evidenciado nas análises de acidez livre e água livre, reduzindo a ocorrência de volatilização de água e fluoretos.

#### 4.2.3 – Solubilidade em Citrato Neutro de Amônio

Os resultados obtidos nas análises de solubilidade de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em citrato neutro de amônio e suas respectivas conversões em relação aos teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total foram estatisticamente analisados por regressão múltipla, e seus resultados estão apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7.

**Tabela 4.6:** Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA

	1 dia de cura			6 dias de cura		
	R= 0,928	R <sup>2</sup> = 0,861		R= 0,986	R <sup>2</sup> = 0,971	
	β	B	Valor-p	β	B	Valor-p
Intersecção	-	15,44	0,0000	-	13,45	0,0000
X1	-0,6029	-0,72	0,0001	-0,6122	-1,44	0,0000
X2	0,6303	0,76	0,0000	0,4707	1,11	0,0000
X3	-	-	-	0,4979	1,44	0,0000
X1 <sup>2</sup>	-	-	-	0,3685	1,14	0,0002
X2 <sup>2</sup>	-0,2304	-0,34	0,0439	-	-	-
X3 <sup>2</sup>	-0,2179	-0,32	0,0548	-0,1589	-0,65	0,0275
X1*X2	-	-	-	-0,1037	-0,30	0,0971
X1*X3	-	-	-	-	-	-
X2*X3	-	-	-	-	-	-

**Tabela 4.7:** Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos – conversão em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA

	1 dia de cura			6 dias de cura		
	R= 0,976	R <sup>2</sup> = 0,968		R= 0,984	R <sup>2</sup> = 0,968	
	β	B	Valor-p	β	B	Valor-p
Intersecção	-	0,809	0,0000	-	0,689	0,0000
X1	0,4136	0,045	0,0000	-	-	-
X2	0,7994	0,088	0,0000	0,7545	0,102	0,0000
X3	-	-	-	0,3654	0,054	0,0001
X1 <sup>2</sup>	0,2951	0,038	0,0000	0,5741	0,098	0,0000
X2 <sup>2</sup>	-	-	-	0,1246	0,021	0,0577
X3 <sup>2</sup>	-0,0890	-0,012	0,0707	-0,3050	-0,058	0,0005
X1*X2	-	-	-	-	-	-
X1*X3	-	-	-	-	-	-
X2*X3	-	-	-	0,1080	0,02	0,0849

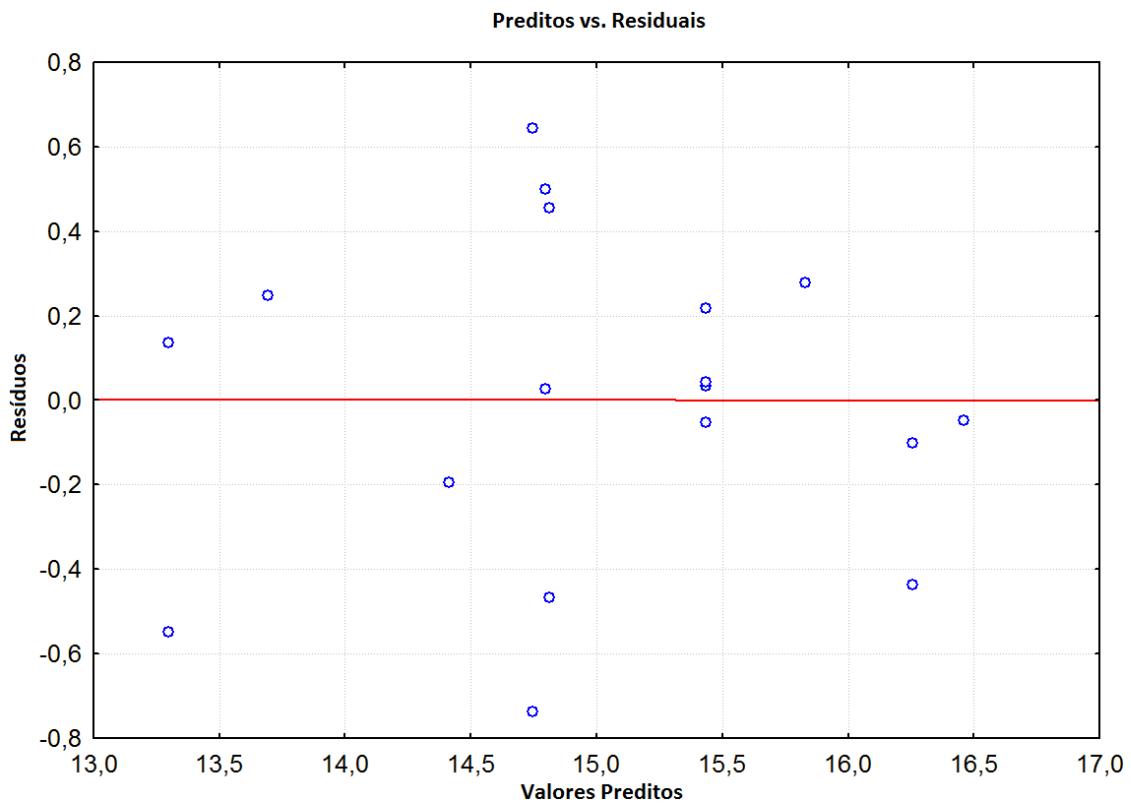
A análise da Tabela 4.6 indica que a variável que mais contribui para modificações nos teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio, no primeiro dia de cura para o intervalo experimental utilizado é a razão de acidulação, seguida do teor de ferro. Essa tendência se reverte no sexto dia de cura, indicando o efeito da retrogradação nas amostras em estudo. No entanto, percebe-se que todas as variáveis exerceram grande influência na cinética de cura da amostra. Os coeficientes de determinação foram satisfatórios para ambas as análises, sobretudo no sexto dia, possivelmente devido à melhor homogeneização do meio reacional devido ao deslocamento da fase líquida.

A Tabela 4.7 demonstra que os coeficientes de determinação foram satisfatórios para os dois dias de cura, e que a conversão é impactada por todas as variáveis presentes no meio.

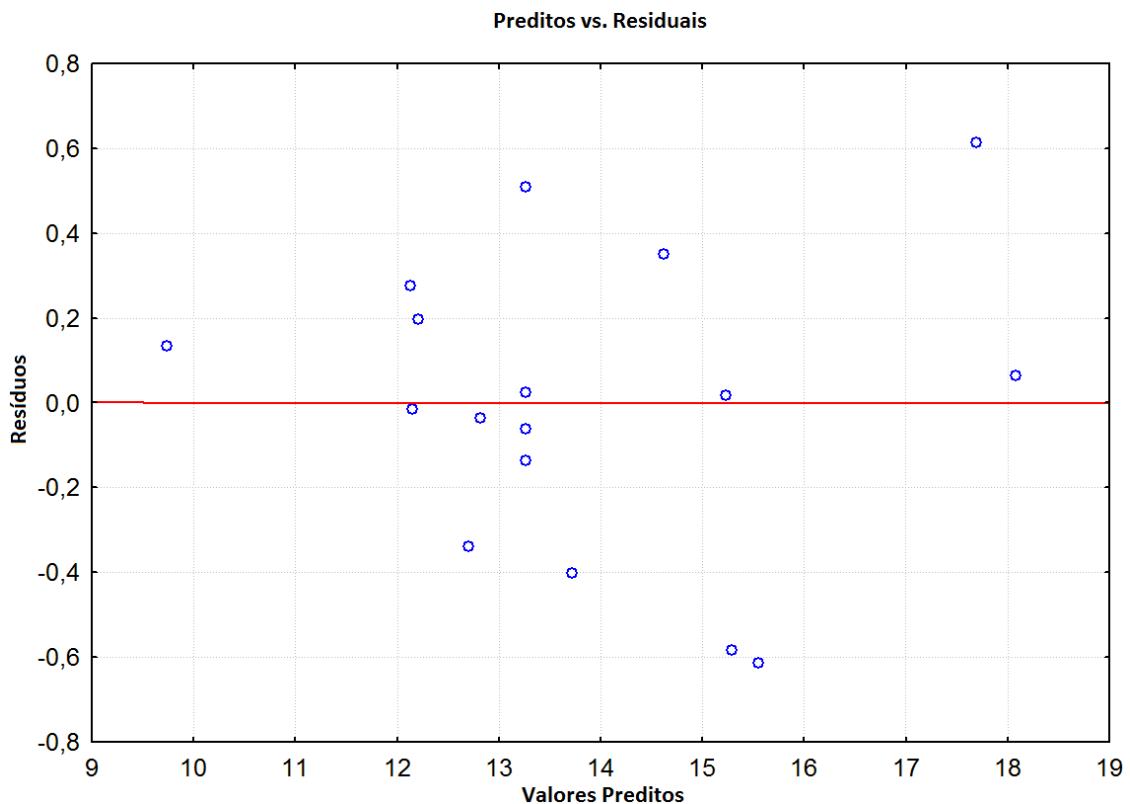
Percebe-se que, embora a concentração do ácido sulfúrico utilizado exerce influência inicial na reação, sua grande contribuição se dá no decorrer da cura, onde a mesma exerce grande influência na resposta no sexto dia de cura quando comparada com o primeiro dia. Esse fato ocorre tanto na análise realizada para os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio quanto para a conversão do mesmo, indicando a influência da fase líquida disponível no meio.

Os resíduos em relação aos valores preditos estão aleatoriamente distribuídos e dentro de margens de erro satisfatórias para os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio no primeiro dia de cura. No entanto, foi necessária a remoção do ponto experimental 6 da análise de um dia de cura para a conversão, do ponto experimental 13 das análises de 6 dias de cura. Essa remoção foi executada para adequar a distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, possibilitando assim um melhor ajuste no modelo gerado nas regressões múltiplas e um melhor mapeamento de todas as variáveis em estudo. Os diagramas de valores preditos em relação aos resíduos são apresentados das Figuras 4.10 a 4.13.

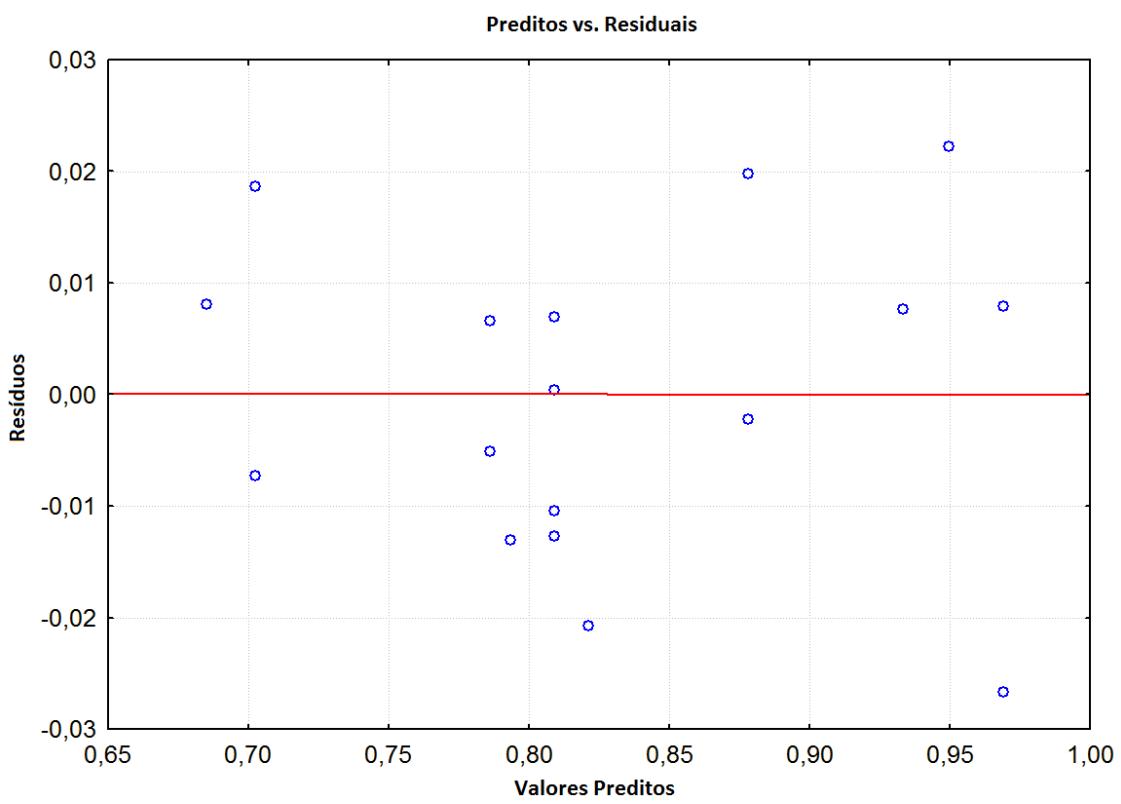
As superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio, assim como seu índice de conversão, foram criadas a partir dos dados apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7. As superfícies que representam a influência conjunta do teor de óxidos de ferro e da razão de acidulação são apresentadas das Figuras 4.14 a 4.17, representando a influência das variáveis em análise para o primeiro e o sexto dia de cura.



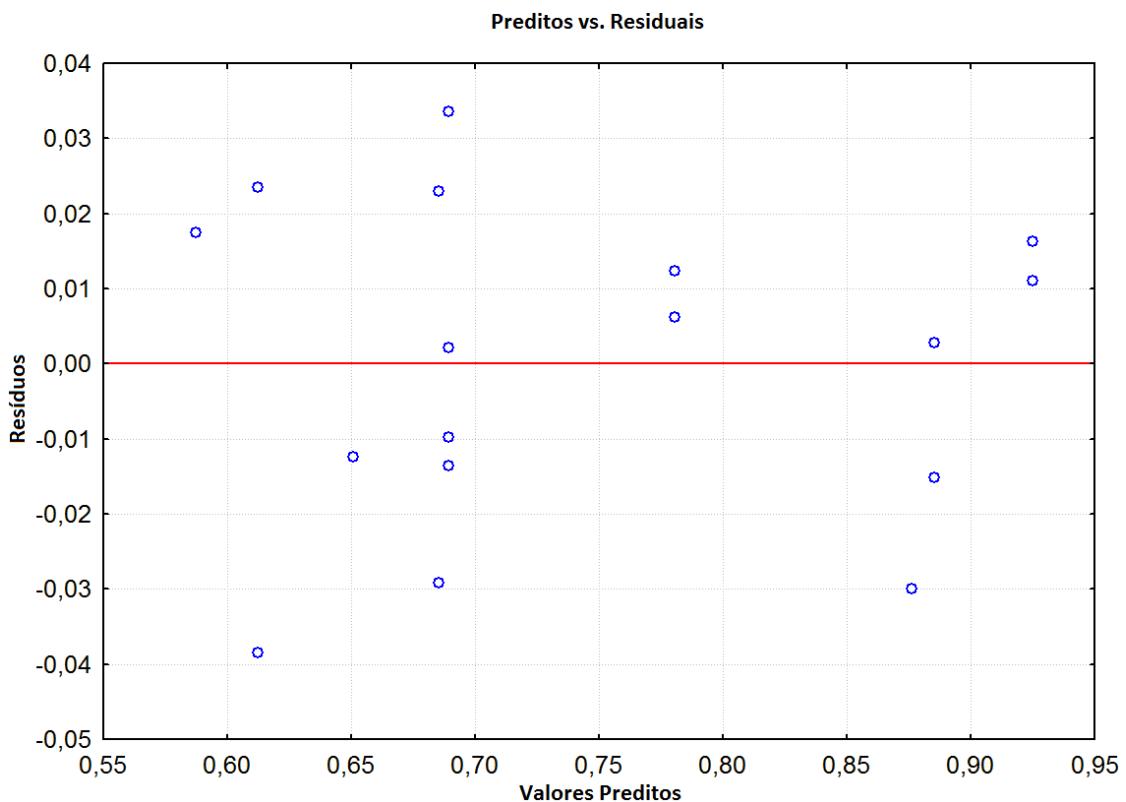
**Figura 4.10:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos,  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em CNA, primeiro dia de cura



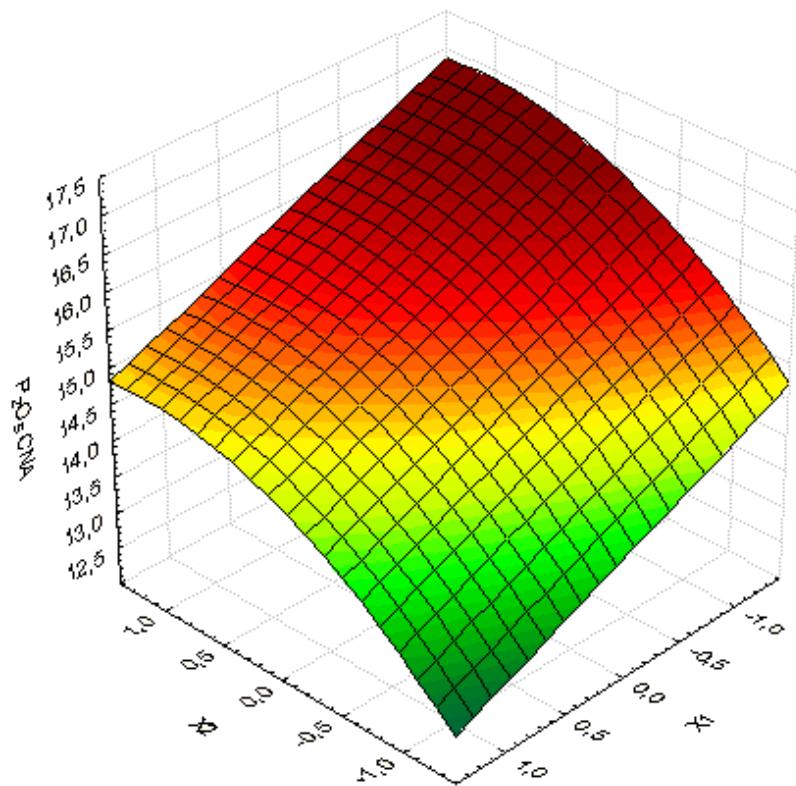
**Figura 4.11:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos,  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em CNA, sexto dia de cura



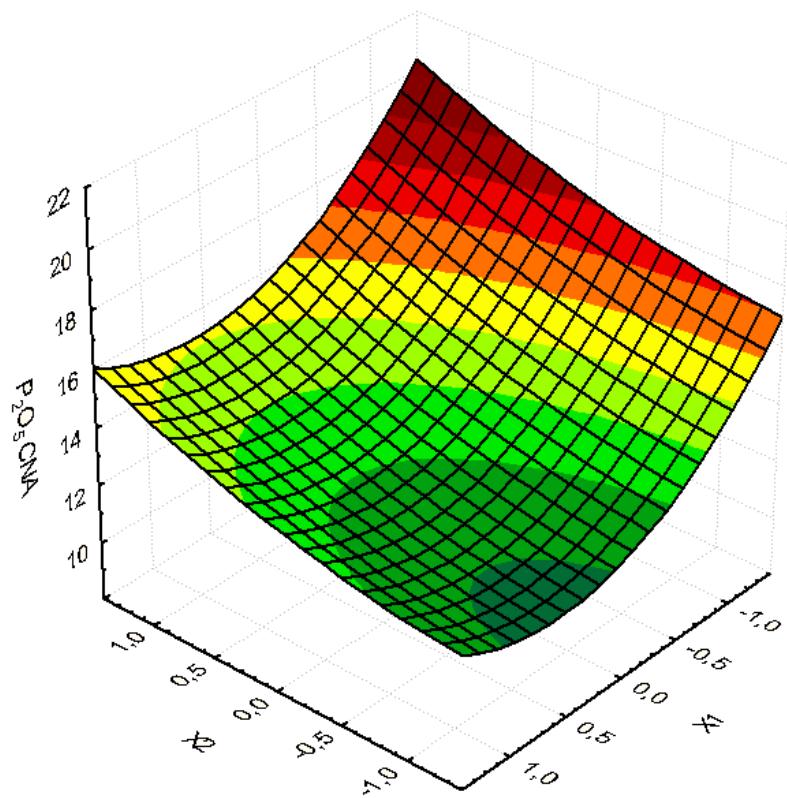
**Figura 4.12:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, conversão em  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em CNA, primeiro dia de cura



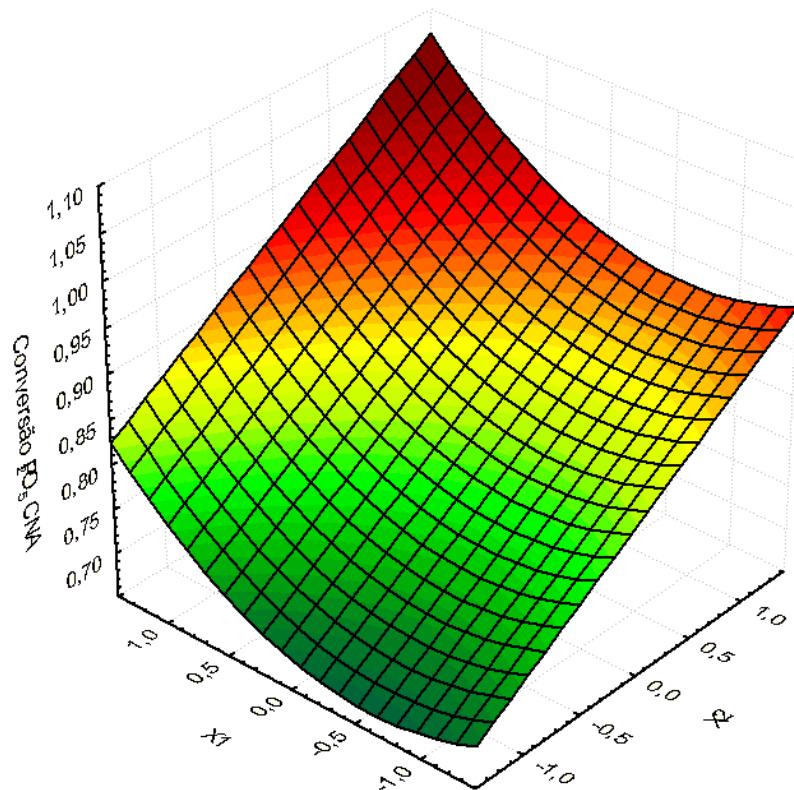
**Figura 4.13:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, conversão em  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em CNA, sexto dia de cura



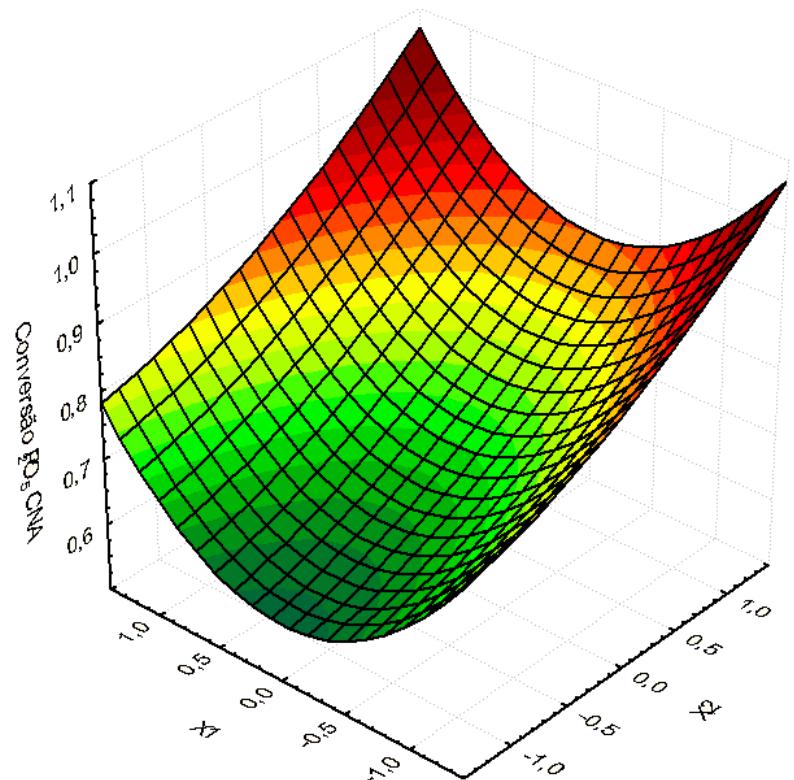
**Figura 4.14:**  $P_2O_5$  CNA vs RA(X2) vs  $\%Fe_2O_3$ (X1), primeiro dia de cura



**Figura 4.15:**  $P_2O_5$  CNA vs RA(X2) vs  $\%Fe_2O_3$ (X1), sexto dia de cura



**Figura 4.16:** Conversão em CNA vs %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), primeiro dia de cura



**Figura 4.17:** Conversão em CNA vs %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), sexto dia de cura

Devido aos diferentes teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das amostras minerais utilizadas nesse trabalho, já que a remoção dos óxidos de ferro das amostras necessariamente eleva os teores de fósforo do meio, os dados dos teores solúveis em citrato neutro de amônio devem necessariamente ser apresentados e analisados em conjunção com a conversão em CNA.

A análise das Figuras 4.14 a 4.17 demonstra clara influência da RA e dos teores de ferro na quantidade de fosfatos solúveis em CNA presentes na amostra. Percebe-se que, para as amostras em estudo, maiores RAs resultam em maiores teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio e em sua conversão, independentemente da diluição gerada no meio pela adição de mais ácido sulfúrico. Esse comportamento mudaria de perfil caso a RA fosse elevada ao ponto de o teor de enxofre agisse como um diluente para o fósforo, o que resultaria em elevadas conversões com baixos teores.

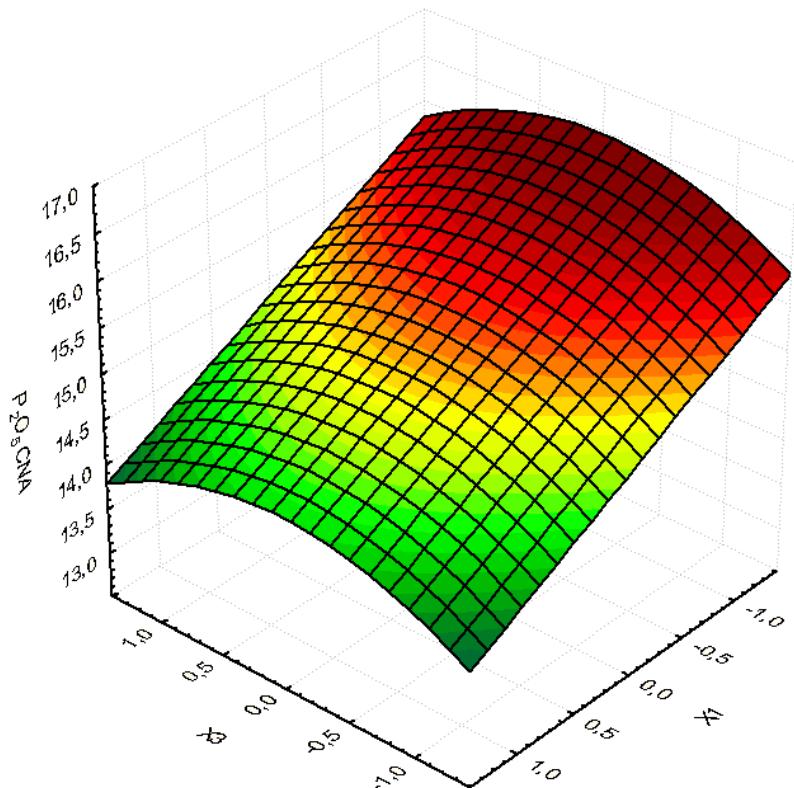
As Figuras 4.14 e 4.15 indicam que os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA se elevaram no decorrer dos seis dias de cura, demonstrando os efeitos da fase lenta da reação para incremento do teor através do ataque do ácido fosfórico residual à apatita ainda não reagida. Percebe-se, no entanto, uma mudança no perfil da superfície no decorrer da cura, ocasionada matematicamente pelo termo quadrático do teor de óxidos de ferro. Essa modificação se deve à insolubilização parcial dos fosfatos de ferro, conforme apresentado no Capítulo 2. Tal fato evidencia a reação da fase líquida, inicialmente solúvel em CNA no primeiro dia, com os óxidos de ferro ainda não reagidos.

As reações com teores de ferro mais elevados claramente apresentaram um maior consumo de ácido sulfúrico, devido à formação de sulfatos de ferro, possibilitando a verificação de que maiores dosagens de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são benéficas para a solubilização do SSP. Verifica-se que a elevação da RA gerou a elevação da solubilidade em CNA nessas amostras, demonstrando de fato a solubilidade parcial em CNA dos fosfatos ferrosos, e que a formação de sulfatos ferrosos na reação inicial reduzem a incidência de retrogradação no meio, já que menos ferro estará disponível para reagir com a fase líquida no decorrer da cura.

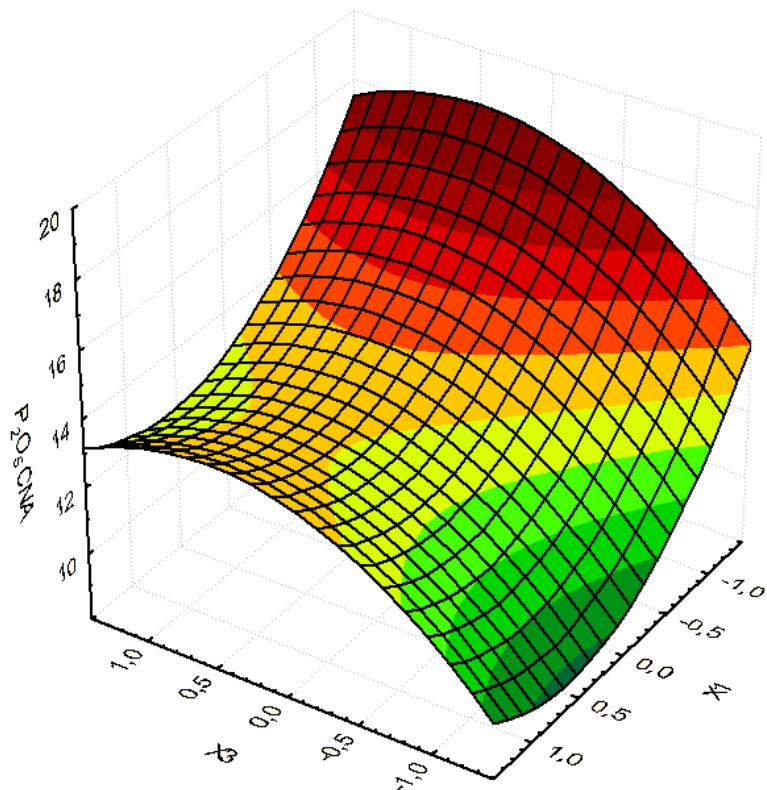
Percebe-se que o ponto mínimo em teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA não é o ponto máximo de concentração de óxidos de ferro. Verifica-se teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúveis em CNA muito semelhantes em amostras com 8 e 14% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição, demonstrando que em casos industriais onde o minério concentrado utilizado tenha concentrações na faixa de 8%, é possível viabilizar a utilização de minérios com teores na faixa de 14% sem grandes diferenças em teor solúvel em CNA, para produtos que não possuam garantia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água. Esse fato se deve às elevadas conversões em CNA verificadas nos pontos com elevados teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme apresentado nas Figuras 4.16 e 4.17.

A conversão se demonstrou elevada nos casos de maiores RA, para quaisquer concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Percebe-se grande incremento de conversão entre o primeiro e o sexto dia de cura nas amostras com baixos teores de ferro, sobretudo nas amostras com baixa RA, onde a conversão imediata é baixa devido à baixa quantidade de ácido sulfúrico utilizada na fase rápida da reação. Para concentrações entre os pontos -0,5 e +0,5 percebeu-se queda da conversão no decorrer da cura, indicando a formação parcial de fosfatos insolúveis. No entanto, percebe-se que para altas concentrações de ferro, a conversão se mostrou elevada, sobretudo nos casos de elevadas RAs, devido aos menores teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  associados à reação do excesso de ácido sulfúrico com os óxidos de ferro. Em concentrações baixas de óxidos de ferro, as conversões ficaram elevadas, em conjunção com os teores, devido à ausência de contaminantes no sistema.

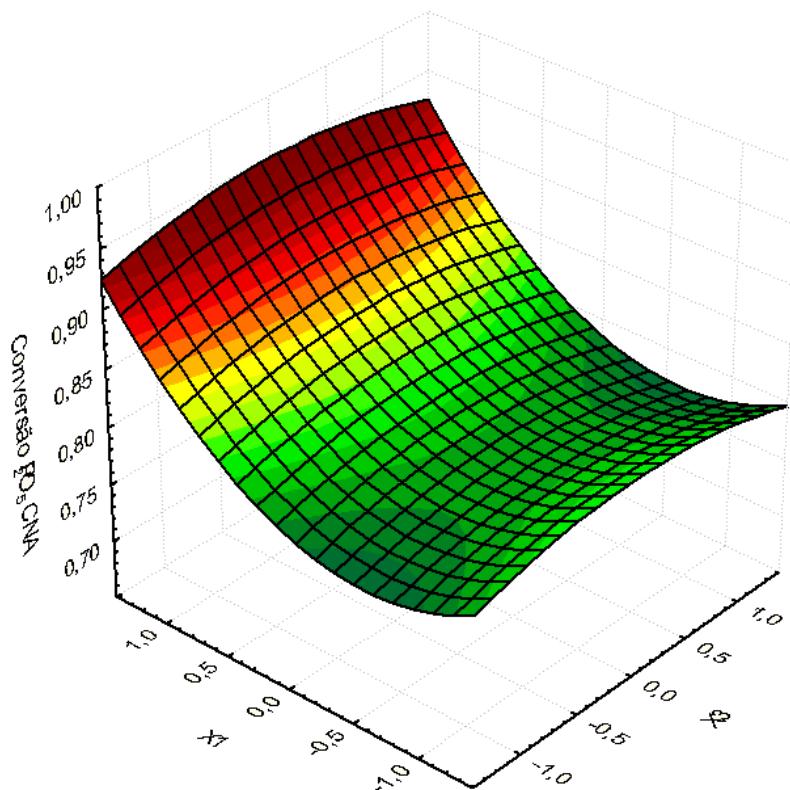
As superfícies de respostas que caracterizam as frações de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúveis em CNA e a conversão do sistema nos primeiros e sextos dias de cura, em relação à diluição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e à concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , são apresentadas das Figuras 4.18 a 4.21.



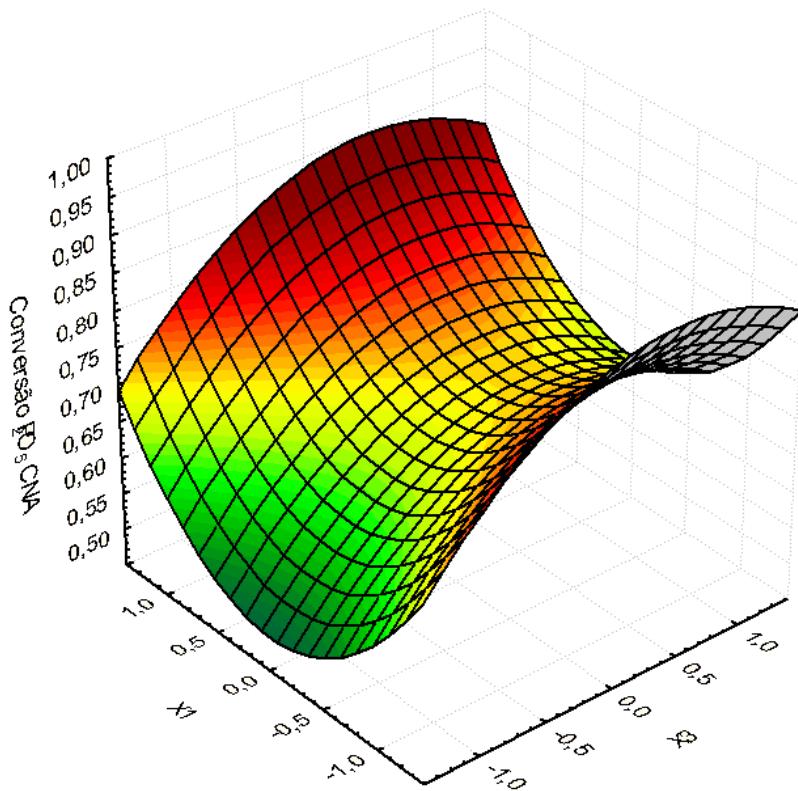
**Figura 4.18:**  $\text{P}_2\text{O}_5$  CNA vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $X_3$ ) vs % $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $X_1$ ), primeiro dia de cura



**Figura 4.19:**  $P_2O_5$  CNA vs diluição do  $H_2SO_4$  ( $X_3$ ) vs  $\%Fe_2O_3$  ( $X_1$ ), sexto dia de cura



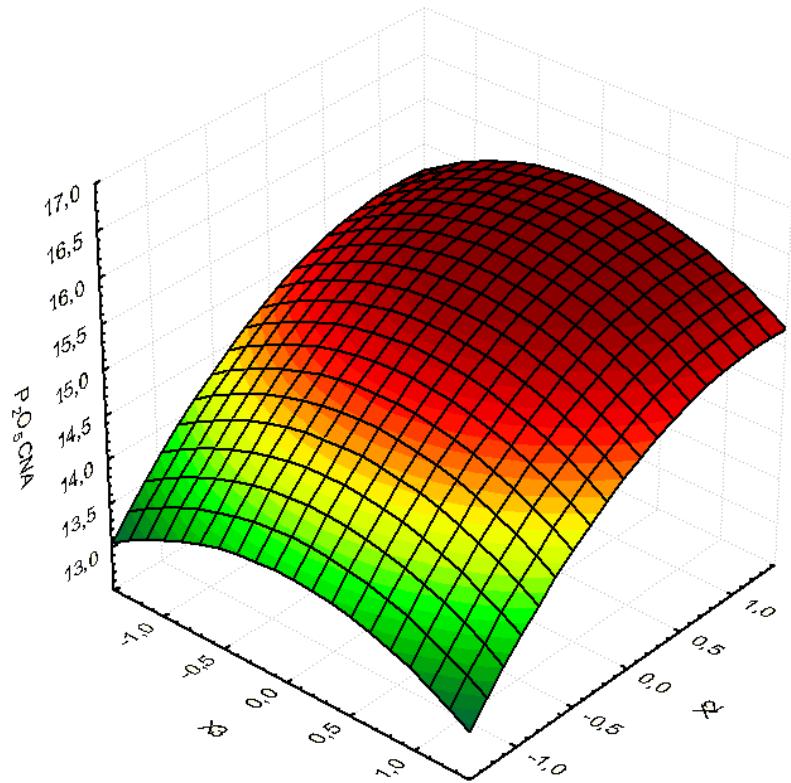
**Figura 4.20:** Conversão em CNA vs  $\%Fe_2O_3$  ( $X_1$ ) vs diluição do  $H_2SO_4$  ( $X_3$ ), primeiro dia de cura



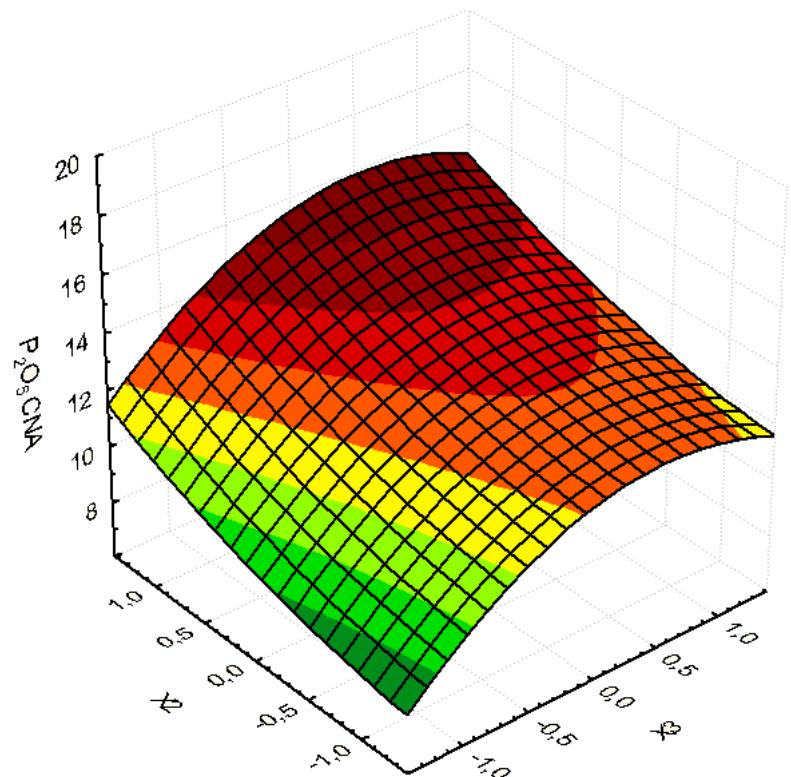
**Figura 4.21:** Conversão em CNA vs % $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (X1) vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (X3), sexto dia de cura

Verifica-se novamente efeito claro dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nos teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em CNA. Para o primeiro dia de cura, percebe-se claramente que diluições de ácido sulfúrico na faixa de 60% otimizaram tanto os teores quanto a conversão, para todos os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , conforme usualmente utilizado na indústria de fertilizantes para processos de repolpagem. No entanto, com o decorrer da cura do produto, houve ligeiro deslocamento dessa correlação, indicando que menores diluições do ácido sulfúrico possibilitaram um aumento de teor em CNA e de sua conversão. Para o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em CNA e sua conversão no sistema, o ponto ótimo ficou na faixa de 61,5 a 62%, que otimizou o teor final e as conversões para todas as concentrações de óxidos de ferro, para uma RA constante.

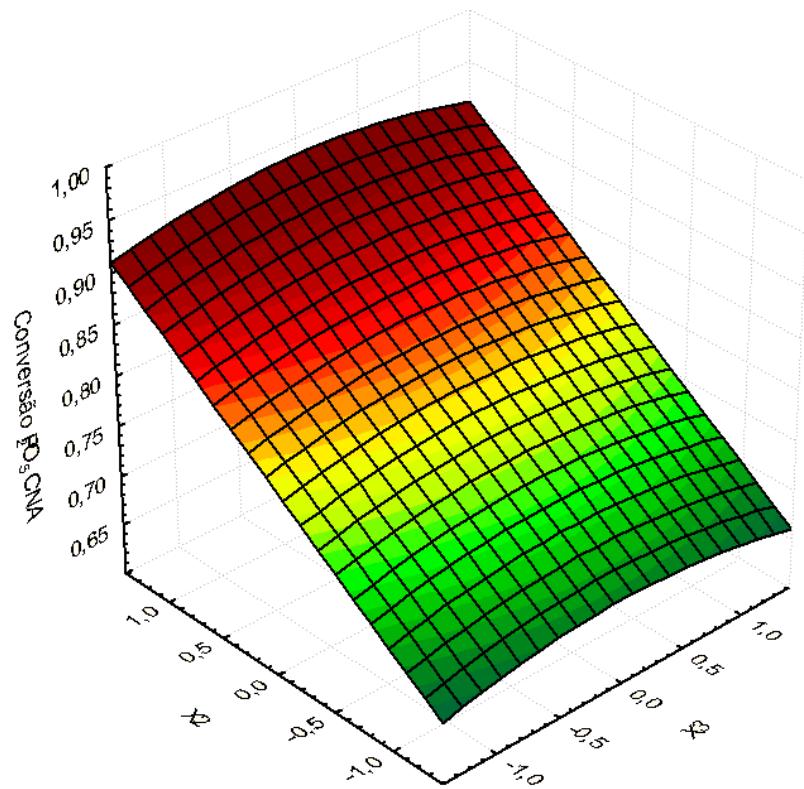
As superfícies de resposta, assim como os modelos que caracterizam as frações de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúveis em CNA e a conversão do sistema nos primeiros e sextos dias de cura, em relação à diluição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e a RA, são apresentadas das Figuras 4.22 a 4.25.



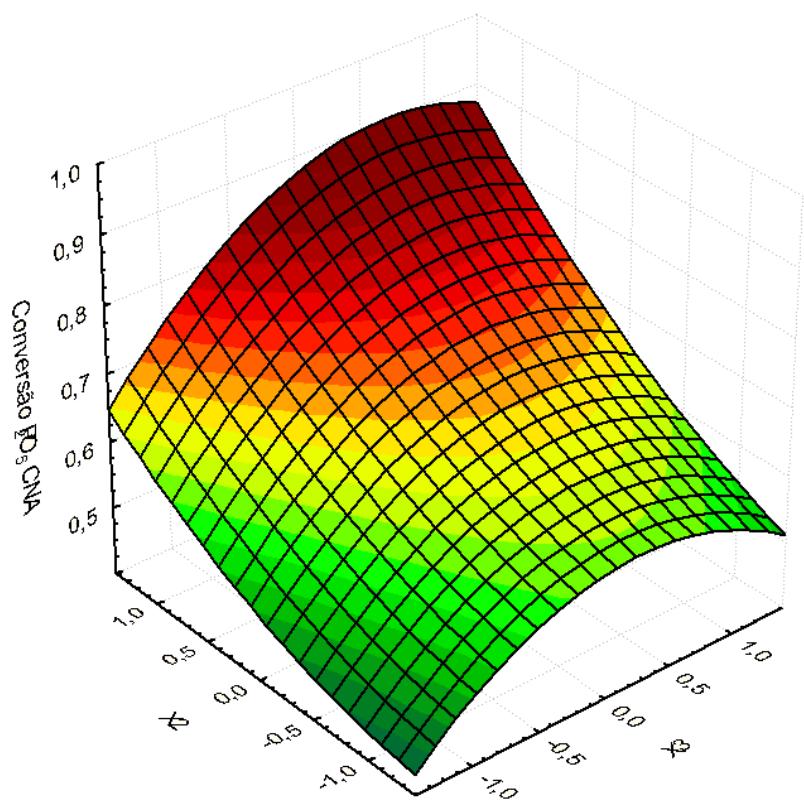
**Figura 4.22:**  $P_2O_5$  CNA vs diluição do  $H_2SO_4$  (X3) vs RA (X2), primeiro dia de cura



**Figura 4.23:**  $P_2O_5$  CNA vs diluição do  $H_2SO_4$  (X3) vs RA (X2), sexto dia de cura



**Figura 4.24:** Conversão em CNA vs RA (X2) vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (X3), primeiro dia de cura



**Figura 4.25:** Conversão em CNA vs RA (X2) vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (X3), sexto dia de cura

Percebe-se, na correlação entre a diluição do ácido sulfúrico e a RA o mesmo perfil visualizado na comparação entre a diluição do ácido sulfúrico e concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que demonstra otimização do teor e conversão em diluições na faixa de 60%, para o primeiro dia de cura. Após 6 dias de cura, foi verificada otimização do teor e da conversão para diluições de ácido sulfúrico em valores próximos a 61,5%, com resultados maiores conforme incrementos na RA, conforme visualizado nas correlações entre X1 e X2.

#### **4.2.4 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Solúvel em Água**

Os resultados obtidos nas análises de solubilidade de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em água e suas respectivas conversões em relação aos teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total foram estatisticamente analisados por regressão múltipla, e seus resultados estão apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9.

Verifica-se, através da análise das mesmas, que o teor de óxidos de ferro é a variável que exerce maior influência na solubilidade em água e em sua conversão, sendo responsável por grande decréscimo nas mesmas, enquanto a RA gera visível incremento no teor e conversão. No entanto, verifica-se que a diluição de ácido sulfúrico no sistema não exerce nenhum efeito nos teores e na conversão no primeiro dia de cura, tendo pequeno efeito no decorrer da cura do produto devido à sua influência do deslocamento da fase líquida.

**Tabela 4.8:** Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água

	1 dia de cura			6 dias de cura		
	R= 0,991	R <sup>2</sup> = 0,982		R= 0,992	R <sup>2</sup> = 0,983	
	β	B	Valor-p	β	B	Valor-p
Intersecção		10,34	0,0000		8,99	0,0000
X1	-0,9642	-3,43	0,0000	-0,8945	-3,41	0,0000
X2	0,3766	1,34	0,0000	0,4180	1,60	0,0000
X3						
X1 <sup>2</sup>	-0,1542	-0,65	0,0015	0,1037	0,47	0,0147
X2 <sup>2</sup>						
X3 <sup>2</sup>						
X1*X2	0,1182	0,53	0,0095			
X1*X3				-0,1361	0,18	0,0031
X2*X3						

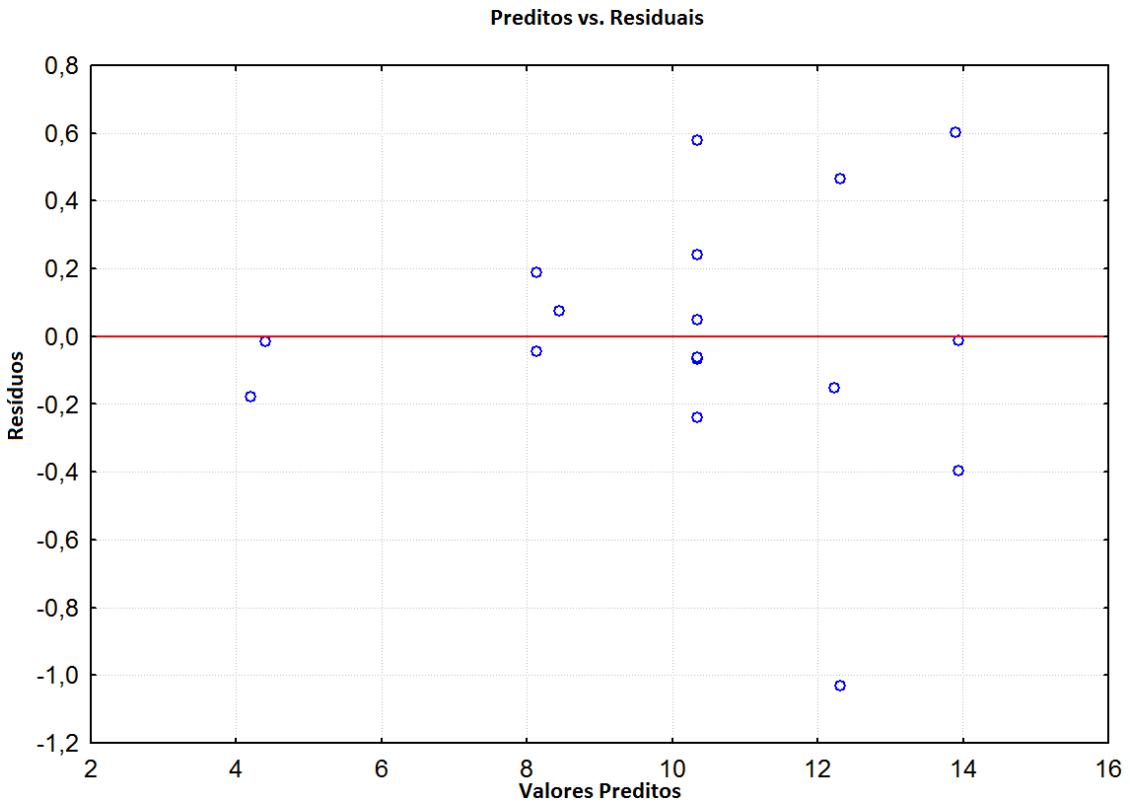
**Tabela 4.9:** Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos – conversão em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água

	1 dia de cura			6 dias de cura		
	R= 0,993	R <sup>2</sup> = 0,985		R= 0,996	R <sup>2</sup> = 0,992	
	β	B	Valor-p	β	B	Valor-p
Intersecção		0,550	0,0000		0,472	0,0000
X1	-0,8376	-0,147	0,0000	-0,6456	-0,117	0,0000
X2	0,6469	0,114	0,0000	0,6151	0,101	0,0000
X3				-0,1022	-0,017	0,0035
X1 <sup>2</sup>	-0,1275	-0,026	0,0035	0,2137	0,049	0,0000
X2 <sup>2</sup>						
X3 <sup>2</sup>						
X1*X2	0,1331	0,029	0,0029			
X1*X3				-0,2519	-0,051	0,0000
X2*X3				0,0855	0,017	0,0098

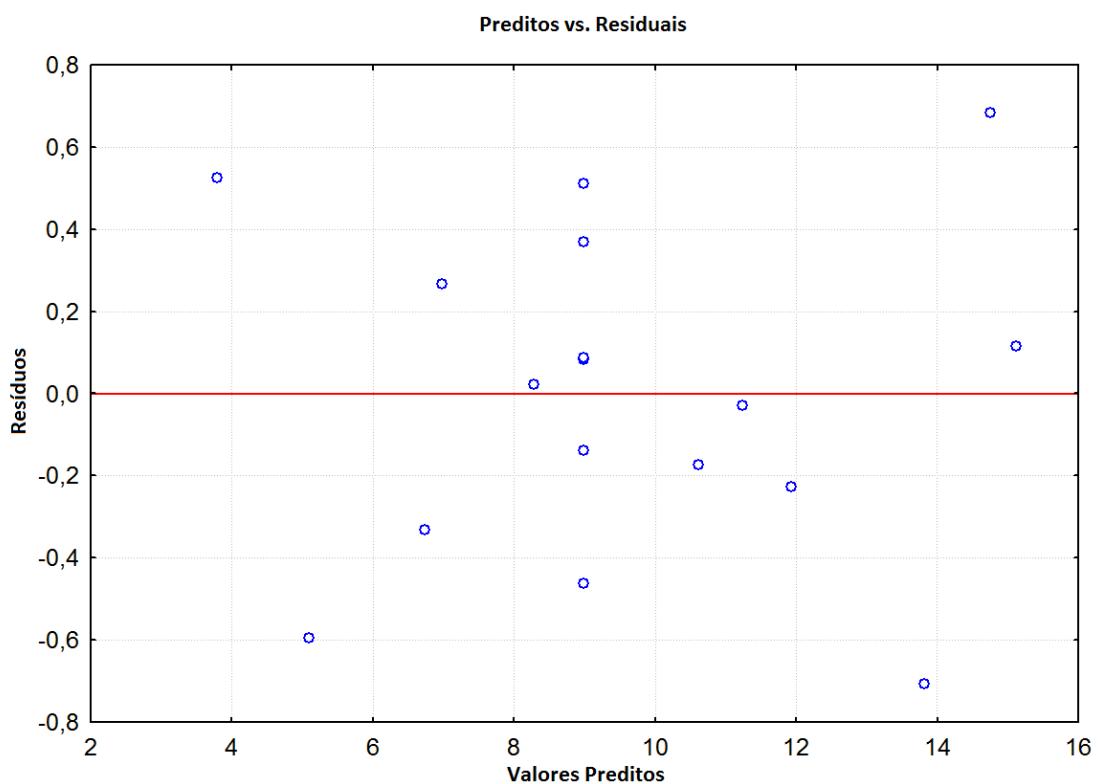
Foi necessária a remoção do ponto experimental 2 das análises de teor para ambos os dias de cura e da análise de conversão do primeiro dia de cura, e do ponto experimental 10 para a análise de conversão no sexto dia de cura. Essa remoção foi executada para adequar a distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, possibilitando assim um melhor ajuste no modelo gerado nas regressões múltiplas e um melhor mapeamento de todas as variáveis em estudo e gerando coeficientes de determinação superiores a 0,98 em todos os casos.

Os resíduos em relação aos valores preditos estão aleatoriamente distribuídos e dentro de margens de erro satisfatórias para os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água, e seus diagramas são apresentados das Figuras 4.26 a 4.29.

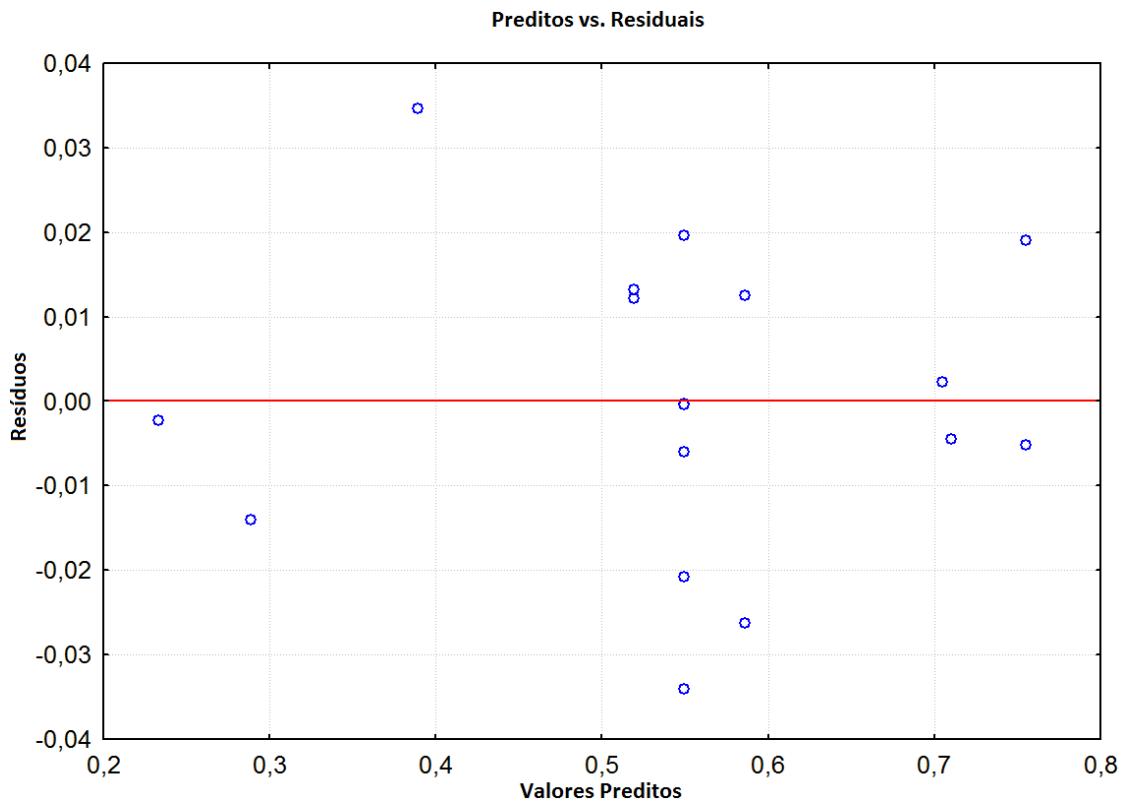
As superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água, assim como seu índice de conversão, foram criadas a partir dos dados apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9. As superfícies que representam a influência conjunta do teor de óxidos de ferro e da razão de acidulação para o primeiro e sexto dia de cura são apresentadas das Figuras 4.30 a 4.33.



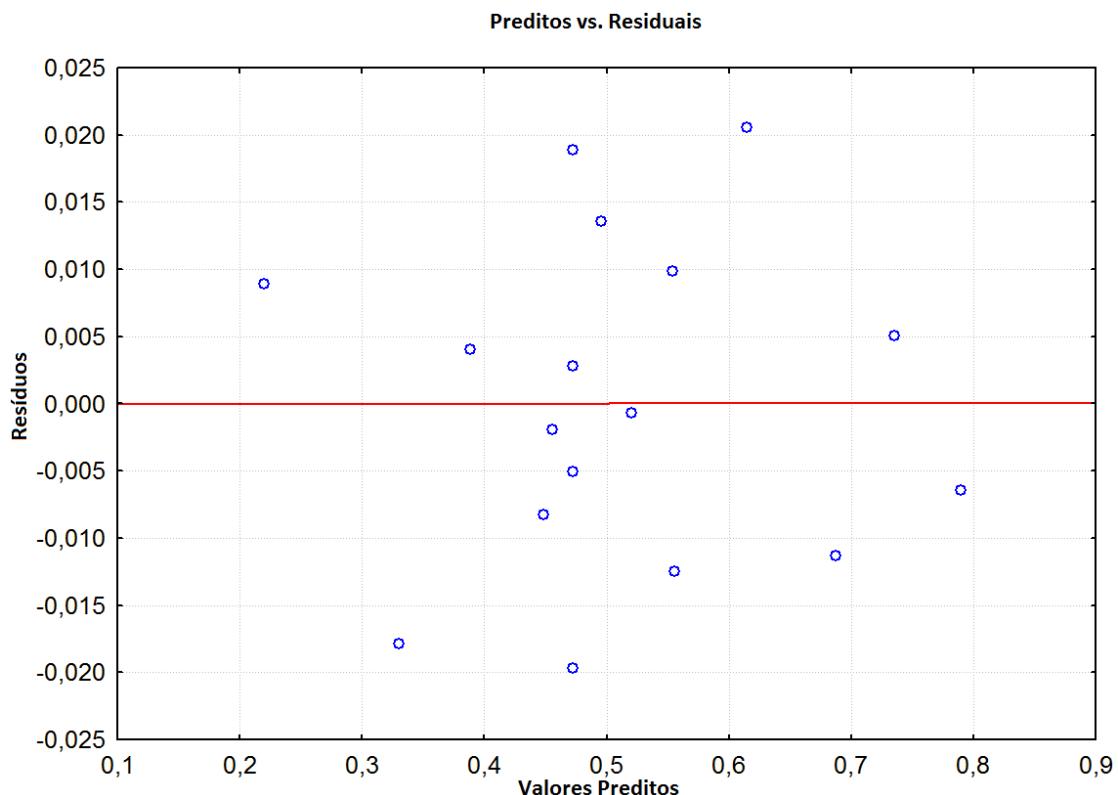
**Figura 4.26:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos,  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em água, primeiro dia de cura



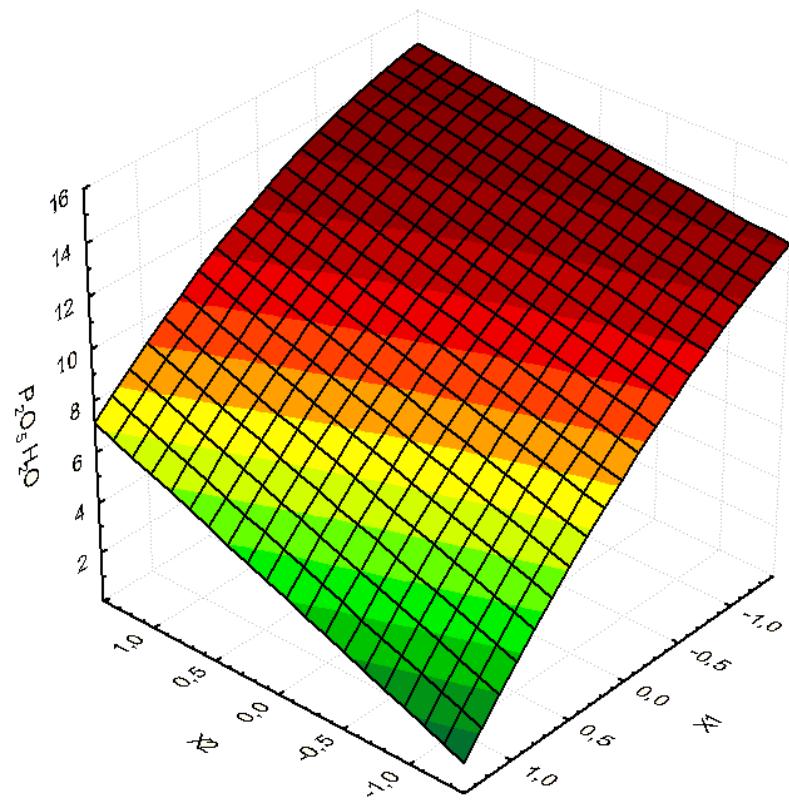
**Figura 4.27:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos,  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em água, sexto dia de cura



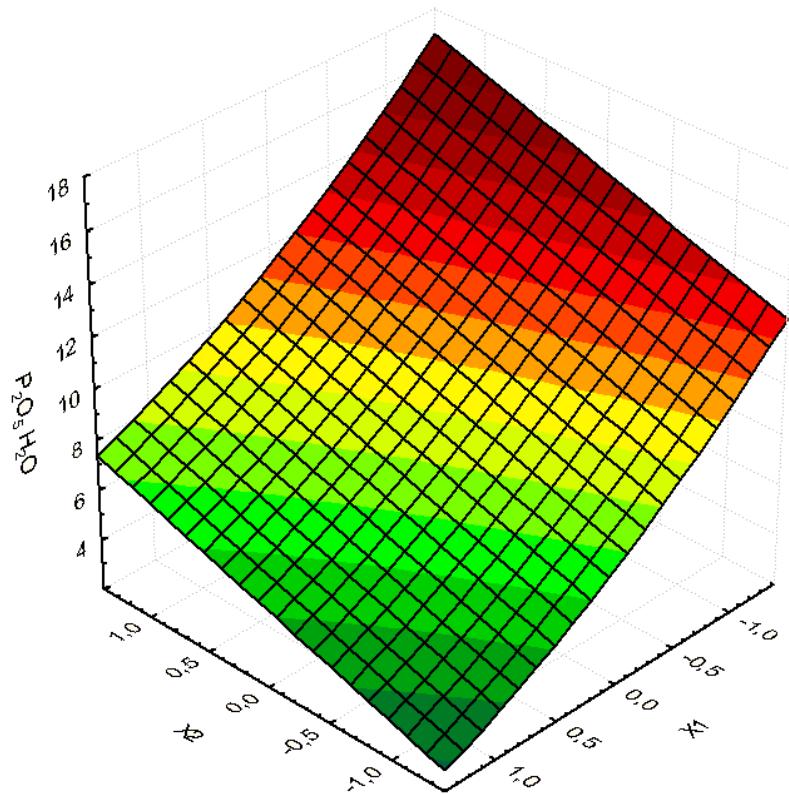
**Figura 4.28:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, conversão em  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em água, primeiro dia de cura



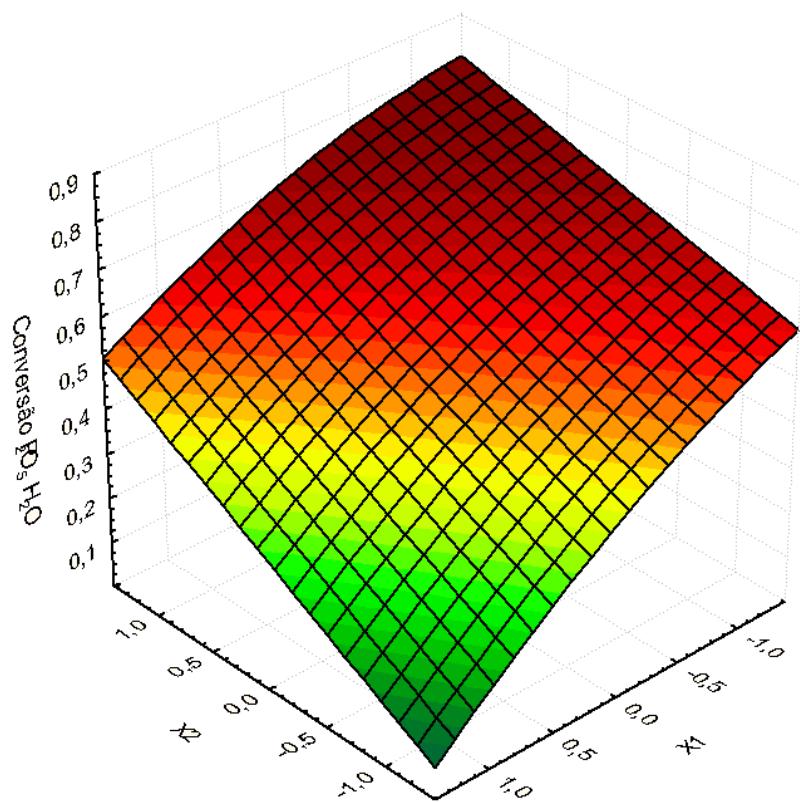
**Figura 4.29:** Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, conversão em  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em água, sexto dia de cura



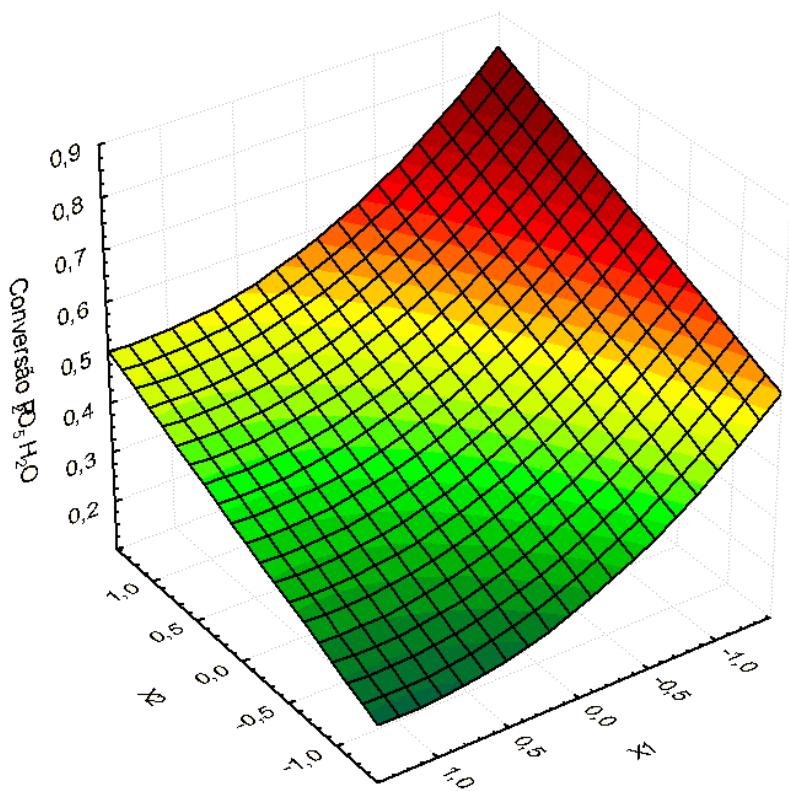
**Figura 4.30:**  $P_2O_5$  solúvel em água vs RA(X2) vs % $Fe_2O_3$ (X1), primeiro dia de cura



**Figura 4.31:**  $P_2O_5$  solúvel em água vs RA(X2) vs % $Fe_2O_3$ (X1), sexto dia de cura



**Figura 4.32:** Conversão em água vs %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), primeiro dia de cura



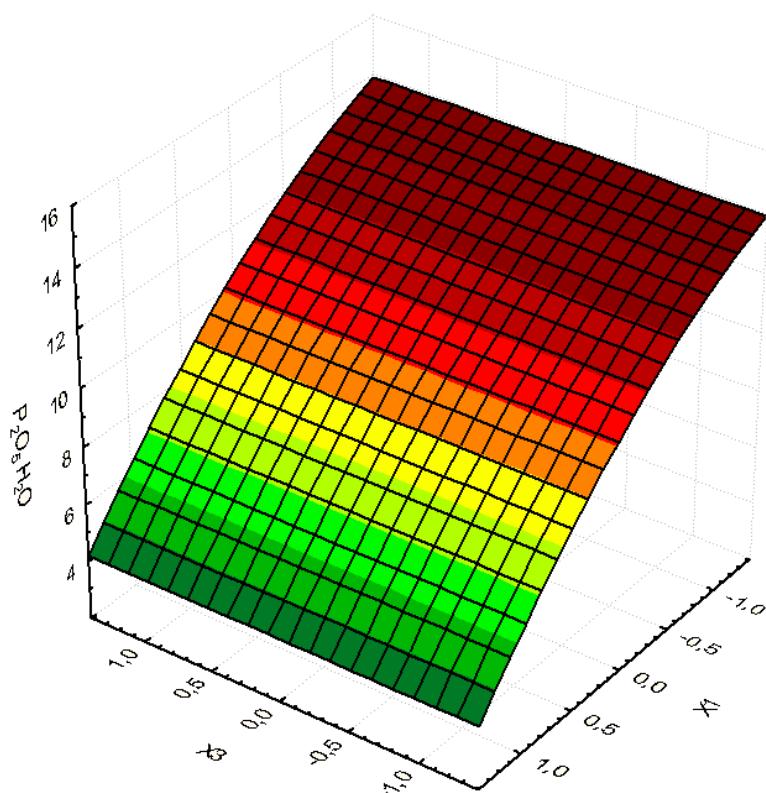
**Figura 4.33:** Conversão em água vs %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X1) vs RA (X2), sexto dia de cura

Pela análise das superfícies de resposta que correlacionam a influência conjunta do teor de óxidos de ferro e razão de acidulação, percebe-se comportamento extremamente coerente ao se comparar as superfícies referentes aos teores e a conversão, para ambos os dias de cura. Esse comportamento demonstra que todo fosfato ferroso formado é insolúvel em água, corroborando resultados de outros trabalhos (USDA, 1964).

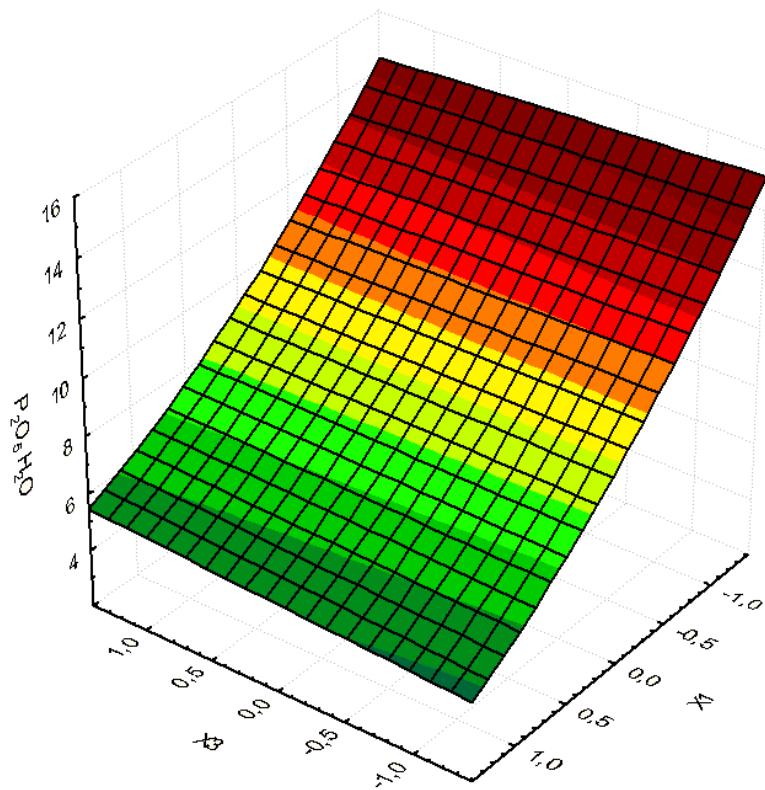
Tanto para a conversão quanto para o teor, percebe-se mudança no perfil da superfície de resposta entre o primeiro e o sexto dia de cura, indicando a ocorrência de retrogradação ou a formação de fosfato bicálcico no decorrer da fase lenta da reação.

Percebe-se correlação direta entre a RA e os teores de fosfato monocálcico presente no meio reacional, indicando que o incremento da RA favorece diretamente a solubilidade em água, independente do teor de ferro utilizado.

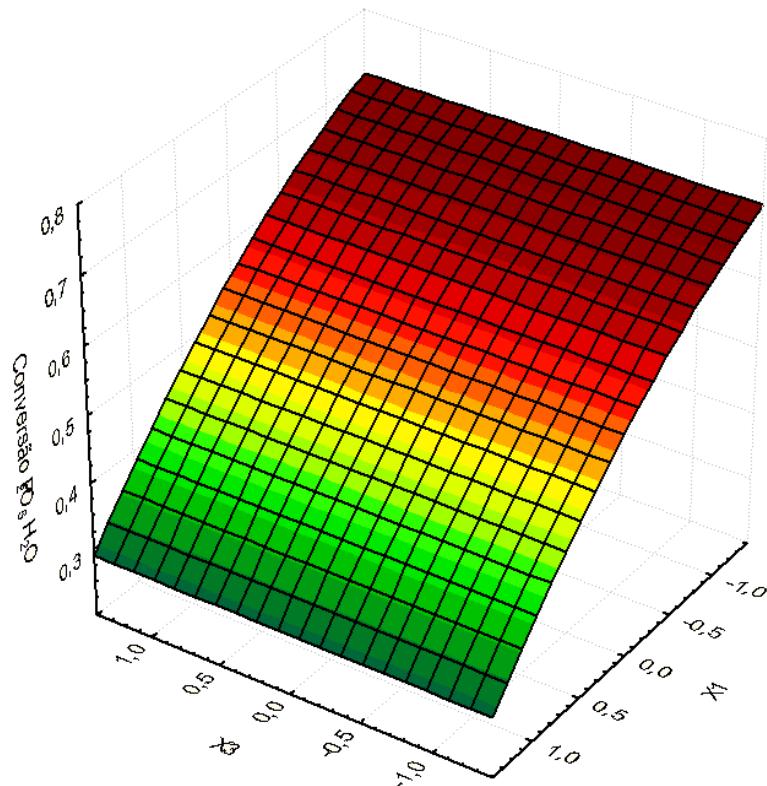
As superfícies que representam a influência conjunta do teor de óxidos de ferro e da diluição do ácido sulfúrico para o primeiro e sexto dia de cura são apresentadas das Figuras 4.34 a 4.37.



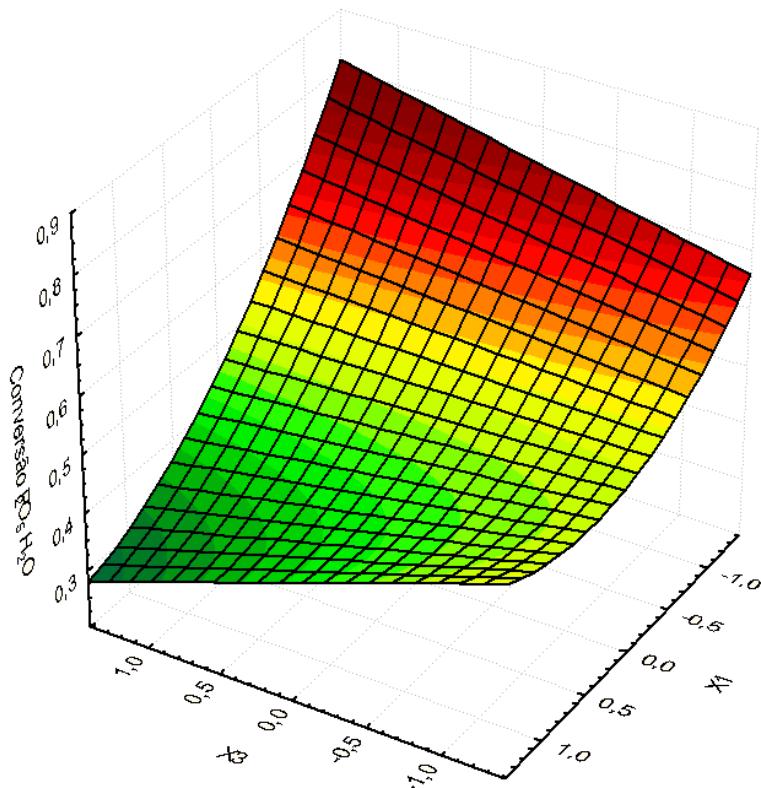
**Figura 4.34:**  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em água vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $X_3$ ) vs % $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $X_1$ ), primeiro dia de cura



**Figura 4.35:**  $P_2O_5$  solúvel em água vs diluição do  $H_2SO_4$  ( $X_3$ ) vs % $Fe_2O_3$  ( $X_1$ ), sexto dia de cura



**Figura 4.36:** Conversão em água vs % $Fe_2O_3$  ( $X_1$ ) vs diluição do  $H_2SO_4$  ( $X_3$ ), primeiro dia de cura

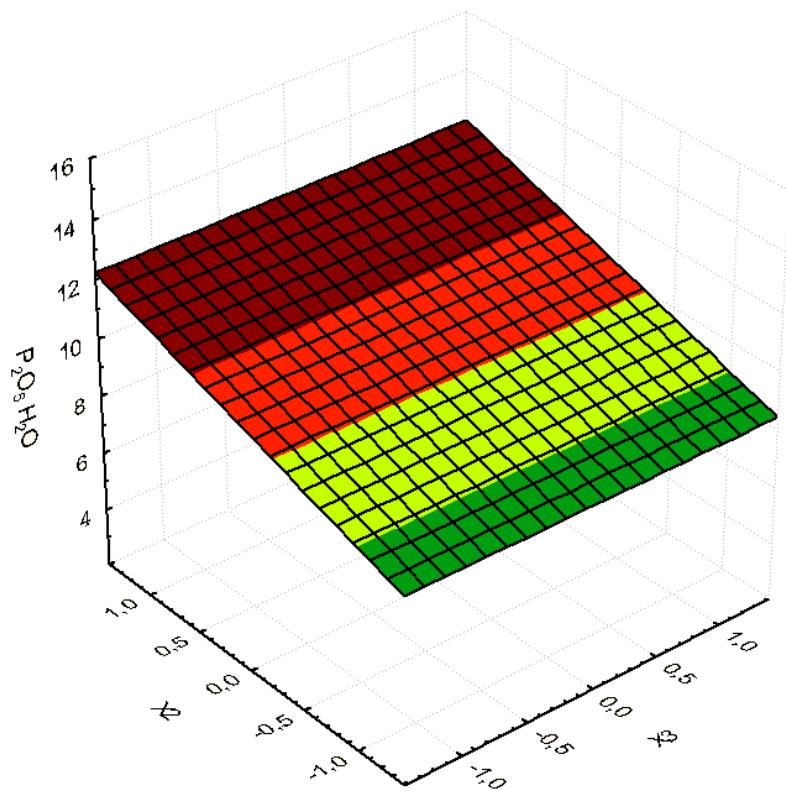


**Figura 4.37:** Conversão em água vs % $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $X_1$ ) vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $X_3$ ), sexto dia de cura

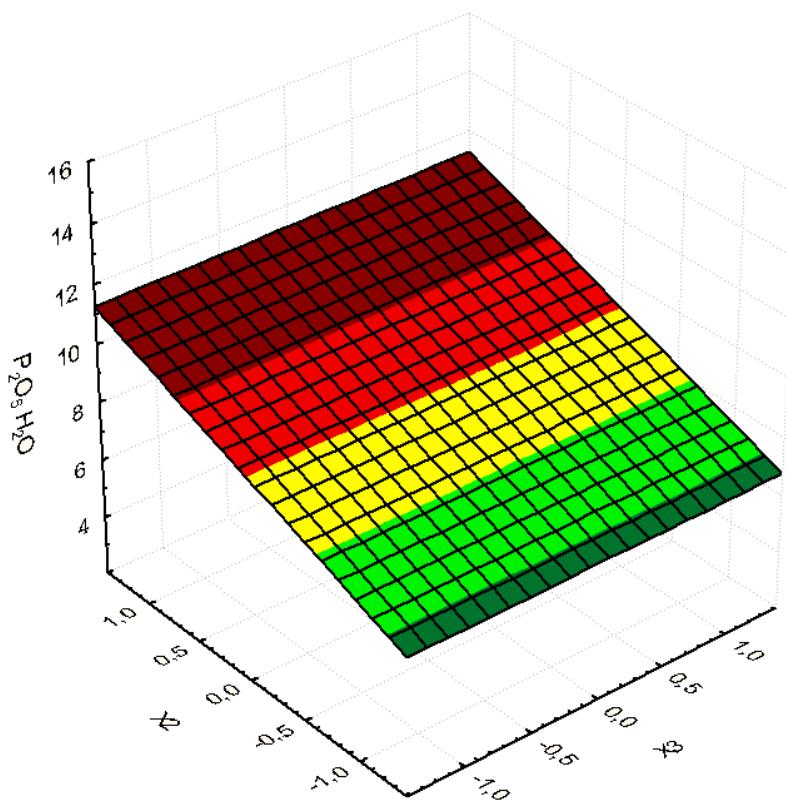
Pela análise das superfícies de resposta que correlacionam a influência conjunta do teor de óxidos de ferro e diluição do ácido sulfúrico, percebe-se que não há influência da quantidade de água no meio ao primeiro dia de cura da amostra. No entanto, verifica-se ligeira modificação nesse perfil no sexto dia de cura, onde percebe-se que uma maior presença de água incrementa o teor de fosfato monocálcico nas amostras com baixo teor de ferro, e gera um decréscimo no mesmo para teores elevados de ferro. Esse efeito é explicado pela presença de mais água no meio reacional, que permite maior deslocamento da fase líquida em reação com a apatita não reagida. Nos casos de minérios com baixos teores de ferro, essa reação ocorre favorecendo a solubilidade em água, e na presença do mesmo, favorece a formação de fosfatos ferrosos.

Tanto para a conversão quanto para o teor, percebe-se mudança no perfil da superfície de resposta entre o primeiro e o sexto dia de cura, indicando a ocorrência de retrogradação ou a formação de fosfato bicálcico no decorrer da fase lenta da reação

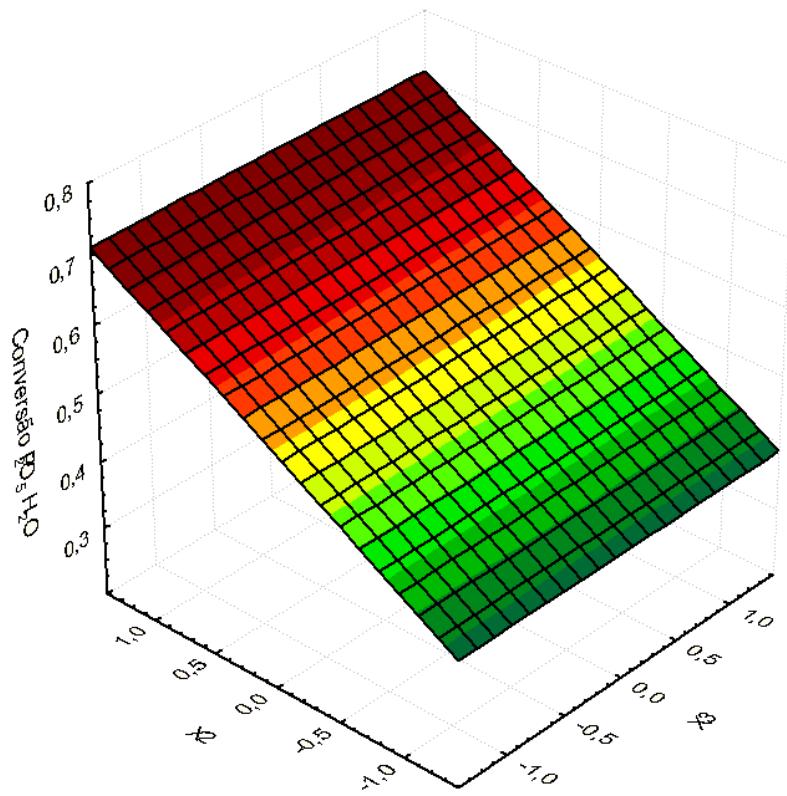
As superfícies que representam a influência conjunta da razão de acidulação e da diluição do ácido sulfúrico para o primeiro e sexto dia de cura são apresentadas das Figuras 4.38 a 4.41.



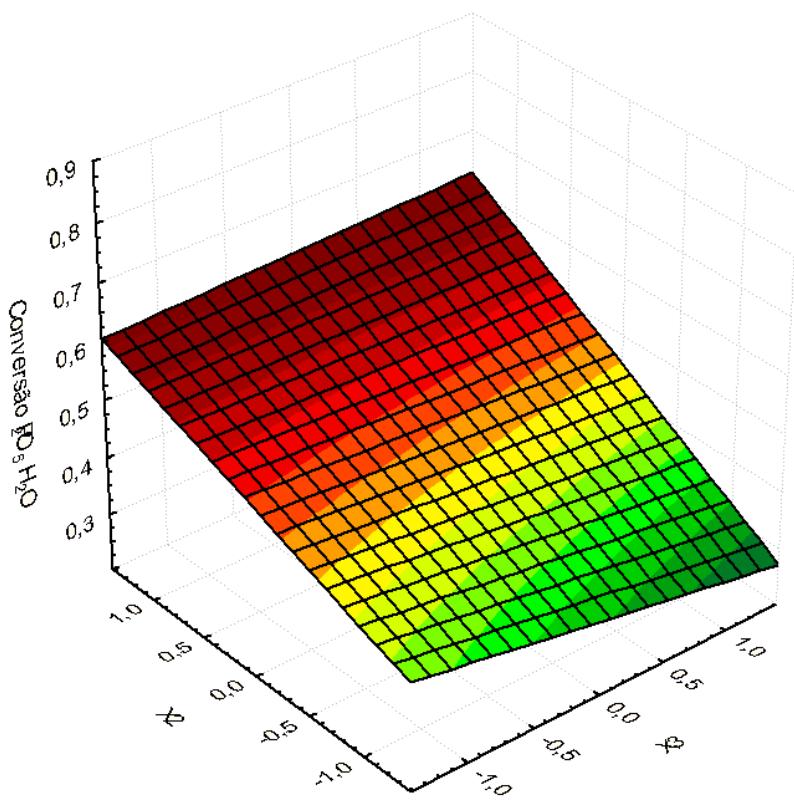
**Figura 4.38:**  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em água vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $X_3$ ) vs RA ( $X_2$ ), primeiro dia de cura



**Figura 4.39:**  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em água vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $X_3$ ) vs RA ( $X_2$ ), sexto dia de cura



**Figura 4.40:** Conversão em água vs RA (X2) vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (X3), primeiro dia de cura



**Figura 4.41:** Conversão em água vs RA (X2) vs diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (X3), sexto dia de cura

As Figuras 4.38 e 4.39 demonstram o claro efeito da retrogradação entre o primeiro e sexto dia de cura, onde é visível a queda do teor nesse período no ponto central de concentração de óxidos de ferro. Verifica-se também que não ocorre a influência da diluição do ácido sulfúrico em concentrações constantes de ferro. Tal influência se dá apenas associada à variações no teor de ferro, conforme apresentado matematicamente na Tabela 4.8.

Não se percebe influência na conversão causada pela diluição do ácido sulfúrico associada à razão de acidulação no primeiro dia de cura. No entanto, ao sexto dia de cura, percebe-se que menor presença de água no meio reduz a conversão à baixas RAs, e gera ligeiro incremento da mesma em altas RAs.

#### 4.2.5 – Acidez Livre

A acidez livre é basicamente influenciada pela RA e pelo teor de óxidos de ferro no primeiro dia de cura. Percebe-se que quanto maior a RA utilizada, maior será a acidez livre imediata, já que mais ácido fosfórico será formado na quebra da apatita. Em relação ao teor de ferro, quanto maior o mesmo, menor a acidez livre, devido à formação de sulfato de ferro e à reação de óxidos de ferro com o ácido fosfórico do sistema. No sexto dia de cura, verifica-se também a influência da diluição do ácido sulfúrico na acidez livre, indicando que quanto mesmo água presente no sistema, mais lento será o consumo do ácido fosfórico. Os dados gerados através de regressão múltipla para ambos os dias de cura são apresentados na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10:** Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos – acidez livre

	1 dia de cura			6 dias de cura		
	R= 0,936	R <sup>2</sup> = 0,876		R= 0,926	R <sup>2</sup> = 0,858	
	β	B	Valor-p	β	B	Valor-p
Intersecção		8,91	0,0000		8,00	0,0000
X1	-0,9149	-4,64	0,0000	-0,7435	-2,32	0,0000
X2	0,1977	1,00	0,0459	0,4384	1,37	0,0010
X3				-0,2125	-0,66	0,0623
X1 <sup>2</sup>				-0,2622	-1,00	0,0258
X2 <sup>2</sup>						
X3 <sup>2</sup>						
X1*X2						
X1*X3						
X2*X3						

#### 4.2.6 – Água Livre

A água livre é sobretudo influenciada pela diluição de ácido sulfúrico e pelo teor de óxidos de ferro no primeiro dia de cura. Percebe-se que a diferença de temperatura gerada por diferentes diluições muda de forma considerável a evaporação de água no sistema. Verifica-se também que o teor de ferro reduz a água livre em seu termo linear, mas a incrementa em seu termo quadrático. Tal efeito ocorre pois, embora a temperatura do sistema propiciando a evaporação imediata da água se reduza devido à menor quantidade de ácido sulfúrico disponível para a reação com a apatita, ocorre a formação de sulfato de ferro, que é exotérmica.

Verifica-se no sexto dia de cura redução da influência do teor de ferro da retirada de água do sistema, e considerável influência da RA, possivelmente devido à ocorrência de reações de cristalização de sulfato de cálcio e outros sulfatos cristalinos. Os dados gerados através de regressão múltipla para ambos os dias de cura são apresentados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11:** Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos – água livre

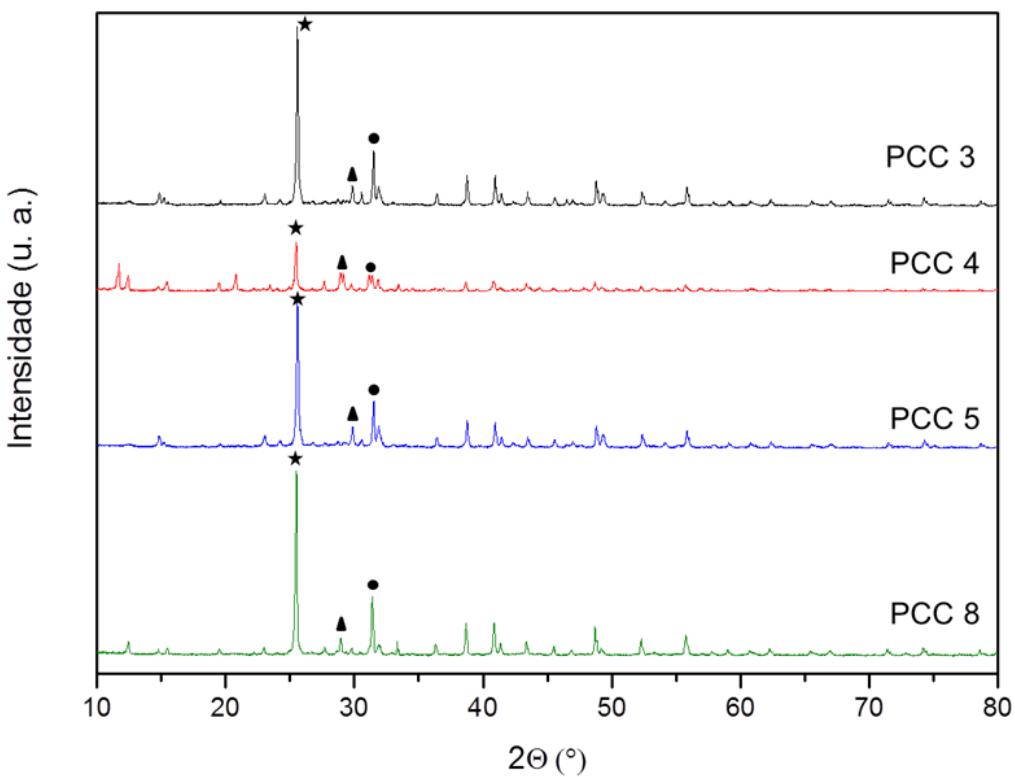
	1 dia de cura			6 dias de cura		
	R= 0,971	R <sup>2</sup> = 0,943		R= 0,980	R <sup>2</sup> = 0,960	
	β	B	Valor-p	B	B	Valor-p
Intersecção		8,45	0,0000		7,33	0,0000
X1	-0,1189	-0,63	0,1086			
X2				0,2796	1,23	0,0033
X3	-0,9290	-5,40	0,0000	-0,8509	-3,75	0,0000
X1 <sup>2</sup>	0,2244	1,49	0,0077			
X2 <sup>2</sup>				0,2838	1,64	0,0044
X3 <sup>2</sup>	0,3111	2,30	0,0010	0,3026	1,75	0,0030
X1*X2						
X1*X3				-0,1415	-0,69	0,0616
X2*X3				-0,1308	-0,64042	0,0800

### **4.3 - Caracterização por Difratometria de Raios X**

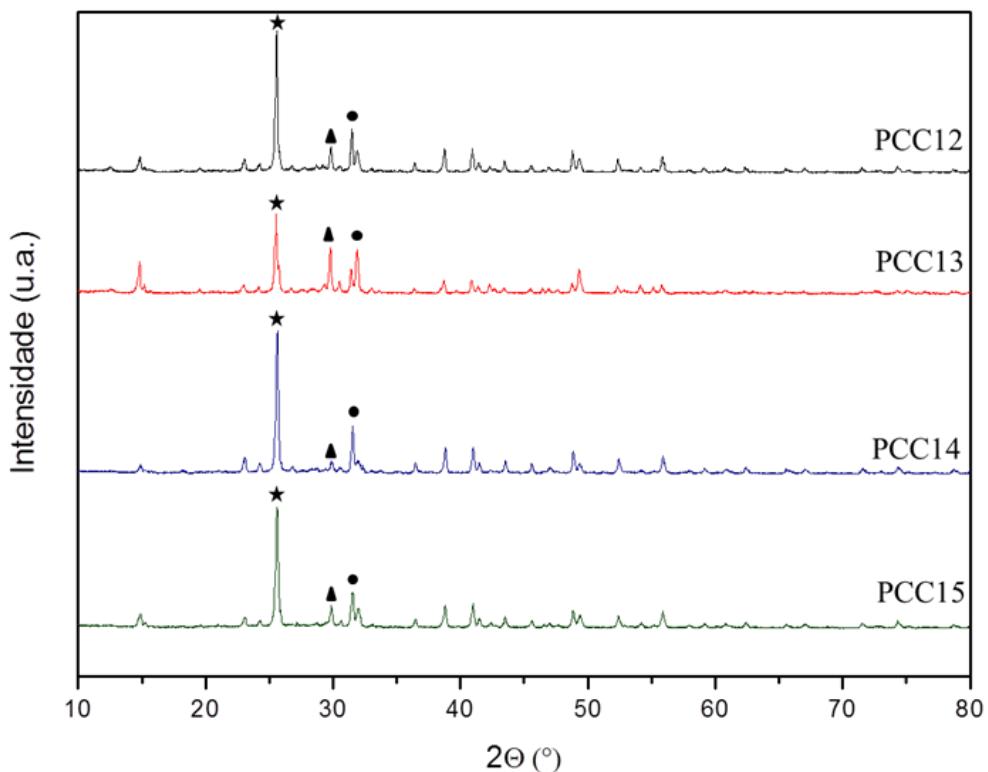
As Figuras 4.42 e 4.43 mostram os difratogramas de raios X dos produtos obtidos em algumas das condições descritas no PCC. Todas as amostras analisadas apresentaram picos de difração, indicando a formação de algumas espécies cristalinas. Em algumas amostras, a cristalinidade foi mais baixa como as do PCC4 e PCC13, ambas com baixa diluição do ácido sulfúrico. A identificação dos picos de difração foi feita por comparação com os padrões disponíveis dos arquivos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) no site da CAPES. A maioria dos picos pode ser atribuída aos compostos  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (ICSD collection card # 2632) e  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$  (ICSD collection card # 2745), cujos picos de maior intensidade estão marcados nos difratogramas. Também podem ser identificados alguns picos que podem ser atribuídos à presença de óxidos de ferro, contaminante já devidamente quantificado no minério utilizado (ICSD collection card # 15840).

Embora a difração em raios X seja uma técnica qualitativa e não quantitativa, é possível traçar inúmeras conclusões das amostras analisadas. Por comparação direta entre os difratogramas dos experimentos 3 e 4 do PCC, percebe-se clara influência exercida pela concentração de ferro na cristalinidade, já que a única diferença entre as reações é a diferença de concentração no mesmo. Verifica-se brusca queda de cristalinidade entre os experimentos 3 e 4, demonstrando que os fosfatos de ferro formados não são cristalinos e por consequência não possuem água de hidratação em sua estrutura, explicando parcialmente a menor redução da água livre no decorrer da cura em amostras ricas em óxidos de ferro. Percebe-se que não há grandes alterações na formação de fosfato bicálcico nas amostras, indicando que a reação de equilíbrio entre fosfato monocálcico e fosfato bicálcico em presença de ácido fosfórico não é fortemente alterada pela concentração de ferro no meio.

Com a comparação entre difratogramas dos experimentos 13 e 14 do PCC, percebe-se a influência da diluição do ácido sulfúrico na formação de fosfato bicálcico. Tem-se indicação clara de que quanto maior a quantidade de água no sistema, em condições idênticas de RA e teores de ferro, maior o direcionamento da reação de equilíbrio para a formação de fosfato bicálcico.



**Figura 4.42:** Difratograma das amostras 3, 4, 5 e 6 do PCC. Na qual:  
 ●  $\star$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$   $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\blacktriangle$   $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_4$



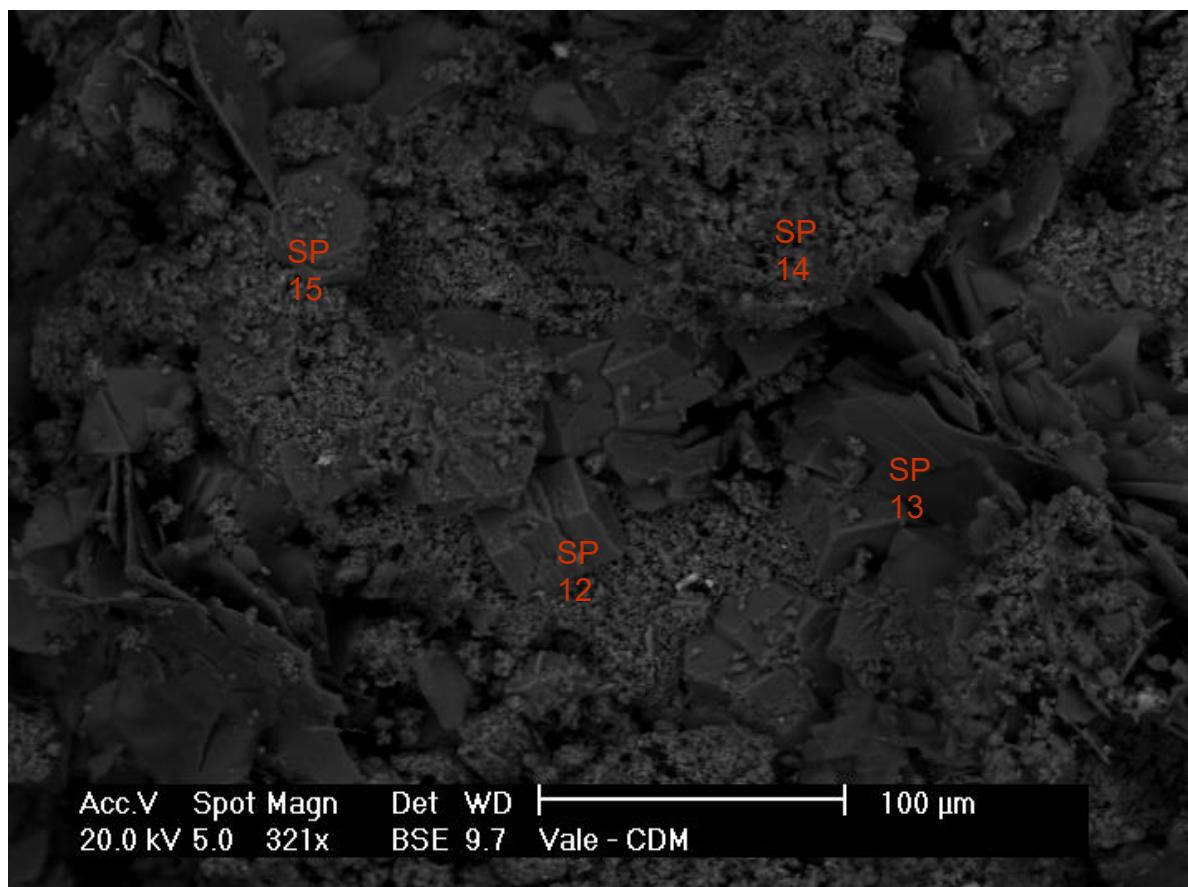
**Figura 4.43:** Difratograma das amostras 3, 4, 5 e 6 do PCC. Na qual:  
 ●  $\star$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$   $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\blacktriangle$   $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_4$

## 4.4 – Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de 4 amostras do planejamento composto central, escolhidas de forma a representar de maneira relativamente uniforme a influência dos fatores cinéticos e reacionais distintos na formação do fosfato monocálcico e dos fosfatos ferrosos.

### 4.4.1 – Análise de morfologia do SSP

As formações cristalinas pertencentes ao fosfato monocálcico, assim como as formações equivalentes aos fosfatos ferrosos são apresentados na Figura 4.44, onde a análise composicional de cada ponto marcado na imagem, por EDS, é apresentada na Tabela 4.12. O ponto 13 demonstra a morfologia usual do fosfato monocálcico, enquanto os demais pontos representam a presença de fosfatos de ferro e alumínio, titânio e silicatos.

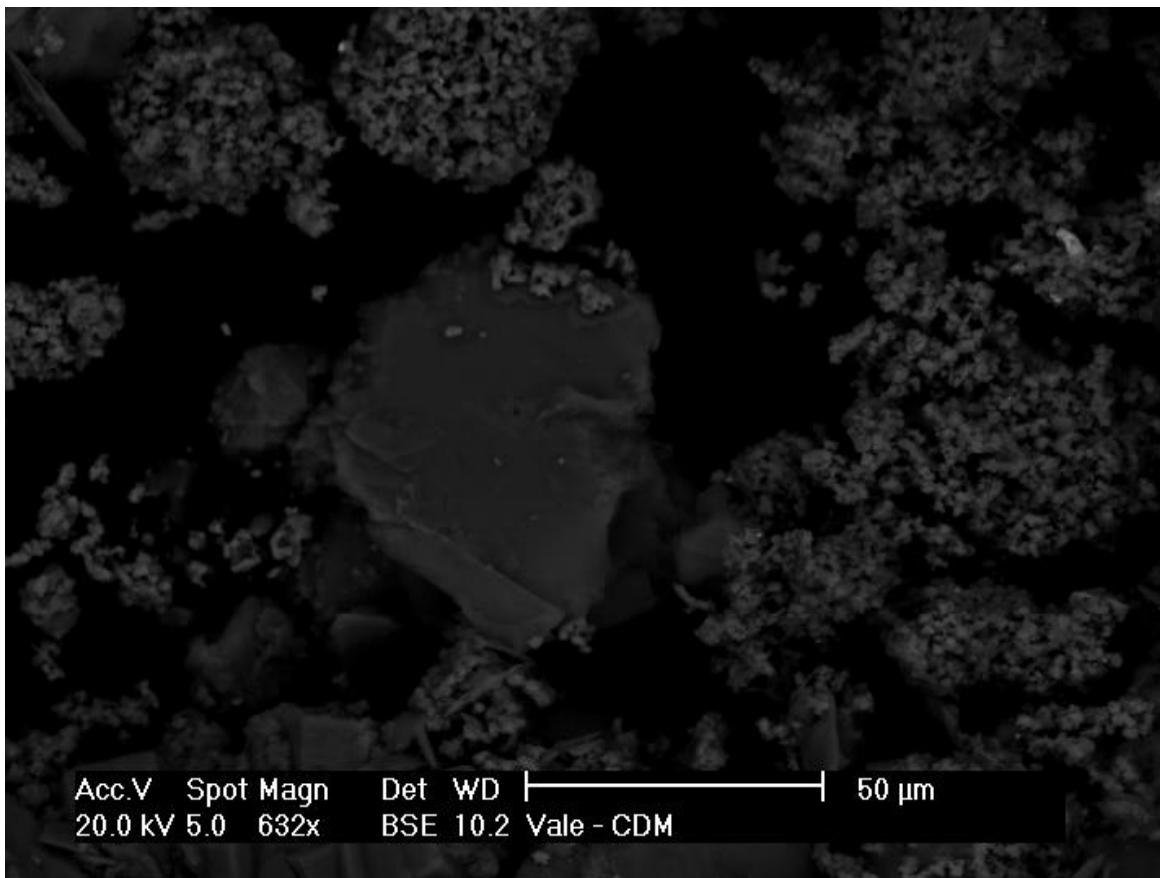


**Figura 4.44:** Microscopia da amostra 15, escala 50  $\mu\text{m}$

**Tabela 4.12:** Análise em EDS referente à figura 4.44

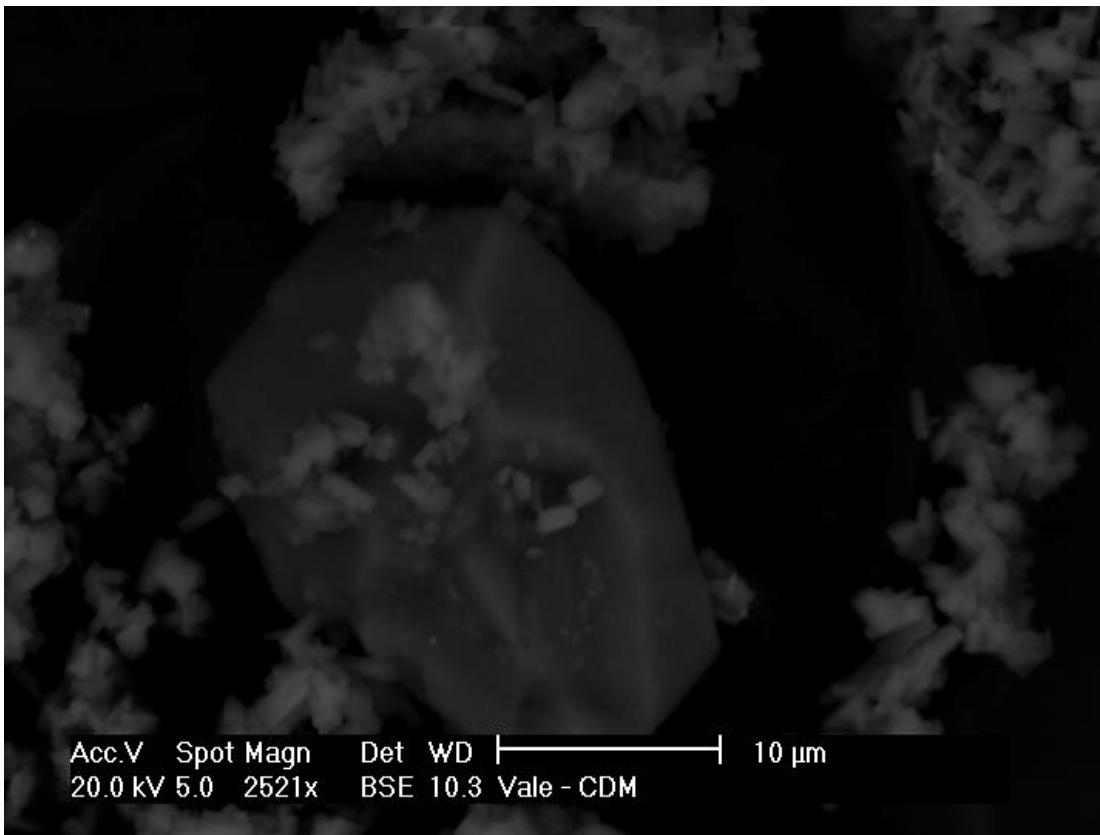
Espectro	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Fe
Espectro 12	2,31		36,4	4,17	14,46	2,34	40,32
Espectro 13			49,65	4,32	46,04		
Espectro 14		25,65	11,69	26,27	22,48		3,63
Espectro 15	1,28		61,95		11,02	1,51	24,25

A Figura 4.45 apresenta a formação cristalina de fosfato monocálcico, em uma escala de 50  $\mu\text{m}$ .

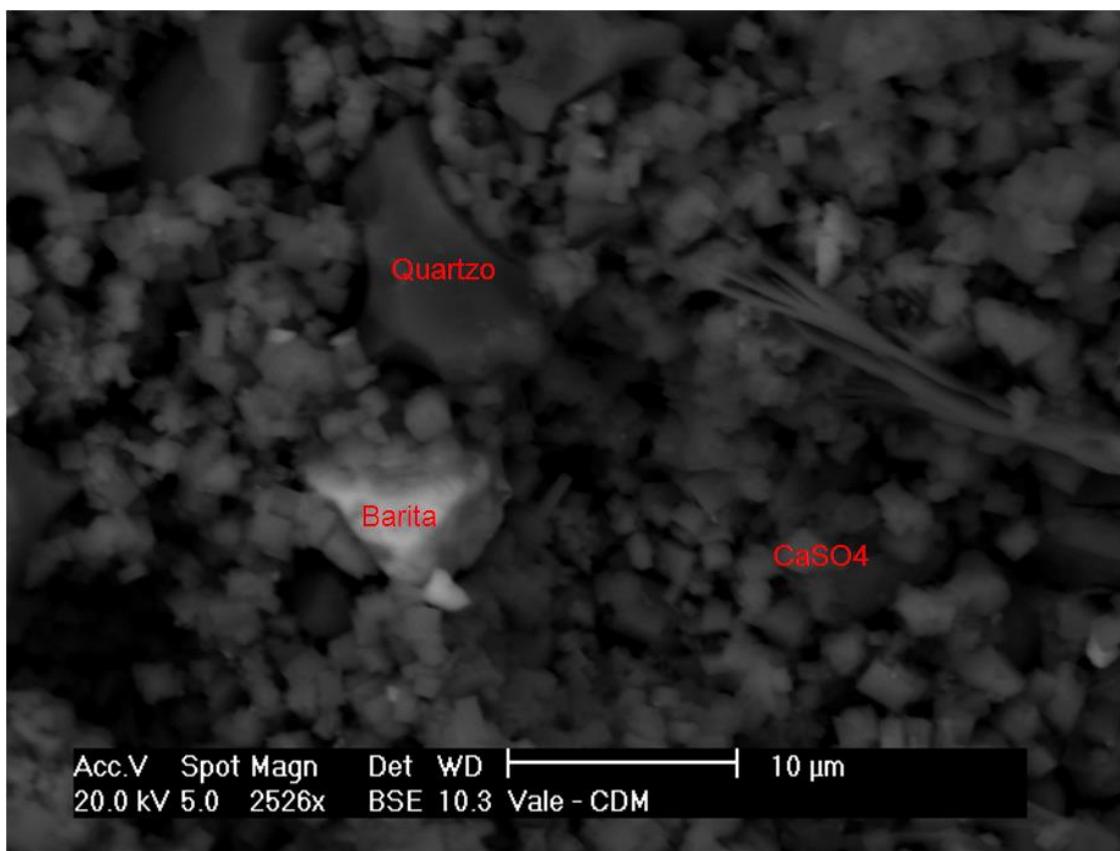


**Figura 4.45:** Fosfato monocálcico, com 71,41% em  $\text{P}_2\text{O}_5$

As Figuras 4.46 e 4.47 demonstram o comportamento inerte do quartzo e da barita no meio reacional, cujo contato com o HF gerado e demais ácidos no sistema reacional é insuficiente para sua decomposição em sílica reativa. Em adição, a Figura 4.47 apresenta a forma não cristalina do sulfato de cálcio.

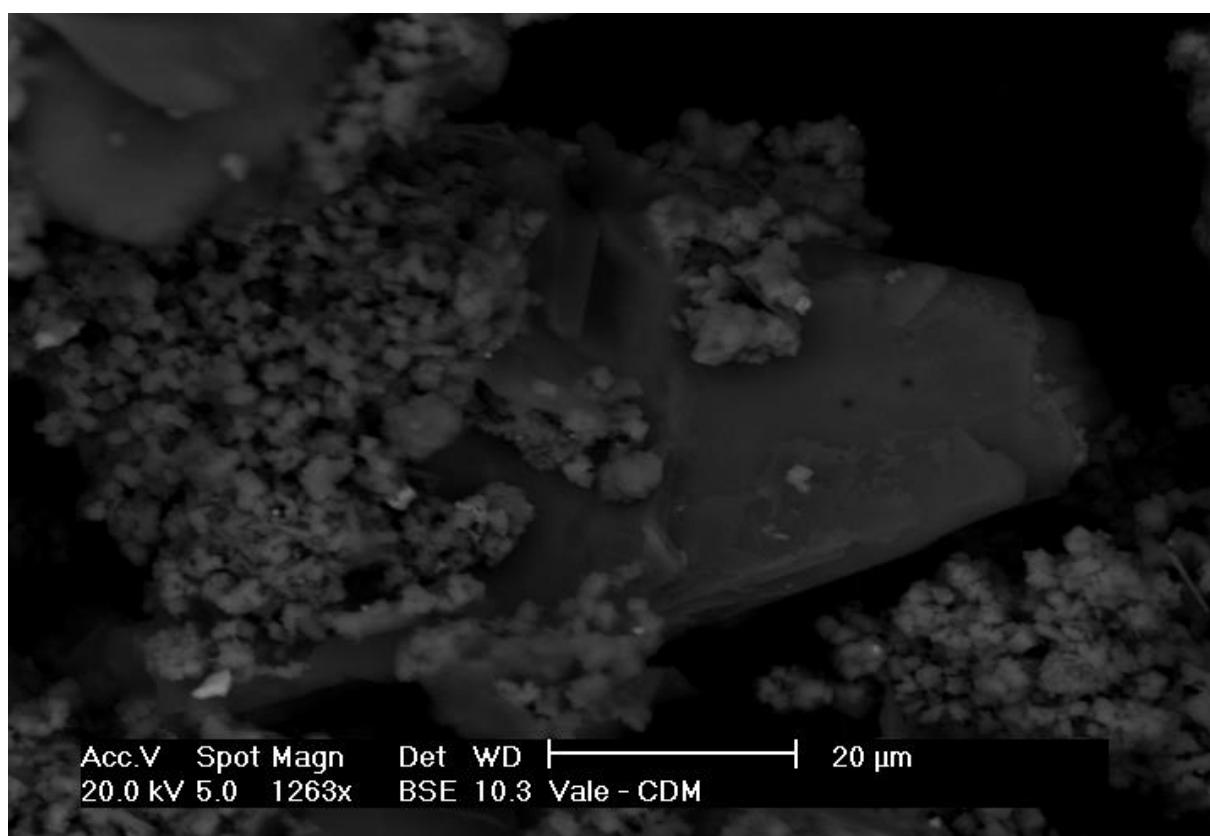


**Figura 4.46:** Cristal de quartzo



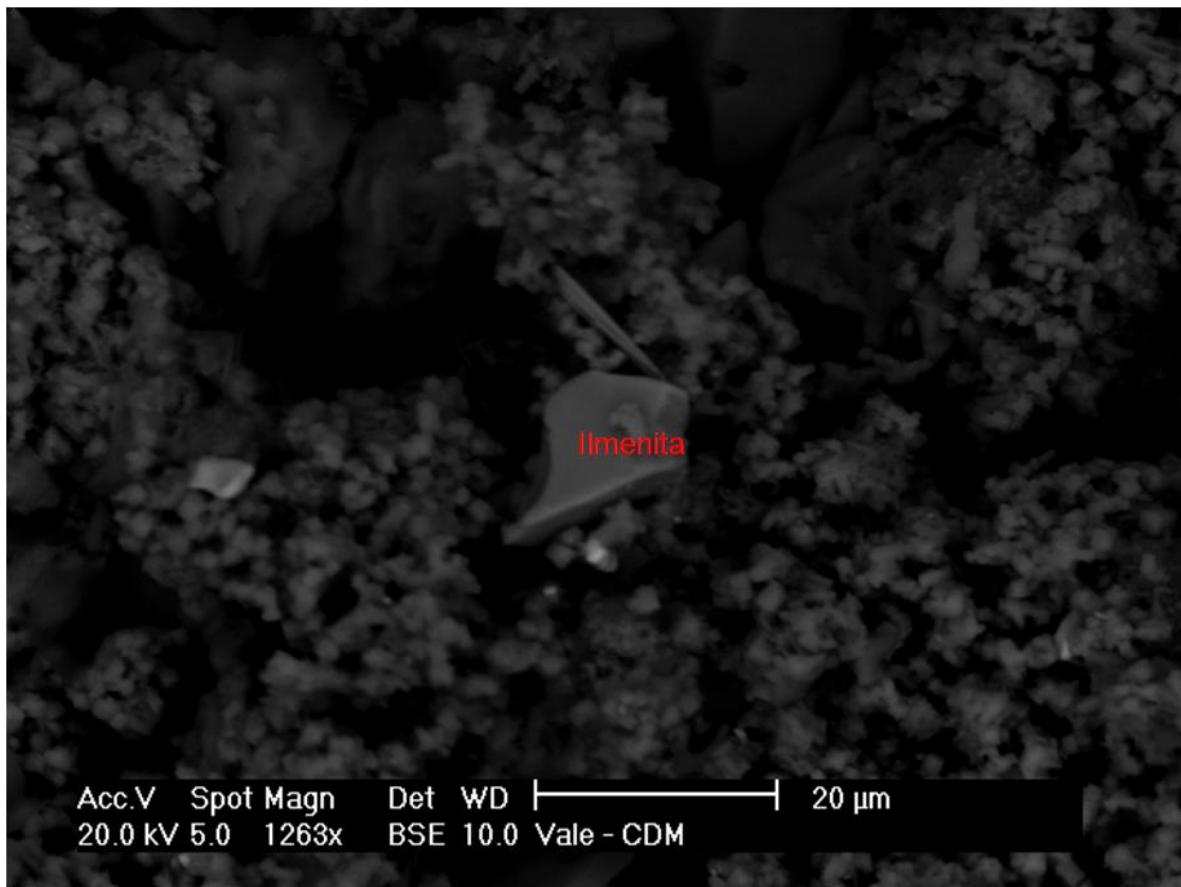
**Figura 4.47:** Formações de quartzo, barita e sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio foi amplamente encontrado em suas formas cristalinas, conforme apresentado na Figura 4.48.



**Figura 4.48:** Cristal de sulfato de cálcio, amplamente recoberto por partículas de fosfatos ferrosos

Evidenciou-se também a presença de ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) no meio reacional, indicando-se assim a presença de óxidos de ferro e titânio não reativos no minério. O cristal da mesma é apresentado na Figura 4.49. Esse fato denota que, embora analiticamente todo o teor de ferro presente em uma amostra seja dado em sua forma oxidada mais simples,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ocorre a presença de ferros em formas minerais não reativas na formação do SSP. No entanto, posteriores estudos são necessários para se classificar todas as formas de ferro presentes em minérios de origem ígneas, associando-as à reatividade na formação de superfosfatos.



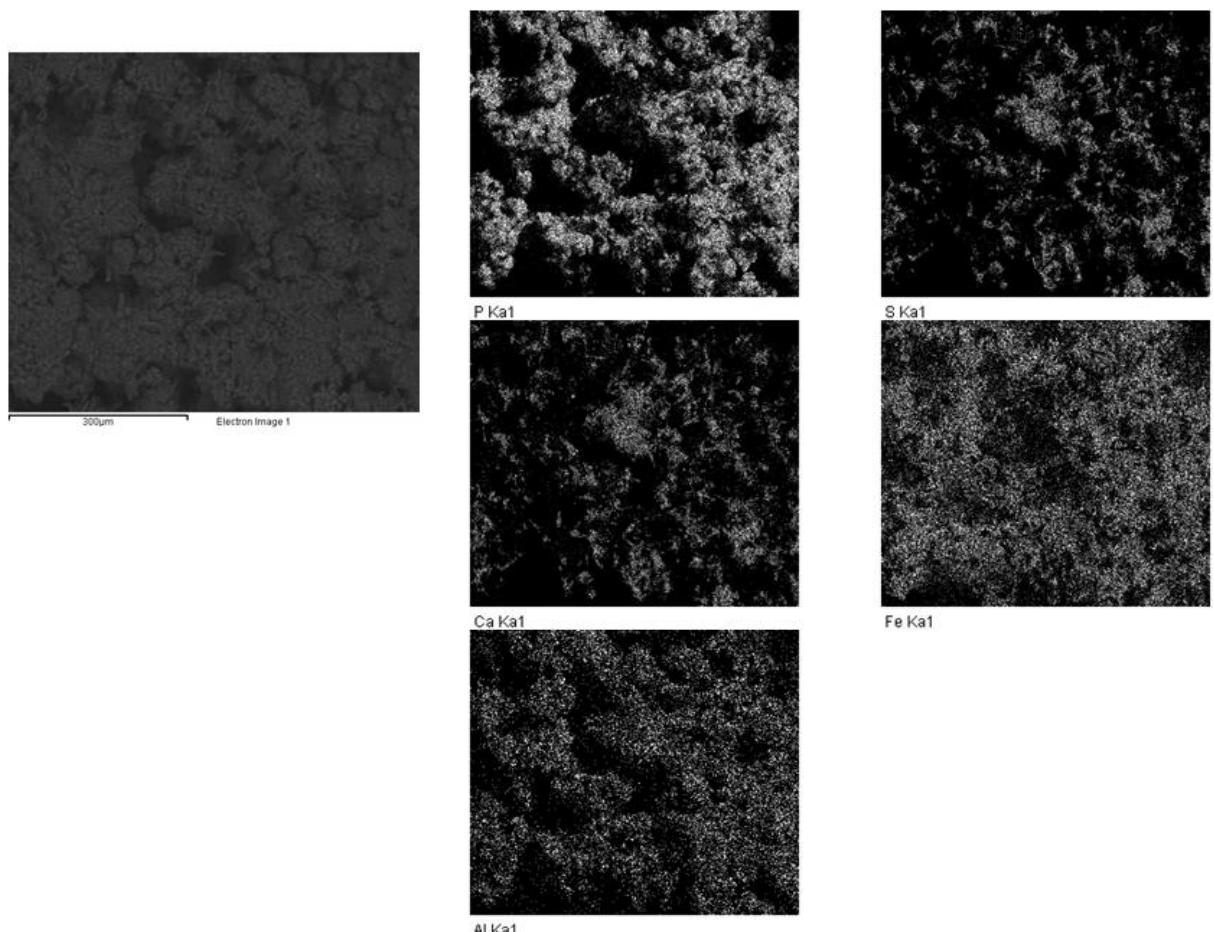
**Figura 4.49:** Ilmenita

#### 4.4.2 – Comparação do efeito da diluição do ácido

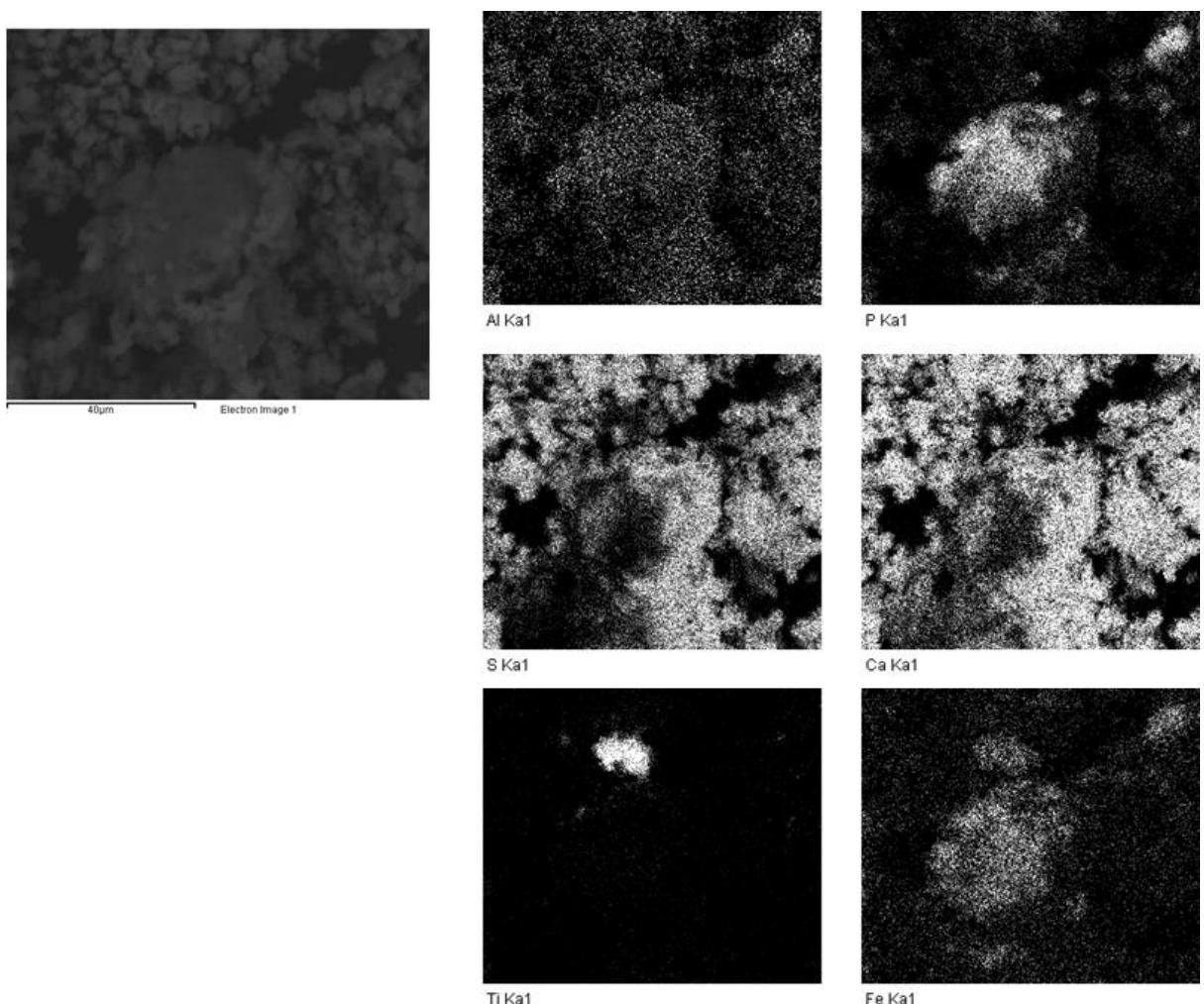
O experimento 4 foi delimitado por possuir uma quantidade de ferro em um nível elevado (nível +1, 12,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), associado à uma elevada RA (nível +1, 0,67) e com uma concentração de ácido sulfúrico de abaixo do usual (nível -1, 57%). Em contraste ao experimento 4, foi delimitado o experimento 8, que utilizou as mesmas concentrações de ferro e a mesma quantidade de ácido sulfúrico, alterando-se apenas a diluição do ácido para o nível +1, equivalendo à uma concentração de 63%. Desse modo, é possível a verificação do efeito da temperatura reacional, já que o meio com maior diluição do ácido possuirá uma menor temperatura instantânea de reação, associada ao efeito da fase líquida presente no meio reacional, já que se tem mais água quanto menor for a diluição de ácido no sistema.

As Figuras 4.44 e 4.45 apresentam uma varredura das amostras analisadas. Essa varredura demonstra a distribuição dos fosfatos, dos óxidos de ferro e dos demais contaminantes para ambas as amostras. Verifica-se, para o meio amostral analisado, indicação

da influência da fase líquida presente no meio. Na amostra referente ao PCC 4, percebe-se considerável espalhamento dos contaminantes presentes na amostra. Verifica-se que o ferro está distribuído de forma homogênea por toda a amostra analisada, assim como os demais contaminantes. Em contraste, no PCC 8, percebe-se maior concentração dos contaminantes em pontos únicos do meio, o que possibilita traçar, para as frações analisadas, o comparativo de que, quanto maior a fase líquida presente, maior e mais homogênea será a distribuição dos contaminantes no meio. Embora a análise por MEV tenha seja uma amostra localizada em um pequeno ponto amostral, e não é capaz de representar todo o produto gerado, foi possível traçar um comparativo entre as varreduras apresentadas e os teores encontrados, apresentado na Tabela 4.12. A mesma apresenta que a menor presença de água no meio reacional possibilitou maiores teores de  $P_2O_5$  solúvel em CNA, possivelmente devido à menor possibilidade de contato da fase líquida com os contaminantes, que estão concentrados em pontos mais localizados na amostra.



**Figura 4.50:** Varredura na amostra gerada no PCC 4

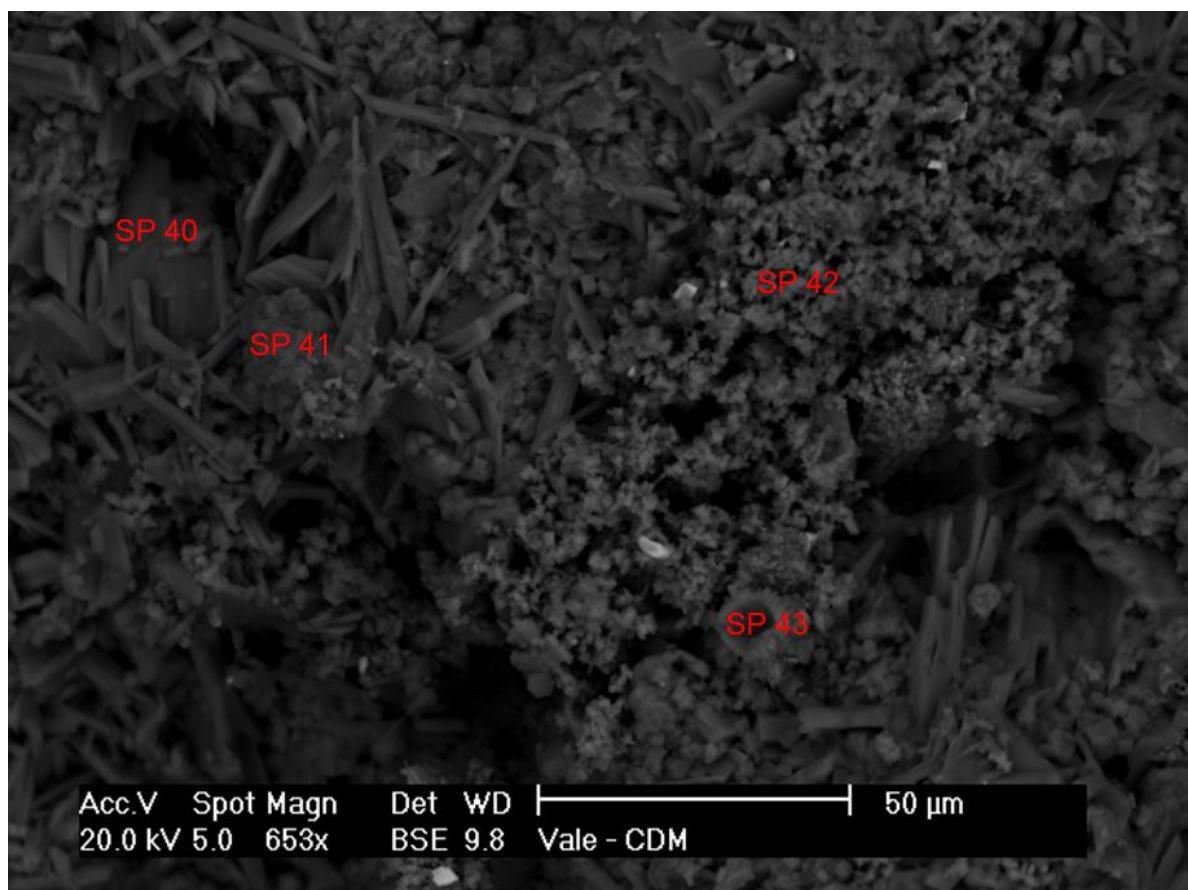


**Figura 4.51:** Varredura na amostra gerada no PCC 8

**Tabela 4.13:** Comparativo dos teores das amostras 4 e 8, 6º dia de cura

Variáveis			Respostas							
X1	X2	X3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Total (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O (%)	Acidez (%)	Água Livre (%)	Conv CNA	Conv H <sub>2</sub> O	
4	1	1	-1	15,22	14,34	8,09	3,29	16,58	0,94	0,53
8	1	1	1	15,63	15,27	8,32	4,72	8,70	0,98	0,53

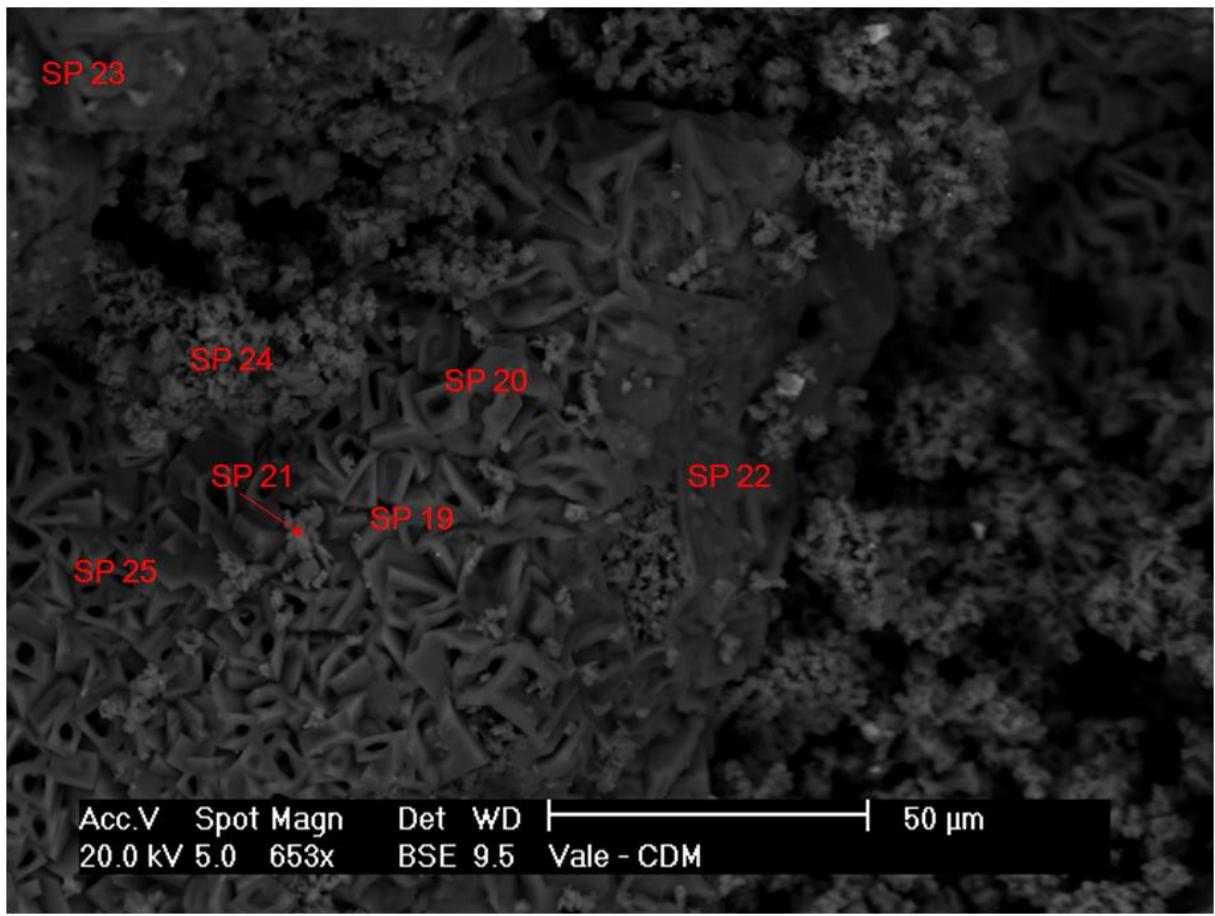
A presença de água influenciou fortemente o tamanho dos cristais formados nas amostras, onde quanto maior a presença de água, maior foram os cristais visualizados. As Figuras 4.46 e 4.47 demonstram o tamanho comparativo das formações cristalinas encontradas em ambas as amostras, e as Tabelas 4.13 e 4.14 apresentam as análises em EDS das formações cristalinas.



**Figura 4.52:** Microscopia da amostra 4, escala 50  $\mu\text{m}$ , demonstrando formações cristalinas

**Tabela 4.14:** Análise em EDS referente à figura 4.46

Espectro	Al	P	S	Ca	Ti	Fe	Total
Espectro 40	10.73	11.01		78.26			100
Espectro 41	2.37	57.61	9.67	5.99	1.93	22.42	100
Espectro 42	1.12	6.6	55.1	35.71		1.46	100
Espectro 43	0.94	10.95	50.6	33.88		3.63	100



**Figura 4.53:** Microscopia da amostra 8, escala 50  $\mu\text{m}$ , demonstrando formações cristalinas

**Tabela 4.15:** Análise em EDS referente à figura 4.53

Espectro	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Fe
Espectro 19	1.16		46.64	17.86	12.25	1.49	20.6
Espectro 20	1.06	5.11	37.72	2.74	3.49	2.78	47.11
Espectro 21	0.97		8.54	48.96	30.32	5.41	5.81
Espectro 22	1.27		52.45	12.4	8.12	1.3	24.45
Espectro 23	1.22		55.21	4.72	2.58	1.62	34.66
Espectro 24	0.7		4.62	54.18	35.44	3.58	1.48
Espectro 25			46.08		1.25		52.68

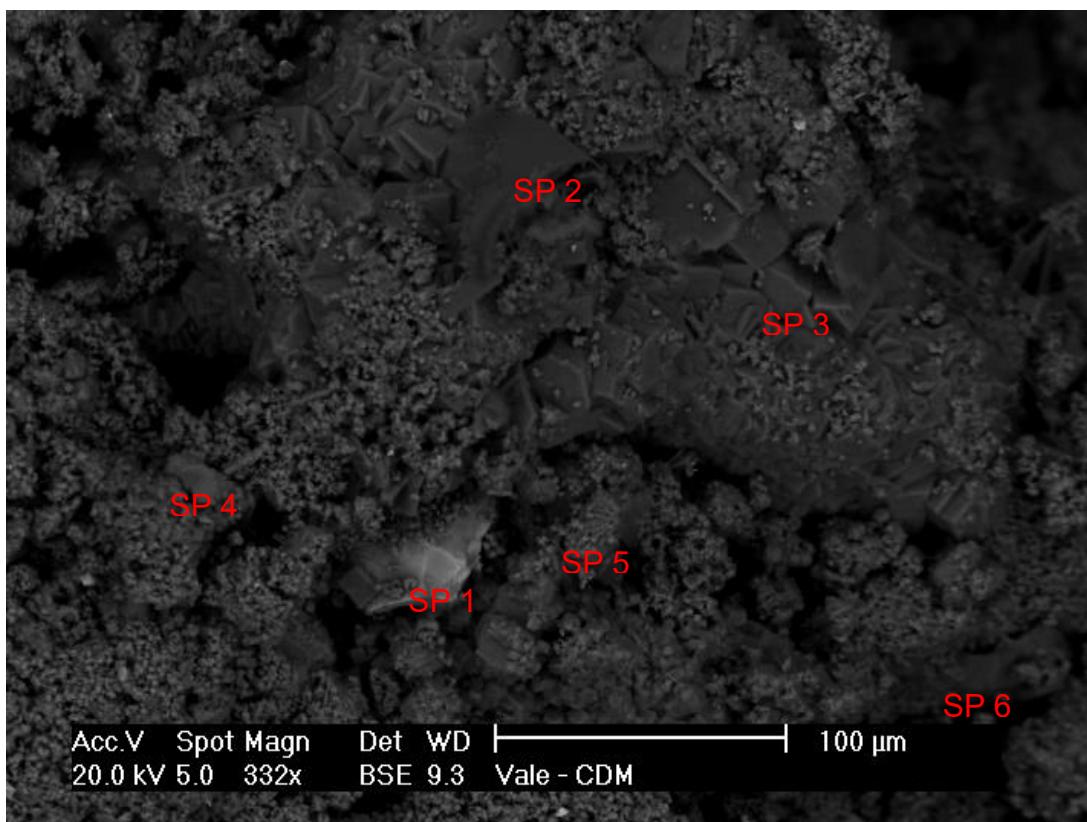
Devido aos elevados teores de ferro utilizados nos experimentos 4 e 8, não foram visualizadas grandes formações cristalinas de fosfato monocálcico nos mesmos.

#### 4.4.3 – Comparação do Efeito da Razão de Acidulação

O experimento 12 foi delimitado por possuir uma quantidade de ferro em um nível elevado (nível 0, 8% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), associado à uma RA elevada (nível 1,414, 0,7) e com uma concentração de ácido sulfúrico usual (nível 0, 60%). Em contraste ao experimento 12, foi delimitado o experimento 15, ponto central das 3 variáveis do planejamento composto central. Desse modo, é possível a verificação do efeito da razão de acidulação no meio, já que a mesma impacta na conversão final e nos teores dos produtos, assim como na temperatura reacional. Os resultados analíticos das amostras são apresentados na Tabela 4.16, e suas imagens em MEV e resultados em EDS estão apresentadas nas Figuras 4.54 e 4.55 e Tabelas 4.17 e 4.18.

**Tabela 4.16:** Comparativo dos teores das amostras 12 e 15, 6º dia de cura

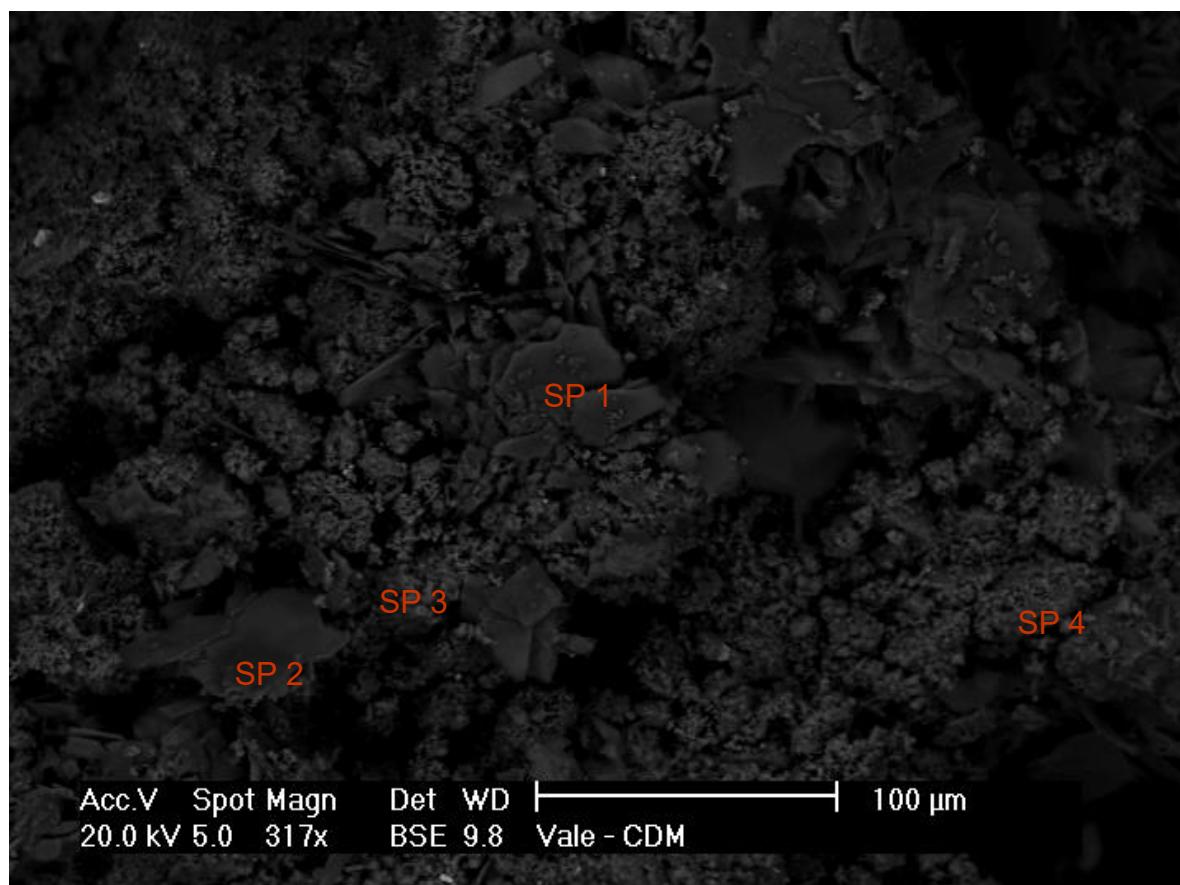
Variáveis			Respostas							
X1	X2	X3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Total (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O (%)	Acidez (%)	Água Livre (%)	Conv CNA	Conv H <sub>2</sub> O	
12	0	1,414	0	17,12	16,11	12,08	10,94	7,27	0,94	0,71
15	0	0	0	19,11	15,47	10,39	9,75	8,12	0,81	0,54



**Figura 4.54:** Microscopia da amostra 12, escala 100 μm, demonstrando formações cristalinas

**Tabela 4.17:** Análise em EDS referente à figura 4.54

Espectro	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Fe	Zr
Espectro 1	0.9				11.3	16.35	3.69	67.77
Espectro 2	1.04	9.71	38.46	8.7	9.98	1.62	12.06	
Espectro 3	1.21		62.76		7.92	2.43	25.68	
Espectro 4	1.34		46.56	19.87	26.12		6.11	
Espectro 5	1.29		35.08	28.25	21.4	1.44	12.55	
Espectro 6	1.75		61.53	6.07	19.35		11.3	



**Figura 4.55:** Microscopia da amostra 15, escala 100  $\mu\text{m}$ , demonstrando formações cristalinas

**Tabela 4.18:** Análise em EDS referente à figura 4.55

Espectro	Al	P	S	Ca	Ti	Fe
Espectro 1		62.69	4.19	33.13		
Espectro 2		70.01	2.62	27.38		
Espectro 3	1.79	22.2	41.08	26.54	1.37	7.02
Espectro 4	10.77	19.49	8.3	61.44		

Os resultados analíticos dos dois experimentos evidenciam o incremento de conversão com o incremento de RA, para uma amostra mineral de mesma composição. Então, a amostra 15, mesmo com teores mais elevados de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, apresentou menores resultados de conversão. No entanto, nas imagens, percebe-se maiores formações de fosfato monocálcico na amostra 15, em comparação à amostra 12. Verifica-se também diferenças nas formações cristalinas presentes nas duas imagens, onde a amostra 15 apresenta características mais heterogêneas quando comparada com a 12. Embora o mapeamento por MEV caracterize apenas uma pequena fração amostral, a comparação entre as duas imagens evidencia que o incremento da RA gerou uma reação mais rápida e em maior temperatura, o que gerou um menor índice de formações cristalinas na amostra de maior RA.

## **Capítulo 5**

### **Conclusões e Sugestões**

#### **5.1– Conclusões**

Verifica-se grande influência das variáveis do presente estudo na formação dos superfosfatos simples. O teor de ferro exerce grande influência tanto nos teores quanto na conversão dos produtos finais, sobretudo na solubilidade em água dos mesmos. No entanto, verificou-se que através das condições cinéticas em estudo é possível a obtenção de superfosfatos simples com elevados teores em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio, mesmo com a utilização de minérios com até 15% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição. Demonstra-se que, em devidas condições cinéticas, minérios com 14% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam conversão em CNA equivalente à minérios com 8% de óxidos de ferro. Na prática, essa constatação, associada à desenvolvimentos de produtos sem garantia de solubilidade em água, pode elevar consideravelmente a vida útil das minas de fosfatos atualmente em lavra no Brasil, já que haverá a possibilidade de consumo de minérios hoje tidos como menos nobres ou como rejeitos.

Com maior conhecimento dos fatores cinéticos que influenciam a solubilização de rochas ígneas, associado ao mapeamento da influência dos óxidos de ferro na reação, é possível o desenvolvimento de produtos sequestrantes de ferro. Um sequestrante de ferro tem como objetivo formar compostos ferrosos que permaneçam estáveis na reação de formação e posterior cura dos superfosfatos simples, de modo a eliminar ou reduzir a influência dos mesmos na solubilização dos fertilizantes.

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se listar as seguintes conclusões:

1. Os fosfatos de ferro formados nos experimentos são parcialmente solúveis em citrato neutro de amônio. Percebe-se que, conforme as condições cinéticas reacionais adotadas, é possível maximizar a solubilidade em CNA dos mesmos, alcançando-se nos experimentos conversões próximas a 100%. As conversões elevadas alcançadas compensam parcialmente os menores teores globais de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total nas amostras.
2. A RA exerce grande influência na solubilidade do SSP, tanto em citrato neutro de amônio quanto em água. A adição de ácido sulfúrico, portanto, acelera a reação e aumenta a conversão final do meio. No entanto, a adição de ácido sulfúrico gera a formação de mais

sulfato de cálcio, agindo como diluente do teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total. É necessário, portanto, a utilização de equilíbrio econômico entre a RA utilizada e o teor final do produto.

3. A diluição do ácido sulfúrico se mostrou um fator essencial na solubilidade em citrato neutro de amônio, sobretudo na cura do produto, onde a quantidade de água presente exerce um papel fundamental no contato da fase líquida com a apatita e contaminantes não reagidos. No entanto, a influência da diluição do ácido sulfúrico na solubilização de apatita em fosfato monocálcico foi basicamente nula no primeiro dia de cura, e apresentou pequena influência ao sexto dia.

## 5.2 – Sugestões Para Próximos Trabalhos

Tem-se, como sugestões para próximos trabalhos:

- Desenvolvimento de aditivos reacionais que atuem como sequestrantes do ferro presente nos minérios concentrados. Com atuação na fase de formação de polpa do minério, a adição de um reagente que criasse compostos estáveis de ferro evitaria a participação de parte do mesmo na formação de fosfatos ferrosos.
- Desenvolvimento de produtos para uso agronômico com solubilidade apenas em citrato neutro de amônio, o que possibilita a utilização de minérios concentrados com altos teores de ferro.
- Caracterização e mapeamento de quais compostos ferrosos causam maior impacto de solubilidade nos superfosfatos, possibilitando maior seletividade nos processos de lavra e de concentração mineral.
- Estudo da influência dos demais contaminantes presentes em rochas fosfáticas de origem ígnea, possibilitando a criação de modelos precisos de previsão de RA ótima para cada teor de minério.
- Estudo de outros agentes acidulantes para rochas ígneas, associados à influência dos contaminantes presentes nos minérios concentrados.

## **Capítulo 6**

### **Referências Bibliográficas**

- ARAFÉRTIL.** **Cinética de Solubilização de Apatitas Associadas com Óxidos de Ferro.** Arafétil. Araxá, p. 16. 1986.
- BEATON, J.** **Efficient Fertilizer Use Manual.** [S.l.]: Mosaic, 2006.
- COHEN, M. J.; PINSTRUP-ANDERSEN.** **Modern Biotechnology for Food and Agriculture:** Risks and Opportunities for the Poor. [S.l.]: [s.n.]. 2000. p. 159-169.
- CONAB.** **Acompanhamento da Safra Brasileira: Grãos.** Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília, p. 6-8. 2008.
- CRU GROUP.** **Phosphate Rock Market Outlook.** CRU Group. [S.l.]. 2006.
- DNPM.** **Balanço Mineral Brasileiro 2009.** Brasília, DF. 2010.
- IFA.** **IFA Annual Report.** International Fertilizer Association. [S.l.]. 2008.
- JASINSKI, S. M. et al.** **Fertilizers—Sustaining Global Food Supplies.** USGS. Reston, VA. 1999. <https://doi.org/10.3133/fs15599>
- KULAIF, Y.** **A Nova Configuração da Industria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil.** CETEM/CNPQ. Rio de Janeiro, p. 244. 1999.
- LOBO, V.** **O Mercado e o Desafio da Industria de Fertilizantes no Brasil.** [S.l.], p. 17. 2008.
- MILLS, H. A.; JONES, J. B.** **Plant analysis handbook II. A practical sampling, preparation, analysis, and interpretation guide.** Athen, GA: MicroMacro Publishing, Inc, 1996.
- POTASHCORP.** **PotashCorp Online Annual Report.** Saskatoon, SK. 2010.

PROCHNOW, L. I. et al. **Characterization and Agronomic Evaluation of Single Superphosphates Varying in Iron Phosphate Impurities.** AGRONOMY JOURNAL, v. 95, MARCH–APRIL 2003. <https://doi.org/10.2134/agronj2003.0293>

SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Glossary of Soil Science Terms.** Madison, WI: Soil Science Society of America, 2008.

STEWART, M. W. et al. **The Contribution of Commercial Fertilizer Nutrients to Food Production.** Agronomy Journal, February 2005. 01-06.

TVA, U. S. D. O. A. **Superphosphate:** Its History, Chemistry, and Manufacture. Washington. D.C.: [s.n.], 1964.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2012.** Reston, Virginia. 2012.

VALE FERTILIZANTES. **HISTÓRICO DA PESQUISA GEOLÓGICA NA MINA DO BARREIRO.** Vale Fertilizantes. Araxá, p. 4-5. 2010.

VALE FERTILIZANTES. **Apresentação Institucional.** Vale Fertilizantes S.A. Uberaba. 2011.