



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



ESTUDO DA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓXIDOS DE FERRO NA PRODUÇÃO
INDUSTRIAL DE ÁCIDO FOSFÓRICO

GUSTAVO PAIVA RIBEIRO



Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



ESTUDO DA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓXIDOS DE FERRO NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ÁCIDO FOSFÓRICO

Gustavo Paiva Ribeiro

Orientador: Carla Eponina Hori

Coorientador: Eloízio Júlio Ribeiro

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

Uberlândia – MG

2018

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

R484e Ribeiro, Gustavo Paiva, 1984-
2018 Estudo da redução do teor de óxidos de ferro na produção
 industrial de ácido fosfórico [recurso eletrônico] / Gustavo Paiva
 Ribeiro. - 2018.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Coorientador: Eloízio Júlio Ribeiro.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.18>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Ácido fosfórico. 3. Fertilizantes. 4.
Óxidos de 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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA

Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Defesa de: Tese de Doutorado, 14/2018, PPGEQ

DATA: 30 de julho de 2018 - 14:30

DISCENTE: 11413EQU004 - Gustavo Paiva Ribeiro

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo da redução do teor de óxidos de ferro na produção industrial de ácido fosfórico

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos

LINHA DE PESQUISA: Termodinâmica, Cinética Química e Reatores

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Estudo da reação de rocha fosfática e ácido sulfúrico para produção de fertilizantes

Às 14 horas e 30 minutos do dia 30 de julho do ano de 2018, na sala 1K228 - *Campus* Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, reuniu-se a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Rogério Contato Guimarães - CBMM/Araxá; David Maikel Fernandes - Uniube/Uberaba; José Roberto Delalibera Finzer - Uniube/Uberaba; Cláudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU; Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU; Eloízio Júlio Ribeiro - PPGEQ/UFU, coorientador e Carla Eponina Hori - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Carla Eponina Hori, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais.

Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou o candidato aprovado e não estabeleceu novo título para o trabalho.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos às 18 horas e 40 minutos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/07/2018, às 18:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Carla Eponina Hori, Presidente de Comissão**, em



30/07/2018, às 18:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Membro de Comissão**, em 30/07/2018, às 18:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **José Roberto Delalibera Finzer, Usuário Externo**, em 30/07/2018, às 18:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **David Maikel Fernandes, Usuário Externo**, em 31/07/2018, às 09:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Eloizio Julio Ribeiro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/07/2018, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Rogério Contato Guimarães, Usuário Externo**, em 11/09/2018, às 10:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0600103** e o código CRC **FB8D0C6B**.

Resumo

O ácido fosfórico é o segundo ácido inorgânico mais produzido e consumido no mundo e o mais importante intermediário na produção de fertilizantes fosfatados, sendo utilizado em todas as formulações de fosfatos de alta concentração. A qualidade e utilização agronômica dos fertilizantes produzidos com ácido fosfórico é altamente dependente dos teores de contaminantes presentes no mesmo, sobretudo óxidos de ferro. A presença de óxidos de ferro diversos podem gerar fosfatos de ferro nos fertilizantes, parcialmente insolúveis em citrato neutro de amônio (CNA) e totalmente insolúveis em água, de menor valor agrônômico e comercial. Aproximadamente 95% dos concentrados fosfáticos utilizados no Brasil são oriundos de rochas fosfáticas lavradas em minas de origem ígneas, que apresentam como principais contaminantes óxidos de ferro, cuja remoção total do minério durante sua concentração é inviável técnica e economicamente. Visando a melhoria da qualidade do ácido fosfórico e sua ampla utilização para produção de fertilizantes, assim como possibilitar a utilização de concentrados fosfáticos com elevados teores de contaminantes, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de rotas para remoção dos óxidos de ferro presentes no ácido. Realizou-se em experimentos de bancada testes preliminares de 43 rotas distintas de purificação de ácido fosfórico, das quais 4 apresentaram potencial para mapeamento através de planejamentos compostos centrais (PCC). Os planejamentos indicaram que o uso do ácido aminotri(metileno fosfônico) foi capaz de reduzir em até 75% o teor de Fe_2O_3 presente no ácido fosfórico nas condições de temperatura e tempo de precipitação especificados. Para validação da rota desenvolvida em bancada, foi realizado teste piloto seguido de dois testes industriais em unidade produtora com capacidade de 900 t/dia de ácido fosfórico em base P_2O_5 , para o qual foram utilizados 50 toneladas do reagente em teste. Os testes indicaram viabilidade técnica e industrial para remoção de óxidos de ferro e consequente purificação do ácido fosfórico.

Palavras-chave: ácido fosfórico, remoção de ferro, fertilizantes

Abstract

Phosphoric acid is the second most produced and consumed inorganic acid in the world and the most important chemical intermediate in the production of phosphate fertilizers, serving as raw material for all high concentration phosphates. The agronomic potential of fertilizers produced with phosphoric acid is highly dependent on its contaminant levels, especially iron oxides. The presence of various iron oxides on phosphate rocks or concentrates can generate fertilizers containing iron phosphates, which are partially soluble on neutral ammonium citrate (NAC) and water-insoluble, therefore of lesser agronomic and commercial value. Approximately 95% of the phosphate rocks used in Brazil originates from igneous mines, on which iron oxides are the main contaminants and its total removal during the rocks' beneficiation is technical and economically unfeasible. Aiming at improving the phosphoric acid quality for fertilizer production, as well as enabling the use of phosphate concentrates with high contaminant levels as raw material for its production, the present work had as objective the development of routes enabling the removal of iron oxides from the acid. Preliminary bench tests of 43 different purification routes led to 4 potential processes, which were mapped through the Central Composite Design (CCD) technique. The experimental designs results showed that up to 75% of the Fe_2O_3 was removed from phosphoric acid by the usage of aminotris(methylenephosphonic acid) on the defined temperature and precipitation time. To validate the developed route, a pilot test followed by two industrial trials conducted on a 900 t P_2O_5 /day industrial site, on which were consumed 50 metric tons of test reagent. The trials indicated technical and industrial viability for the iron oxides removal thus leading to consequent purification of phosphoric acid.

Key-words: phosphoric acid, iron removal, fertilizers

Sumário

Resumo.....	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xi
Simbologia	xiii
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 – Aspectos gerais	1
1.2 – Objetivos do trabalho	3
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 – Produção e Mercado de Fertilizantes	5
2.2 – Fertilizantes Fosfatados.....	9
2.3 – Ácido Fosfórico.....	15
2.3.1 – Aspectos Gerais	15
2.3.2 – Histórico da produção de ácido fosfórico.....	27
2.3.3 – Matérias-Primas.....	29
2.3.4 – Reações Químicas e Contaminantes na Produção de Ácido Fosfórico.....	40
2.3.5 – Produção de Ácido Fosfórico	45
2.3.6 – Concentração de Ácido Fosfórico	51
2.3.7 – Purificação de Ácido Fosfórico	56
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	60
3.1 – Materiais.....	60
3.1.1 – Reagentes.....	60
3.1.2 – Equipamentos	62
3.2 – Métodos.....	63
3.2.1 – Amostragem	63
3.2.2 – Mapeamento de Rotas Potenciais.....	63

3.2.3 – Planejamento Experimental.....	67
3.2.4 – Reações para Remoção de Ferro	69
3.2.5 – Metodologias Analíticas para Caracterização	71
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	78
4.1 – Mapeamento de Rotas Potenciais	78
4.2 – Planejamentos Experimentais	85
4.2.1 – PCC 1 – DTPMP à 60%	86
4.2.2 – PCC 2 – ATMP à 40%	100
4.2.3 – PCC 3 – Mistura de Poliacrilatos e Ácidos Fosfônicos.....	107
4.2.4 – PCC 4 – ATMP à 27%	119
4.2.5 – Considerações Finais	124
4.4 – Testes Industriais.....	127
4.1 – Teste Industrial 1	128
4.2 – Teste Industrial 2	137
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões	148
5.1 – Mapeamento de Rotas Potenciais.....	148
5.2 – DTPMP	149
5.3 – ATMP	149
5.4 – Mistura de Poliacrilatos Associados à Ácidos Fosfônicos	150
5.5 – Testes Industriais	150
5.6 – Considerações Finais	150
Referências Bibliográficas	152

Lista de Figuras

Figura 2.1: Evolução brasileira da produção de grãos em relação à área plantada, fertilizantes entregues e produtividade, em base percentual, criado com base nos dados Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017).....	7
Figura 2.2: Fluxo produtivo da cadeia de fertilizantes NPK (VALE FERTILIZANTES, 2011).....	7
Figura 2.3: Imagens de microscopia de cristais de apatita provenientes de rocha fosfática ígnea, com impregnação por oxi-hidróxidos de ferro e associação com cristais de magnetita (SAITO e CAMISASSA, 2013)	12
Figura 2.4: Imagens de microscopia de concentrados fosfáticos, onde colorações não translúcidas indicam heterogeneidade composicional e presença de óxidos de ferro (SAITO e CAMISASSA, 2013).....	12
Figura 2.5: Sistema $\text{CaSO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$: 1 - Curva de equilíbrio termodinâmico do gesso hemidrato e dihidrato, com gesso DH abaixo da curva e HH sobre a curva; 2 - Ponto de ebulição do ácido fosfórico; 3 - Curva de equilíbrio termodinâmico do gesso hemidrato e anidro; 4 - Curva de equilíbrio termodinâmico do gesso anidro metaestável; demarcações em vermelho denotam os pontos de operação usuais para as rotas DH e HH (Editado de BECKER, 1989) 18	18
Figura 2.6: Cristais dihidratos, agulhados, imagem de MEV, com aproximação em 300 vezes (SMITH, 2006)	19
Figura 2.7: Cristais hemidratos, com aspecto ortorrômbico, imagem de MEV, com aproximação em 400 vezes (SMITH, 2006).....	19
Figura 2.8: Fluxograma básico de uma unidade produtora de ácido fosfórico (do autor)	21
Figura 2.9: Complexo produtor de ácido fosfórico localizado em Uberaba – MG: A - pilha de gesso; B - complexo produtivo (do autor)	21
Figura 2.10: Perda por inatacado com recobrimento por sulfato de cálcio (MOSAIC FERTILIZANTES, 2009), onde 1 representa fluorapatita não reagida, 2 a formação de fosfato monocalcico e 3 o recobrimento com sulfato de cálcio.....	23
Figura 2.11: Perda por cocrystalizado (SMITH, 1993).....	24
Figura 2.12: Cristais em situação de equilíbrio de perdas de P_2O_5 , com presença de cristais DH agulhados e translúcidos: A - perdas por inatacado; B - perdas por cocrystalizado demarcadas pela legenda B (do autor).....	25

Figura 2.13: Cristais DH mal formados, com perdas por cocrystalizado, denotados pelos cristais de colorações amarelada e não translúcidas, ausência de cristais de aspecto agulhado pelo baixo teor de excesso de sulfato e aspecto de umidade da região inferior da imagem pelas perdas solúveis (do autor).....	26
Figura 2.14: Microscopia de cristais de gesso: A - partículas de apatita não reagidas; B - perdas por inatacado associadas a perdas por cocrystalizado; C - óxidos de ferro não solubilizados no meio provenientes de magnetita ou de desgaste de equipamentos da unidade (do autor)	27
Figura 2.15: Fluxograma típico de tratamento mineral (LUZ, SAMPAIO e ALMEIDA, 2004).....	30
Figura 2.16: Fluxograma genérico de concentração mineral para fosfatos ígneos (LEAL FILHO, 2013).....	31
Figura 2.17: Fluxograma de produção de ácido sulfúrico por rota de contato (MCKETTA, 1982)	36
Figura 2.18: Conversão de SO_2 à SO_3 (LOUIE, 2005).....	39
Figura 2.19: Fluxograma típico rota DH (do autor, baseado em unidade industrial em operação)	45
Figura 2.20: Sistema de ataque consistindo em reator multicompartimentado, três digestores e resfriamento através de recirculação de lama fosfórica a <i>flash cooler</i> (do autor, adaptado de unidade industrial em operação).....	47
Figura 2.21: Fluxo típico de filtro em processo DH (do autor).....	48
Figura 2.22: Filtro em operação, após primeira lavagem da torta, com geração da corrente de ácido de reciclo (do autor)	49
Figura 2.23: Filtro com secção de geração de vácuo, em montagem, onde A é o ponto de conexão ao sistema de vácuo da unidade, B são os mangotes, individuais para cada bandeja do filtro, onde coleta-se as correntes de ácido, C o duto onde alimenta-se a corrente para a primeira lavagem da torta, e D a caixa de vácuo, onde partições internas separam os fluxos de ácido não clarificado, ácido de reciclo e ácido fraco (do autor).....	49
Figura 2.24: Decantador industrial em operação (do autor).....	50
Figura 2.25: Fluxograma de processo de concentração de ácido (do autor, baseado em unidade industrial em operação).....	52
Figura 2.26: Trocadores de calor para ácido fosfórico (do autor).....	54

Figura 2.27: Bloco de grafite para aquecimento do ácido fosfórico através da condensação de vapor saturado, onde os dutos verticais apresentam fluxo ascendente de ácido fosfórico (A) e dutos horizontais apresentam fluxo de vapor e condensado (B) (do autor).....	54
Figura 2.28: Bicos para alimentação de água em torre de absorção de H_2SiF_6 (do autor)	55
Figura 2.29: Condensadores barométricos	56
Figura 2.30: Ácido fosfônico.....	60
Figura 2.31: Ácido aminotri(metileno fosfônico) - ATMP	60
Figura 3.1: Sistema reacional	70
Figura 3.2: Filtração de amostra	70
Figura 4.1: Ácidos gerados após filtração, testes 1 a 13	80
Figura 4.2: Precipitados gerados, testes 1 a 5.....	80
Figura 4.3: Sistema de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C (FRAZIER, WAERSTAD, <i>et al.</i> , 1989).....	83
Figura 4.4: PCC 1 – Resposta $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ em função do tempo de precipitação e temperatura de reação	87
Figura 4.5: PCC 1 – Resposta $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação.....	88
Figura 4.6: PCC 1 – Resposta $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação.....	88
Figura 4.7: PCC 1 – Pós precipitação nas amostras, após filtração das mesmas	89
Figura 4.8: PCC 1 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$	90
Figura 4.9: PCC 1 - Resposta $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do tempo de precipitação e temperatura de reação	91
Figura 4.10: PCC 1 - Resposta $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação.....	92
Figura 4.11: PCC 1 – Resposta $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação.....	92
Figura 4.12: PCC 1 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	94
Figura 4.13: PCC 1 - Resposta $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ em função do tempo de precipitação e temperatura de reação	95

Figura 4.14: PCC 1 - Resposta P_2O_5/MgO em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação.....	95
Figura 4.15: PCC 1 - Resposta P_2O_5/MgO em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação.....	96
Figura 4.16: PCC 1 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/MgO	97
Figura 4.17: PCC 2 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função do tempo de precipitação e temperatura de reação.....	102
Figura 4.18: PCC 2 - Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação.....	102
Figura 4.19: PCC 2 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação.....	103
Figura 4.20: PCC 2 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Fe_2O_3	104
Figura 4.21: PCC 3 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função do tempo de precipitação e temperatura de reação.....	108
Figura 4.22: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação.....	109
Figura 4.23: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação.....	109
Figura 4.24: PCC 3 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Fe_2O_3	110
Figura 4.25: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função do tempo de precipitação e temperatura de reação.....	111
Figura 4.26: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação.....	112
Figura 4.27: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação.....	112
Figura 4.28: PCC 3 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Al_2O_3	113
Figura 4.29: PCC 3 - Resposta P_2O_5/MgO em função do tempo de precipitação e temperatura de reação.....	114

Figura 4.30: PCC 3 - Resposta P_2O_5/MgO em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação.....	115
Figura 4.31: PCC 3 - Resposta P_2O_5/MgO em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação.....	115
Figura 4.32: PCC 3 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/MgO	116
Figura 4.33: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação.....	120
Figura 4.34: PCC 4 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Fe_2O_3	121
Figura 4.35: PCC 2 – Sólidos gerados no experimento 6	126
Figura 4.36: Teste de sedimentação após 30 horas	126
Figura 4.37: Seleção e testes de floculantes: 1 - polímero aniônico de alta carga, 2 - polímero aniônico de baixa carga; 3 - polímero aniônico de média carga; a – após dosagem do polímero; b – após 60 s de adição.....	127
Figura 4.38: Fluxograma simplificado do teste industrial (do autor).....	129
Figura 4.39: Vaso de reciclo, com demarcação do ponto de dosagem (do autor).....	129
Figura 4.40: Isotanke e sistema de dosagem (do autor)	130
Figura 4.41: Carga alimentada de concentrado fosfático vs ATMP alimentado.....	130
Figura 4.42: Percentual de ATMP alimentado no decorrer do teste	131
Figura 4.43: Carga alimentada vs ATMP alimentado	131
Figura 4.44: Densidades vs ATMP alimentado.....	132
Figura 4.45: Densidade fluxo de fundo do decantador vs ATMP alimentado	132
Figura 4.46: Teores de ferro nas correntes de entrada e saída	134
Figura 4.47: Perdas de P_2O_5 no gesso	135
Figura 4.48: Distribuição granulométrica das amostras de gesso	136
Figura 4.49: Imagens por microscopia	136
Figura 4.50: Fluxograma do segundo teste industrial	138
Figura 4.51: Ponto de alimentação do ATMP ao tanque de cura.....	139
Figura 4.52: Consumo vs estoque de ATMP	140
Figura 4.53: Consumo percentual de ATMP.....	140
Figura 4.54: Superfície do tanque às 10:30, com aproximação	141
Figura 4.55: Superfície do tanque às 16:00, sem aproximação.....	141

Figura 4.56: Floculação dos fosfonatos de ferro no decantador.....	142
Figura 4.57: Saída de fosfonatos de ferro junto ao ácido clarificado	143
Figura 4.58: Lama de retorno do decantador	144
Figura 4.59: Torque do raspador do decantador.....	144
Figura 4.60: Teores de ferro nas correntes do sistema	145
Figura 4.61: Perdas de P_2O_5 no gesso	146
Figura 4.62: P_2O_5 disponível	147

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Descritivo dos três macronutrientes primários (IFA, 2017)	8
Tabela 2.2: Resumo fosfatos sedimentares e ígneos (LEAL FILHO, 2013).....	11
Tabela 2.3: Perdas de concentração de fosfatos ígneos (LEAL FILHO, 2013)	32
Tabela 2.4: Rotas típicas de purificação de ácido fosfórico (GILMOUR, 2014).....	58
Tabela 3.1: Reagentes e condições reacionais - ácido diluído.....	64
Tabela 3.2: Reagentes e condições reacionais - ácido concentrado	65
Tabela 3.3: Planejamentos compostos centrais – variáveis e níveis.....	68
Tabela 3.4: Planejamentos Compostos Centrais.....	69
Tabela 4.1: Mapeamento de remoção de óxidos de ferro em ácido diluído	79
Tabela 4.2: Mapeamento de remoção de óxidos de ferro em ácido concentrado	82
Tabela 4.3: PCC1 - Resultados analíticos ácido fosfórico	86
Tabela 4.4: PCC 1 - Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P_2O_5/Fe_2O_3	86
Tabela 4.5: PCC 1 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Al_2O_3	91
Tabela 4.6: PCC 1 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/MgO	94
Tabela 4.7: PCC 1 – Caracterização dos precipitados formados.....	97
Tabela 4.8: PCC 1 – Massas precipitadas.....	98
Tabela 4.9: PCC 1 – Água de lavagem.....	99
Tabela 4.10: PCC 2 - Resultados analíticos ácido fosfórico	100
Tabela 4.11: PCC 2 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Fe_2O_3	101
Tabela 4.12: PCC 2 – Caracterização dos precipitados formados.....	105
Tabela 4.13: PCC 2 – Massas precipitadas.....	105
Tabela 4.14: PCC 2 – Água de lavagem.....	106
Tabela 4.15: PCC 3 - Resultados analíticos ácido fosfórico	107
Tabela 4.16: PCC 3 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Fe_2O_3	108

Tabela 4.17: PCC 3 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Al_2O_3	111
Tabela 4.18: PCC 3 - Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P_2O_5/MgO	114
Tabela 4.19: PCC 3 – Caracterização dos precipitados formados.....	117
Tabela 4.20: PCC 3 – Massas precipitadas.....	118
Tabela 4.21: PCC 3 – Água de lavagem.....	118
Tabela 4.22: PCC 4 - Resultados analíticos ácido fosfórico	119
Tabela 4.23: PCC 4 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Fe_2O_3	120
Tabela 4.24: PCC 4 – Caracterização dos precipitados formados.....	122
Tabela 4.25: PCC 4 – Massas precipitadas.....	122
Tabela 4.26: PCC 4 – Água de lavagem.....	123
Tabela 4.27: Comparativo entre os tratamentos	124
Tabela 4.28: Comparativo entre os PCC2 e PCC4	125
Tabela 4.29: Teores dos sólidos precipitados.....	146

Simbologia

RCP – Relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$

WPA – *Wet Process Acid*, processo por via úmida

DH – Gesso dihidrato

HH – Gesso hemidrato

HRC – Rota de recristalização de hemidrato

DHH – Rota di/hemidrato

HDH – Rota hemi/dihidrato

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

PCC – Planejamento composto central

CNA – Citrato neutro de amônio

PCC – Planejamento composto central

ATMP – Ácido aminotri(metileno fosfônico)

DTPMP – Ácido dietilenotriamino penta(metileno fosfônico)

HEPD – Ácido etidrônico

SSP – Superfosfato simples

TSP – Superfosfato triplo

MAP – Fosfato monoamônico

DAP – Fosfato diamônico

RCP – Relação do teor de óxidos de cálcio pelo teor de P_2O_5

Capítulo 1 - Introdução

1.1 – Aspectos gerais

As Nações Unidas estimam que a população mundial irá atingir 8,5 bilhões de pessoas em 2030, com uma taxa média anual de crescimento de 1,1%. A maior parte desse incremento populacional é esperado na África e Ásia, embora modestos incrementos ocorrerão na América Latina e Caribe, América do Norte e Oceania (UNITED NATIONS, 2017). Com maior população, ocorrerá necessariamente aumento da demanda de produção de alimentos, num cenário em que as áreas cultiváveis permanecerão relativamente constantes. Portanto, aumentar a produtividade agrícola por hectare cultivado é essencial para a manutenção da população mundial, e a fertilização do solo é um dos principais métodos para se atingir tal incremento (JASINSKI, KRAMER, *et al.*, 1999). A adequada utilização de fertilizantes antes do plantio é essencial para o rendimento das plantações, onde se estima que 40% à 60% da massa total produzida na agricultura pode ser atribuída à fertilização (STEWART, DIBB, *et al.*, 2005).

Um fertilizante é definido como “substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas” (MAPA, 2004). Embora tais nutrientes geralmente estejam presentes no solo, os mesmos apresentam concentrações consideravelmente inferiores às necessárias para possibilitar o crescimento e produtividade requeridos economicamente para a produção agrícola. Desses nutrientes, salienta-se os macronutrientes primários, Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), expressos industrialmente e comercialmente sob as formas de Nitrogênio (N), Pentóxido de Fósforo (P_2O_5) e Óxido de Potássio (K_2O). Os fertilizantes fornecedores de P_2O_5 para as culturas apresentam quase que em sua totalidade a rocha fosfática como matéria-prima principal (SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 2008).

Aproximadamente 95% das rochas fosfáticas em utilização no Brasil são provenientes de minas de origem ígneas, devido à origem geológica do país (LOBO, 2008). Nessas minas é lavrada 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. Há diversos contaminantes em toda sua formação, sendo necessárias, portanto, diversas etapas de beneficiamento, que envolvem moagem, separação magnética, hidrociclonação, flotação,

dentre outras, objetivando à concentração dos minérios lavrados através da retirada de impurezas, gerando-se o produto denominado concentrado fosfático. 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 concentrado fosfático 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 ígneas são os óxidos de ferro, geralmente expressos na forma de Fe_2O_3 , presentes nas formas de hematita, magnetita, ilmenita, goethita, dentre outras, cuja remoção total dos minérios é inviável técnica e economicamente. Com o consequente avanço das frentes de lavra nas minas ocorre o incremento do teor de contaminantes no minério lavrado, o que necessariamente aumenta o teor dos mesmos nos produtos posteriores da cadeia produtiva (KULAIF, 1999).

Diversas formulações de fertilizantes fosfatados utilizam como matéria-prima intermediária o ácido fosfórico, cuja produção em quase sua totalidade é realizada através da rota úmida. O ácido fosfórico produzido pela rota úmida mantém em sua composição a maior parte das impurezas presentes nos concentrados fosfáticos utilizados em sua produção. Portanto, o minério utilizado para a produção dos concentrados apatíticos influencia não apenas a rota de processo, mas também a composição, características e potencial de utilização do ácido fosfórico produzido. O ácido fosfórico é um intermediário da produção de fertilizantes, e quaisquer contaminantes presentes no mesmo são agregados aos produtos que o utilizam como matéria-prima. Uma elevada presença de contaminantes nas formulações finais causam redução de qualidade das mesmas, seja por mecanismo de diluição dos nutrientes de interesse ou por mecanismos de insolubilização (BECKER, 1989).

A presença de óxidos de ferro na solubilização das apatitas gera a formação de fosfatos de ferro, 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). Com crescentes teores de óxidos de ferro, diversos depósitos ígneos em utilização no Brasil geram ácidos fosfóricos com elevados teores de fosfatos de ferro (VALE FERTILIZANTES, 2010). Tais ácidos, quando utilizados, resultam em maiores índices de produção de produtos fora de suas especificações químicas e físicas, que requerem manobras operacionais dispendiosas como misturas de lotes antecedendo a expedição ou reprocesso para serem expedidos como produtos. Outro recurso usual nos processos industriais brasileiros é a destinação dos concentrados fosfáticos com maiores teores de contaminantes para produção de

fertilizantes de baixa concentração, enquanto concentrados fosfáticos com maior índice de pureza são segregados para produção de ácido fosfórico e formulações de alta concentração.

Portanto, incrementos nos teores de óxidos de ferro nos concentrados fosfáticos irão gerar limitações técnicas e econômicas na cadeia produtiva de fertilizantes fosfatados, que invariavelmente irão reduzir a disponibilização dos mesmos para utilização agrícola. Dessa forma, deve-se desenvolver métodos para a mitigação dos efeitos dos óxidos de ferro presentes nos concentrados fosfáticos, ou dos fosfatos de ferro presentes no ácido fosfórico, visando a sustentabilidade da indústria nacional em um período em que haverá aumento mundial da demanda de fertilizantes. Tem-se como método usual para a redução dos efeitos dos teores de óxidos de ferro presentes nos concentrados sua remoção nos processos de concentração mineral, porém, conforme anteriormente mencionado, tais rotas apresentam limitações técnicas e econômicas.

Uma hipótese para tornar tal remoção possível em processos industriais é o desenvolvimento de rotas para remoção de óxidos de ferro no ácido fosfórico. Tais rotas possuem vantagens inerentes quando comparadas com a remoção dos mesmos dos concentrados fosfáticos, já que os contaminantes presentes no ácido possuem composição relativamente uniforme. Em adição, como o ácido fosfórico apresenta tais contaminantes em forma solúvel, mecanismos de precipitação específicos para óxidos de ferro podem ser aplicados, já que as rotas de processo para ácido fosfórico incluem necessariamente etapas de clarificação do ácido.

O presente trabalho foi desenvolvido em unidades industriais produtoras de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados localizadas na região sudeste do Brasil, em experimentos realizados em escalas de bancada, piloto e industrial, objetivando a remoção de óxidos de ferro presentes no ácido fosfórico em processamento.

1.2 – Objetivos do trabalho

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar o potencial de remoção de óxidos de ferro presentes no ácido fosfórico, através dos seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os principais fatores cinéticos que produzem alterações na precipitação de óxidos de ferro no ácido fosfórico, permitindo o mapeamento de variáveis dentro de intervalos factíveis em um processo industrial;

- Verificar através da literatura e experimentos preliminares de bancada, rotas potenciais para remoção de óxidos de ferro em ácido fosfórico;
- Realizar planejamento estatístico para a remoção de óxidos de ferro com os reagentes que apresentarem nos experimentos preliminares maiores potenciais de remoção de óxidos de ferro, associados à minimização das perdas de P_2O_5 que podem ser inerentes à rota de remoção;
- Avaliar o potencial técnico e econômico da remoção industrial de óxidos de ferro, mediante a execução de testes piloto e testes industriais que validem as rotas mapeadas em bancada;
- Definir rotas de utilização ou descarte industrial para os óxidos de ferro formados reacionalmente.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Produção e Mercado de Fertilizantes

O Brasil é um país com grande vocação ao agronegócio e grande parte de suas atividades econômicas são guiadas por tal potencial. Aproximadamente 23% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro se deve ao agronegócio, considerando-se os segmentos de insumos, produção primária, agroindústria e serviços, nas áreas agrícolas e pecuárias (CNA, 2016). Diversos são os fatores que determinam o potencial agrícola brasileiro, como o clima favorável, grande área agricultável, abundância de radiação solar e grande disponibilidade de recursos hídricos, fatores que renderam ao Brasil a alcunha de “futuro celeiro do mundo”. No entanto, os solos brasileiros, sobretudo na região de cerrado que representa 23% da área territorial brasileira, apresentam elevada acidez, desuniformidade pluviométrica e baixa concentração de nutrientes essenciais ao crescimento das plantas. Tais problemas podem ser corrigidos por calagem, irrigação e, finalmente, fertilização dos solos (ALCARDE, GUIDOLIN e LOPES, 1998).

Fertilizantes ou adubos, portanto, são quaisquer tipos de substância aplicada ao solo ou tecidos vegetais objetivando o fornecimento de um ou mais nutrientes essenciais ao crescimento das plantas. Conforme definição do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento no decreto 4954/2004, um fertilizante é uma “substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas” (MAPA, 2004).

A utilização de fertilizantes e corretivos agrícolas são responsáveis, em média, por 50% de ganho de produtividade em culturas. Tal utilização é feita usualmente em massas que podem chegar à diversas toneladas aplicadas por hectare de solo, conforme formulação de fertilizantes requerida, de modo que compõem uma elevada fração do investimento requerido pelos produtores rurais e definem a viabilidade econômica da produção. De modo a serem eficientes, as formulações de fertilizantes devem contemplar os diversos nutrientes necessários ao metabolismo e crescimento das plantas, devem ser adequadamente aplicados e devem possuir características de qualidade química e física que incrementem sua efetiva absorção (LOPES e GUILHERME, 2000). Embora tais nutrientes geralmente estejam presentes no solo, eles estão em concentrações inferiores às necessárias para a otimização do crescimento e produtividade requeridos economicamente para a produção agrícola. As plantas necessitam de diversas substâncias químicas, fornecidas usualmente através da aplicação de misturas de compostos que os apresentem em formas absorvíveis. Esses compostos ou nutrientes são

formalmente divididos em macronutrientes primários e secundários (necessários em maiores concentrações para o crescimento e metabolismo celular das plantas, classificados por primário e secundário pelo grau de importância de seu efeito nos organismos vegetais) e micronutrientes ou oligoelementos (necessários em baixas concentrações). Os macronutrientes usualmente constituem, em base seca, de 0,15 a 6% da massa dos tecidos celulares das plantas, enquanto os micronutrientes constituem menos que 0,04% das estruturas celulares vegetais (MILLS e JONES, 1996). Os principais nutrientes classificados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento são (MAPA, 2007):

a) macronutrientes primários: Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K), expressos nas formas de Nitrogênio (N), Pentóxido de Fósforo (P_2O_5) e Óxido de Potássio (K_2O);

b) macronutrientes secundários: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S), expressos nas formas de Cálcio (Ca) ou Óxido de Cálcio (CaO), Magnésio (Mg) ou Óxido de Magnésio (MgO) e Enxofre (S); e

c) micronutrientes: Boro (B), Cloro (Cl), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Zinco (Zn), Cobalto (Co), Silício (Si) e outros elementos que a pesquisa científica vier a definir, expressos nas suas formas elementares.

Os teores dos macronutrientes primários presentes nos fertilizantes são expressos na forma N-P-K, dos quais 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). Uma formulação expressa como 03-17-04 apresentaria, portanto, 3% de nitrogênio, 17% de P_2O_5 e 4% de K_2O . Os teores de fósforo e potássio são expressos em sua forma oxidada por fatores históricos e habituais da indústria de fertilizantes, pois as análises de quantificação desses teores eram executadas no século XIX através da incineração da amostra (TVA, 1964). Conforme legislação brasileira, para os fosfatos acidulados, parcialmente acidulados e misturas que os contenham, os teores de P_2O_5 são expressos em referência ao teor solúvel em citrato neutro de amônio + H_2O , e não em referência ao teor de P_2O_5 total (MAPA, 2007).

Na Figura 2.1 é apresentada a evolução brasileira da produção de grãos, fertilizantes entregues, área plantada e a produtividade em relação à área cultivada, utilizando-se como base o ano de 2011. Verifica-se que embora houve incremento da área plantada na ordem de 20%, ocorreu também incremento médio da produtividade por área plantada, gerando consequente aumento da produção total de grãos na ordem de 40%. Tal diferença se deu por efeito das entregas de fertilizantes e boas práticas agronômicas adotadas (CONAB, 2017).

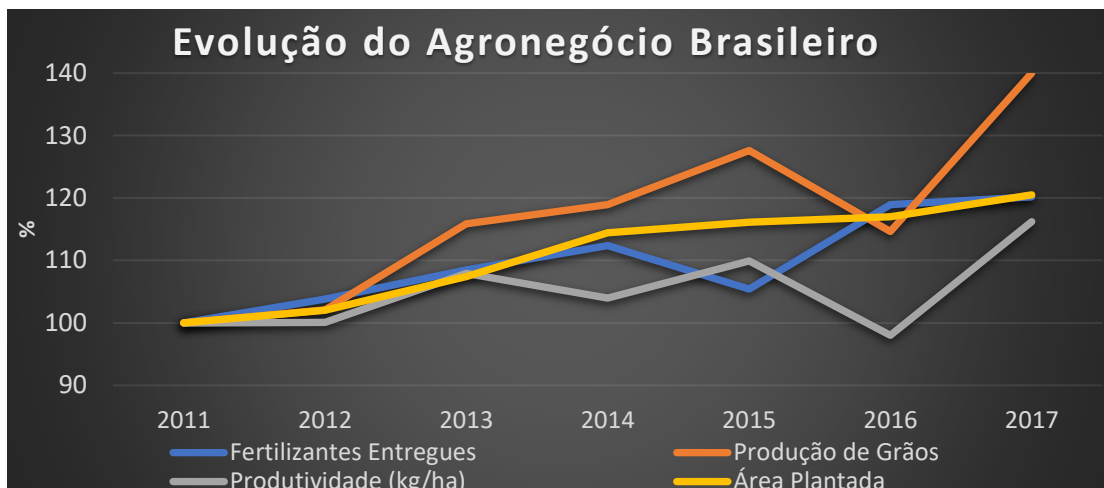


Figura 2.1: Evolução brasileira da produção de grãos em relação à área plantada, fertilizantes entregues e produtividade, em base percentual, criado com base nos dados Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017)

Os nutrientes requeridos às plantas são produzidos através de diversas rotas tecnológicas e industriais, e um diagrama esquemático da indústria de produção de fertilizantes em seus processos mais usuais é apresentado na Figura 2.2. Tais rotas demonstram a produção industrial dos principais macronutrientes, N, P e K, assim como a principal rota de adição de enxofre à cadeia produtiva, através da produção e utilização de ácido sulfúrico.

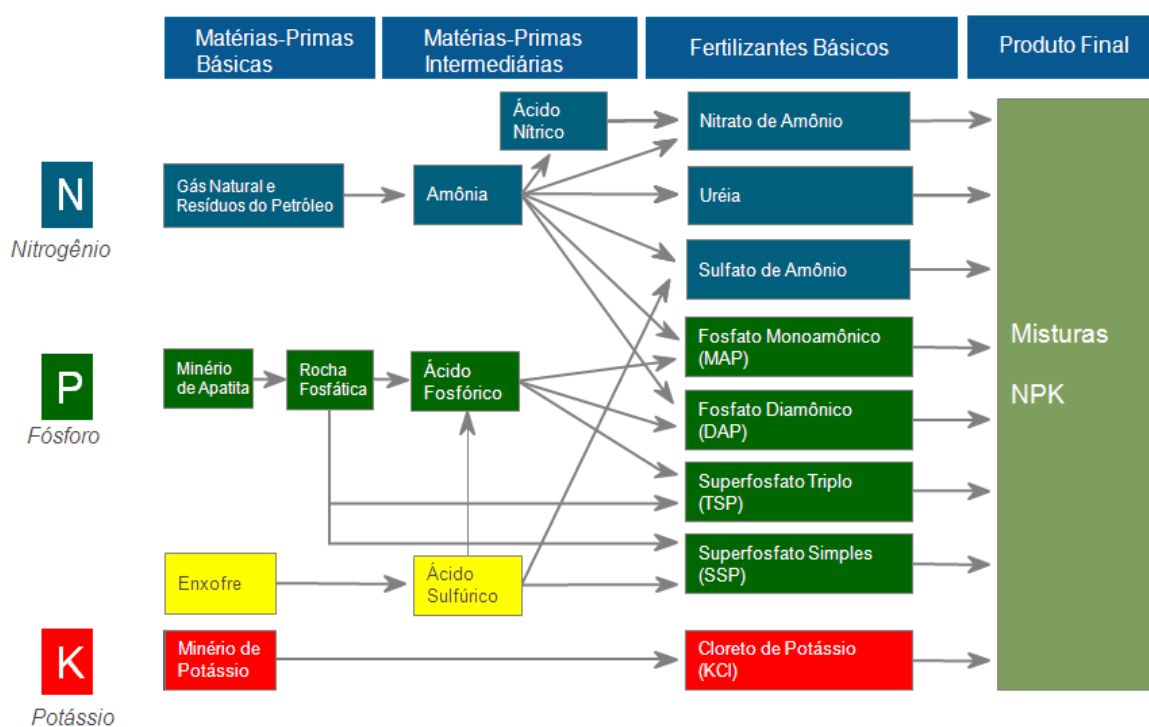


Figura 2.2: Fluxo produtivo da cadeia de fertilizantes NPK (VALE FERTILIZANTES, 2011)

O fluxo produtivo da cadeia dos fosfatos também demonstra a inserção de cálcio às formulações, já que o mesmo é o constituinte principal da apatita e integra a cadeia produtiva através do fosfato monocalcico, principal constituinte dos fosfatos supersimples e supertriplo. Gera-se também o sulfato de cálcio, subproduto principal da produção de ácido fosfórico.

A demanda mundial de fertilizantes deverá sofrer incrementos médios de 1,5% por ano no período de 2016/17 a 2021/22, com uma massa projetada de 199 Mt de consumo anual. Em termos de volumes, a América Latina e as regiões sul e leste da Ásia serão responsáveis por 75% do incremento previsto para a demanda, onde o crescimento previsto para a América Latina é sobretudo devido ao crescimento e retomada do crescimento econômico Brasileiro. Até 2021, haverá incremento na oferta de fertilizantes que irá superar a demanda do mercado nesse período. Tal incremento de oferta é resultado de projetos que foram iniciados no período de 4 a 8 anos atrás, que serão comissionados nos próximos 5 anos, de modo que o suprimento será amplo ou abundante nesse período (IFA, 2017).

O Brasil é grande dependente do mercado externo para fornecimento de suas demandas de fertilizantes. Em 2017, aproximadamente 75% das mais de 35 Mt de fertilizantes consumidos em território nacional foram importadas (ANDA, 2018). Na Tabela 2.1 são apresentadas as principais estatísticas de produção do mercado para os três macronutrientes primários.

Tabela 2.1: Descritivo dos três macronutrientes primários (IFA, 2017)

Reservas Mundiais	<u>Nitrogênio</u> Prontamente Disponível	<u>Fósforo</u> Limitadas	<u>Potássio</u> Grande Limitação
	Mais de 75 / + 200 (base amônio)	44 / + 100 (base P_2O_5)	12 / ~ 20 (base KCl)
Países Produtores / Empresas	# 1 – China # 2 – Rússia # 3 – Índia # 4 – EUA	# 1 – China # 2 – Marrocos # 3 – EUA # 4 – Rússia	# 1 – Canadá # 2 – Rússia # 3 – Bielorrússia # 4 – China
Características do Mercado	Regional	Global	Global
Posição Brasileira	Produção: 1 % Consumo: 3,4 %	Produção: 2,9 % Consumo: 11,5%	Produção: 1 % Consumo: 16,8 %
Investimentos Programados	China, Catar, Omã, Vietnam	China, Brasil, África do Sul, Marrocos, Peru	Canadá e Argentina

2.2 – Fertilizantes Fosfatados

O Brasil, conforme apresentado na Tabela 2.1, é um grande consumidor de fertilizantes fosfatados. Ocupando 23% da área territorial do Brasil, o cerrado é tido como o componente mais importante para a expansão agrícola brasileira, já que seu uso efetivo para agricultura se iniciou há aproximadamente 50 anos. Em termos agronômicos, o fósforo é o nutriente mais deficiente em solos de cerrado, sendo a limitação mais crítica para crescimento de plantas nesse ambiente. Devido às condições de baixo pH usualmente encontradas nos solos de cerrado, os mesmos apresentam alta capacidade de fixação do elemento P em associação com outros compostos presente (LOPES, 1994). Tem-se como destaques a presença de óxidos de alumínio e ferro, que em presença de frações solúveis de fósforo formam fosfatos de alumínio e de ferro, altamente insolúveis. Estima-se que 5% a 20% do fósforo solúvel adicionado ao solo seja aproveitado pela cultura que o recebeu, e que o restante seja fixado (ALCARDE, GUIDOLIN e LOPES, 1998).

Pelo papel que desempenha, o fósforo é tido como o grande responsável pela geração de energia para produção vegetal. É crucial na fotossíntese e na reprodução das plantas e participa ativamente do processo de crescimento e sustentação corporal dos vegetais e animais, distribuído no globo terrestre sob a forma de diversos compostos usualmente denominados fosfatos. O fósforo, devido à sua elevada reatividade, nunca é encontrado na sua forma elementar na natureza, sendo encontrado em formas oxidadas. A única fonte de fósforo com viabilidade técnica e econômica para utilização industrial é a rocha fosfática, oriundas de depósitos ígneos e sedimentares (DNPM, 2010).

Os depósitos de origem sedimentares constituem aproximadamente 85% das reservas de rocha fosfática mundial. Tais depósitos são denominados fosforitos, geralmente associados à carbonatos de cálcio e magnésio, óxidos de ferro e alumínio e traços de urânio. São originados sobretudo de sedimentos marinhos e são localizados sobretudo nos Estados Unidos, sudeste do México, Marrocos, Noroeste do Saara e Oriente Médio (DNPM, 2010). Os mesmos foram formados pela deposição de excrementos ou esqueletos de animais marinhos em bacias sedimentares marinhas, originalmente de baixa profundidade. Foram formados usualmente à baixas latitudes, no decorrer de milhões de anos, onde processos diagenéticos e sedimentares levaram esses sedimentos a concentrações que permitem sua utilização econômica. Os depósitos sedimentares apresentam teores variáveis de P_2O_5 , podendo apresentar desde percentagens baixas até teores que superam 35% em P_2O_5 , usualmente associados a

hidrocarbonetos oriundos da matéria orgânica, assim como a quartzo e óxidos diversos. Em tais depósitos, o fósforo é encontrado na forma de hidroxiapatita ou fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH},\text{F}]$ ou de apatita carbonatada $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3\text{OH})_3\text{F}]$, podendo ser encontrados quase puros, mas geralmente associados à argila, areia e carbonatos. Quando as formações sedimentares ocorrem sobre depósitos contendo óxidos de alumínio ou ferro, formam-se depósitos de fosfatos amorfos de alumínio ou ferro, denominados aluminofosfatos (KULAI, 1999).

Os depósitos sedimentares podem apresentar elevados teores de P_2O_5 , e muitas vezes requerem poucas operações unitárias de concentração para atingirem teores comercialmente viáveis. Usualmente, as operações recorrentes nas concentrações minerais de rochas fosfáticas sedimentares são o peneiramento para eliminação de contaminantes, e processos de deslamagem para remoção de argilas. Quando apresentam fosforitas finas, tem-se como rota de processo também a execução de operações de flotação para concentração, que são usualmente simples devido à facilidade de separação do quartzo das fosforitas. Tais mecanismos de concentração, associadas as suas usuais baixas profundidades e reservas com elevadas massas fazem dos fosforitos a opção mais economicamente viável para lavra e utilização industrial (ALBUQUERQUE, 1996).

Os minérios de fosfatos originários de depósitos ígneos estão presentes na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil, dentre outros. As principais fontes de fósforo desses depósitos pertencem ao grupo das apatitas, representado pela fórmula $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl},\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$, que são fosfatos cristalinos de cálcio. Os teores de P_2O_5 nesse tipo de depósito estão na faixa de 4% a 15% e tais depósitos apresentam mineralogias extremamente complexas devido à presença de impurezas ou contaminantes. Tais contaminantes podem reduzir drasticamente as recuperações metalúrgicas ou recuperações em massa nas usinas de concentração ou beneficiamento desses minérios, resultando em altos custos de produção e baixo aproveitamento das reservas minerais existentes (DNPM, 2010). Na Tabela 2.2 é apresentado um resumo com as principais diferenças entre os fosfatos ígneos e sedimentares.

As rochas fosfáticas de origem ígnea apresentam menores teores de P_2O_5 em suas minas, e apresentam como características gerais menores teores de P_2O_5 recuperável, que geram baixas recuperações metalúrgica e em massa, elevando consideravelmente o custo por tonelada dos concentrados fosfáticos gerados. As minas apresentam grande proporção de lamas primárias, que acarretam em elevadas perdas de apatitas ultrafinas e na necessidade da criação de circuitos de concentração visando à concentração do minério ultrafino. Tem-se também a necessidade de adequação granulométrica dos minérios lavrados através de diversas operações de moagem,

o que impacta diretamente no investimento inicial, custos de manutenção e gasto energético das unidades. Finalmente, as rochas ígneas apresentam diversos grupos químicos como contaminantes, que tornam as operações de separação, sobretudo a flotação, mais complexas e com menores recuperações. Tem-se como principais contaminantes os óxidos de ferro, alumínio e magnésio, sílica e silicatos, barita, dentre outros (ALBUQUERQUE, 1996).

Tabela 2.2: Resumo dos fosfatos sedimentares e ígneos (LEAL FILHO, 2013)

Características Relevantes	Sedimentares	Ígneos
Teor de P_2O_5	Alto (>15%)	Baixo (<15%)
Maturidade da Tecnologia Existente	80 anos	50 anos
Fosfatos Presentes	Apatita micro e cripto cristalina, colofana	Apatita macrocristalina, fosfatos secundários
Minerais de ganga	Quartzo, carbonatos, argilas	Muito variada, dependente do grau de intemperismo
Custo de Lavra e Concentração	Baixo	Alto

Outro fato que age como complicador na capacidade de separação de contaminantes dos concentrados fosfáticos é a possibilidade de cocristalização de contaminantes junto à apatita cristalina. Tal efeito reduz a seletividade dos processos de concentração, e necessariamente reduzem as recuperações das usinas de concentração. As Figuras 2.3 e 2.4 apresentam a ocorrência de cristalizações nos concentrados e nas rochas fosfáticas, através de imagens de microscopia. Na Figura 2.3 é apresentada apatita cristalina proveniente de mina ígnea em operação, com seções prismáticas bem desenvolvidas e cristais em sua maioria euédricos, com granulometria grossa (0,25 a 3,40 mm), com aspectos incolores à amareladas e translúcidas, cristais com impregnação por oxi-hidróxidos de ferro e associação com cristais de magnetita. Já a Figura 2.4 apresenta cristais de apatita oriundos da mesma mina, após processo de beneficiamento e concentração mineral, demonstrando que mesmo com diversas operações de moagem e concentração mineral, tem-se ainda a presença de contaminantes de ferro associados à apatita, incluindo magnetita cristalina, sob a forma das estruturas cristalinas negras.

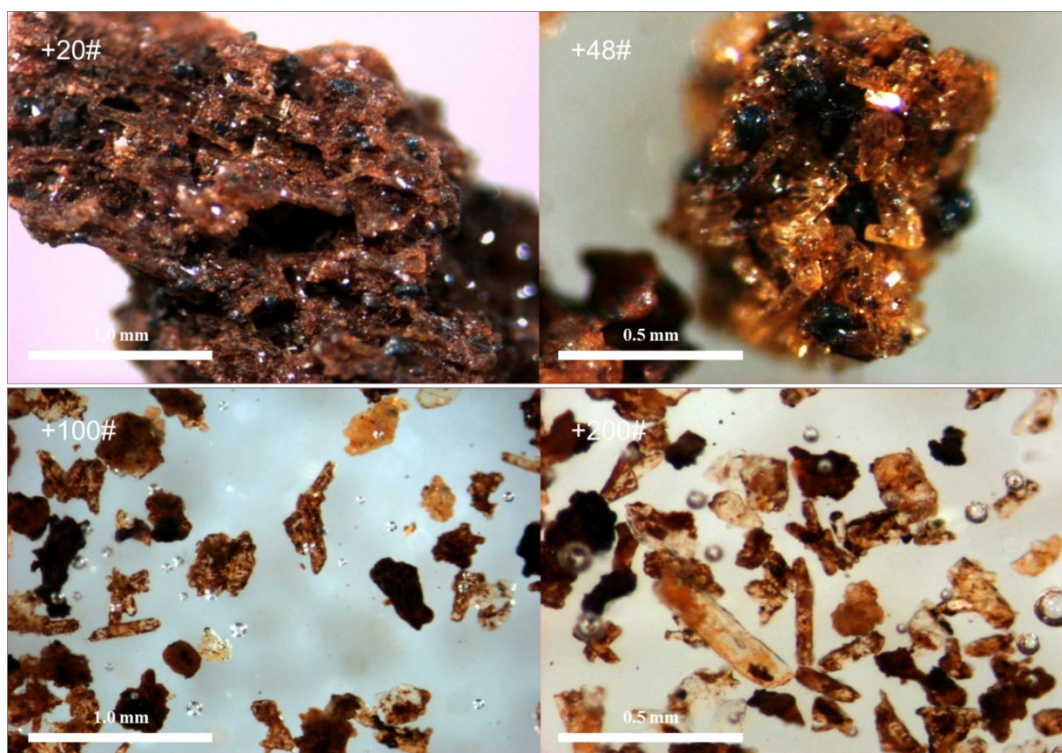


Figura 2.3: Imagens de microscopia de cristais de apatita provenientes de rocha fosfática ígnea, com impregnação por oxi-hidróxidos de ferro e associação com cristais de magnetita (SAITO e CAMISASSA, 2013)

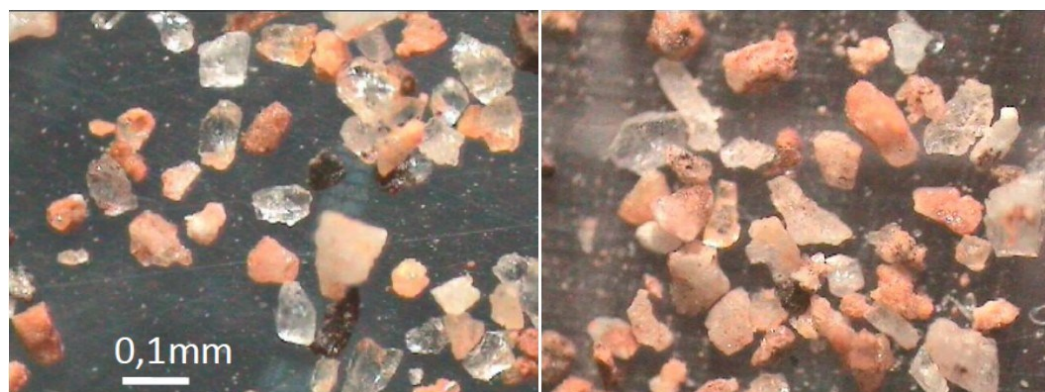


Figura 2.4: Imagens de microscopia de concentrados fosfáticos, onde colorações não translúcidas indicam heterogeneidade composicional e presença de óxidos de ferro (SAITO e CAMISASSA, 2013)

As rochas ou concentrados fosfáticos, por si só, possuem baixo valor agrônômico por não apresentarem solubilidade adequada para absorção pelas plantas, mesmo quando finamente moídos. Tal aplicação leva a grandes tempos para a liberação do fósforo aplicado, e é inviável para a maior parte das culturas (KULAIF, 1999). Os solos apresentam naturalmente percentuais variados de matéria orgânica, que quando decompostas por suas floras bacterianas, geram

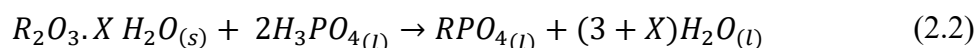
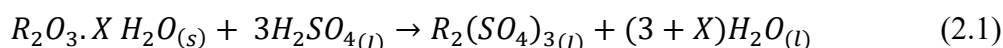
ácidos orgânicos. Tais ácidos orgânicos, em contato com fosfatos insolúveis, tais como as apatitas e concentrados fosfáticos, solubilizam os mesmos para a absorção pelas plantas. Tal mecanismo é consideravelmente lento, já que a taxa de formação dos ácidos orgânicos pelo metabolismo bacteriano é consideravelmente lenta, e o contato dos mesmos ao fosfato insolúvel é ineficiente. Dessa forma, a absorção dos fosfatos pelas plantações ocorreria em taxa inferior à necessária para o efetivo ciclo de crescimento e colheita das plantações (NAHAS, 1991). Visando incremento da taxa de liberação dos fosfatos aplicados ao solo, foram desenvolvidos fertilizantes fosfatados, cuja quase totalidade de sua composição de fosfatos consistem em formas solúveis, que apresentam solubilidade em citrato neutro de amônio mais água, em ácido cítrico ou em água. Tais índices de solubilidade são indicativos da capacidade de absorção dos fosfatos aplicados aos solos pelas plantas e são usualmente utilizados como especificações para as formulações (TVA, 1964).

Conforme apresentado na Figura 2.2, existem diversas formulações de fertilizantes fosfatados no mercado. Dentre as mesmas, tem-se os denominados produtos de baixa concentração, os fertilizantes superfosfatos simples (SSP). Os fertilizantes SSP são produto direto da reação dos concentrados fosfáticos e ácido sulfúrico, cujos componentes majoritários são o fosfato monocálcico e o sulfato de cálcio. Os fertilizantes supersimples são amplamente utilizados no Brasil pela sua capacidade de suprir enxofre e cálcio, em adição ao fósforo solúvel presente nos mesmos. Os mesmos podem ser amoniados, de forma a conterem também pequenos teores de nitrogênio. Os fertilizantes denominados produtos de alta concentração são os superfosfatos triplo (TSP), o fosfato monoamônico (MAP) e o fosfato diamônico (DAP). O TSP é o produto da reação de ácido fosfórico com concentrado fosfático, apresentando como principal componente o fosfato monocálcico. Os MAP e DAP são os produtos da reação de ácido fosfórico com a amônia anidra, em diferentes proporções estequiométricas (KULAI, 1999).

Verifica-se, portanto, que o ácido fosfórico é um importante intermediário no processo de produção dos fertilizantes fosfatados. O ácido fosfórico manufaturado por via úmida apresenta como característica o fato de manter em sua composição grande fração dos contaminantes presentes nos concentrados fosfáticos utilizados em sua produção. Uma elevada presença de contaminantes na produção de TSP, MAP ou DAP causam redução de qualidade destes fertilizantes, seja através da diluição dos nutrientes de interesse ou por mecanismos de insolubilização. A utilização de concentrados fosfáticos ou ácido fosfórico com elevados teores de contaminantes necessariamente gera impactos na qualidade final dos produtos. Diversos são

os elementos que causam efeitos adversos de qualidade ou no processo produtivo. Elevados teores de ferro ou alumínio causam a insolubilização dos fosfatos solúveis, através da formação de fosfatos de ferro e fosfatos de alumínio. A presença de magnésio causa elevação da viscosidade do ácido fosfórico em utilização, assim como a perda de solubilidade em água dos fosfatos presentes. Os carbonatos presentes nos concentrados incrementam o consumo de ácido sulfúrico, assim como geram a liberação de CO₂ nas unidades fabris (BECKER, 1989). Dos diversos contaminantes, os que mais impactam a produção de fertilizantes fosfatados são os óxidos de ferro e alumínio, onde sobretudo os óxidos de ferro estão presentes em elevadas concentrações nas minas de origem ígneas (SINDEN, 1993).

A solubilização de concentrados fosfáticos com contaminantes, tanto na produção de ácido fosfórico, SSP ou TSP, quanto no uso de ácido fosfórico para produção de fertilizantes, geram uma série de reações secundárias às desejadas. As reações iniciais envolvendo compostos derivados do ferro e do alumínio são listadas nas Equações (2.1) e (2.2), nas quais R equivale ao ferro ou alumínio, e X ao coeficiente estequiométrico referente à água de cristalização envolvida na reação desses compostos, que é variável conforme condições reacionais diversas, como concentração de ácidos sulfúrico e fosfórico, fase líquida e temperatura presentes no meio reacional (TVA, 1964).



Uma vez presente na fase líquida, o ferro e o alumínio participam de inúmeras reações no decorrer da produção dos fertilizantes fosfatados. Para o caso do ferro, ocorre a precipitação de CaFe₂H₄(PO₄)₄.5H₂O com a redução de volume e temperatura da fase líquida, assim como a precipitação de FePO₄ amorfo caso a concentração de ferro na fase líquida seja especialmente elevada nos estágios iniciais da reação. No caso dos óxidos de alumínio, tem-se a precipitação de fosfato de alumínio amorfo (AlPO₄), que pode ser gradualmente convertido à CaAlH(PO₄)₂.6H₂O ou CaAl₆H₄(PO₄)₈.2OH₂O conforme condições de estocagem dos produtos após reação. Durante a estocagem dos produtos, sobretudo SSP e TSP, o ácido fosfórico residual, em presença de água, óxidos de ferro ou óxidos de alumínio e de outros contaminantes, complexa os fosfatos de ferro e os fosfatos de alumínio previamente formados, em um período de estocagem usualmente denominado cura pela indústria. Tais reações químicas resultam na

formação de $(\text{Fe,Al})_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de $(\text{Fe,Al})_3\text{NaH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em presença de sódio, e de $(\text{Fe,Al})_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{Fe,Al})_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na presença de sais de potássio. Tais reações ocorrem enquanto houver fase líquida e ácido fosfórico disponíveis para reação, e são caracterizadas pelo efeito de que parte dos fosfatos solúveis sob a forma de ácido fosfórico se tornam insolúveis na forma de fosfatos de ferro e fosfatos de alumínio. Estudos demonstraram que aproximadamente 80% do $\text{CaFe}_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_4$ formado pode ser solúvel em citrato neutro de amônio em determinadas condições reacionais e de estocagem, e valores consideravelmente menores de solubilidade foram encontrados para o $\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2$. Os demais fosfatos de ferro e alumínio formados apresentam solubilidades variáveis em citrato neutro de amônio, e a previsibilidade de suas formações ainda não é totalmente mapeada. No entanto, os compostos Fe-P e Al-P são sempre insolúveis em água, o que impossibilita a obtenção das especificações de P_2O_5 solúvel em água nas formulações derivadas de rochas ricas em R_2O_3 (TVA, 1964).

Os fosfatos de alta concentração, por possuírem garantias de solubilidades mais elevadas que os de baixas concentrações, possuem menor tolerância quanto à presença de contaminantes nos meios reacionais. Tem-se como parâmetro industrial típico para a minimização dos efeitos dos contaminantes na qualidade final dos produtos a somatória das frações mássicas dos contaminantes no meio reacional em 4% para produtos de alta concentração, e de 6% para produtos de baixa concentração, considerando-se as atuais especificações definidas pelo MAPA. Incrementos nessas frações mássicas podem impossibilitar o alcance das especificações químicas de tais produtos, gerando grandes contratempos às empresas produtoras, tais como reprocessamento, mistura de lotes e a hipótese de expedição de produtos fora de sua especificação de qualidade.

2.3 – Ácido Fosfórico

2.3.1 – Aspectos Gerais

O ácido fosfórico é um importante intermediário químico utilizado, sobretudo, na produção de fertilizantes, mas também com utilização na indústria alimentícia, produção de detergentes, produção de desoxidantes e aplicações diversas. Na produção de fertilizantes, o ácido fosfórico permitiu o desenvolvimento de formulações com altas concentrações em P_2O_5 , que reduziram consideravelmente os custos de manuseio, expedição e aplicação no solo das formulações de fertilizantes (SLACK, 1968). O ácido fosfórico é o segundo ácido inorgânico

mais produzido no mundo em volume, apenas superado pelo ácido sulfúrico, cuja principal utilização é a produção de ácido fosfórico (IHS, 2015).

Até o advento das formulações que utilizam como base o ácido fosfórico, o principal superfosfato disponível no mercado era o SSP, o qual apresentava o sulfato de cálcio, ou gesso, como principal diluente. Como inerente à rota de fabricação de ácido fosfórico por via úmida, o gesso é removido na produção do ácido fosfórico, o que eleva por consequência o teor de P_2O_5 disponível no meio. Sua composição química também permitiu sua reação direta com amônia, gerando diversos dos fertilizantes amoniados utilizados no mercado em detrimento à utilização de sulfato ou nitrato de amônio. O ácido fosfórico é matéria-prima intermediária de diversas formulações, tais como TSP, MAP e DAP, conforme previamente apresentado na Figura 2.2.

A utilização de ácido fosfórico gerou as rotas industriais produtivas de fertilizantes fosfatados de alta concentração, levando-se à grande redução nos custos de transporte e a consequente redução dos custos da produção agrícola. É inerente a vantagem financeira em se produzir e expedir produtos de elevada concentração, de forma que os mesmos sejam adicionados a formulações de misturas em locais próximos à sua aplicação ao solo.

O ácido fosfórico é produzido com a utilização das rochas ou concentrados fosfáticos através de duas rotas principais, por vias úmida ou térmica. As rotas por via úmida representam mais de 90% do ácido fosfórico produzido no mundo, e utiliza ácido sulfúrico para ataque químico e dissolução dos concentrados fosfáticos. A rota possui como maiores vantagens o menor custo associado à sua produção, porém apresenta como desvantagens a migração dos contaminantes presentes nos concentrados fosfáticos para o ácido produzido. Já a rota por via térmica utiliza fornos elétricos para separação inicial de fósforo elementar em seu primeiro estágio, com posterior formação do ácido fosfórico. Tal mecanismo permite a produção de ácido fosfórico com elevado grau de pureza, sendo uma das rotas de produção do ácido em grau farmacêutico e a principal rota de produção de fósforo elementar. No entanto, tal rota apresenta um elevado consumo energético e produz ácido fosfórico com elevado custo, sendo atualmente considerado inviável para a produção de fertilizantes (BECKER, 1989).

As rotas por via úmida (*wet process phosphoric acid* – WPA) consistem em três etapas básicas, denominadas etapa de ataque ou acidulação, filtração e concentração. No ataque ocorre a solubilização das rochas ou concentrados fosfáticos e a cristalização do sulfato de cálcio. Na filtração é feita a separação do gesso gerado na etapa de ataque, e a concentração, que visa a evaporação da água até que o ácido fosfórico atinja os teores necessários à sua utilização.

Existem cinco rotas principais de produção de ácido fosfórico por via úmida, que geralmente são definidas pela qualidade e origem do concentrado fosfático a ser utilizado, assim como custos do enxofre, vapor, energia elétrica, dentre outros. Elas apresentam nomenclaturas baseadas nos tipos de gessos gerados no processo, e são denominadas rotas dihidrato (DH), recristalização de hemidrato (HRC), di/hemidrato (DHH), hemidrato (HH) e hemi/dihidrato (HDH). Diversas das rotas produtivas listadas requerem processos de concentração subsequentes à produção do ácido fosfórico, embora o consumo energético e quantidade de água a ser evaporada varie conforme rota utilizada. Dessas, a rota mais amplamente utilizada no mundo é a rota DH (SMITH, 1988).

Utiliza-se para definição de rota de cristalização desejada diversos critérios, dentre eles o uso futuro do gesso, disponibilidade de área para sua secagem, purezas do ácido e gesso requeridas, disponibilidade de energia elétrica e vapor, dentre outros. Tem-se diversas vantagens em operar rotas dihidrato, tais como maiores fatores de utilização, possibilidade de produção de unidades com maiores capacidades diárias de produção de P_2O_5 , temperaturas operacionais mais baixas, o que aumenta a segurança de processo e reduz a ocorrência de corrosão, e a rota dihidrato possui maior flexibilidade quanto à qualidade da rocha ou concentrado fosfático utilizado. As rotas hemidrato possuem como vantagens inerentes a produção de gessos mais puros, com capacidade de autosecagem, já que ocorrerá conversão do gesso hemidrato para dihidrato no decorrer de sua estocagem com consequente migração da água livre para água de cristalização. Em adição, as rotas hemidrato requerem menores consumos energéticos nas etapas de concentração, já que o ácido fosfórico produzido nos através das mesmas possuem teores mais elevados na etapa de ataque. No entanto, para a maior parte dos produtores, é mais vantajoso a produção por rota dihidrato, o que reflete na considerável maior incidência das mesmas no mundo (SMITH, 1988).

A Figura 2.5 apresenta as curvas de equilíbrio termodinâmico para formação de cada forma de gesso. Na Figura, verifica-se que a elevação da temperatura e do teor de P_2O_5 favorecem a formação de gesso hemidrato no reator. Tem-se, por consequência, que as unidades industriais que utilizam rota dihidrato e hemidrato operam em condições diversas de temperatura e teor nos reatores, de forma a direcionar a formação do gesso para a cristalização desejada. Uma unidade DH usualmente opera com teores de 23 a 28% de P_2O_5 no ácido no reator, e temperaturas máximas de 80°C no mesmo, enquanto rotas HH apresentam geralmente teores entre 30 e 40% de P_2O_5 e temperaturas superiores a 100°C. As Figuras 2.6 e 2.7 apresentam imagens de microscopia dos dois tipos de gesso, nas quais observa-se que os cristais

DH apresentam aspecto agulhado, com cristais alongados com relação, enquanto os cristais HH apresentam aspecto ortorrômbico. Por se tratar da rota mais amplamente utilizada, as considerações realizadas nos itens subsequentes do presente trabalho serão baseadas na rota DH para produção de ácido fosfórico, embora os conceitos e operações unitárias requeridas sejam igualmente aplicáveis para todas as rotas. Tem-se como prática industrial utilizar como métrica de produção nas unidades de ácido fosfórico a massa em P_2O_5 presente no ácido, e não a massa total de ácido fosfórico. Tal prática tem por objetivo considerar a produção efetiva das unidades independentemente da massa de água ou outros compostos presentes no ácido, que são variáveis conforme cada etapa do processo, assim como possibilitar mais efetivo controle de perdas. Dessa forma, quaisquer referências a massas produzidas ou perdidas no decorrer dos processos produtivos apresentadas no presente trabalho se darão em base P_2O_5 .

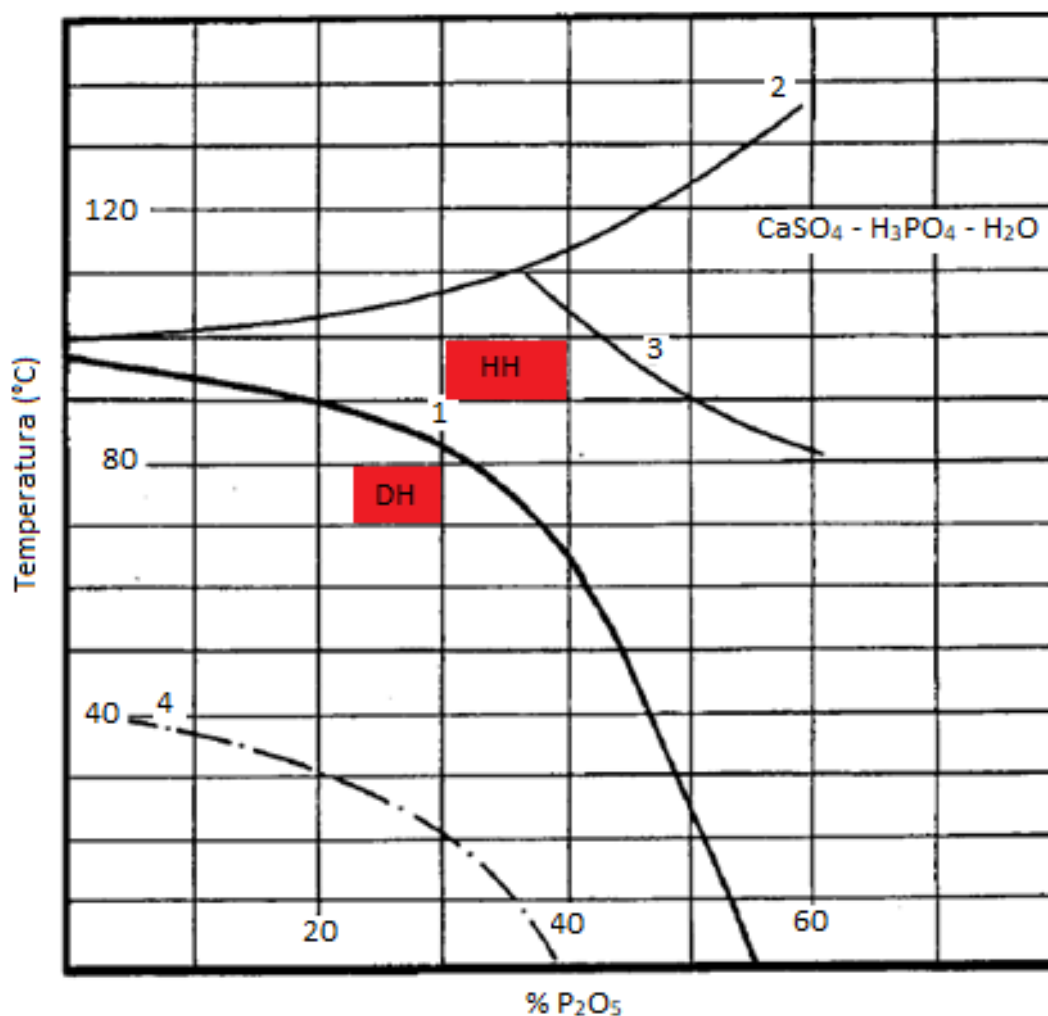


Figura 2.5: Sistema $CaSO_4/H_3PO_4/H_2O$: 1 - Curva de equilíbrio termodinâmico do gesso hemidrato e dihidrato, com gesso DH abaixo da curva e HH sobre a curva; 2 - Ponto de ebulição do ácido fosfórico; 3 - Curva de equilíbrio termodinâmico do gesso hemidrato e anidro; 4 -

Curva de equilíbrio termodinâmico do gesso anidro metaestável; demarcações em vermelho denotam os pontos de operação usuais para as rotas DH e HH (Editado de BECKER, 1989)

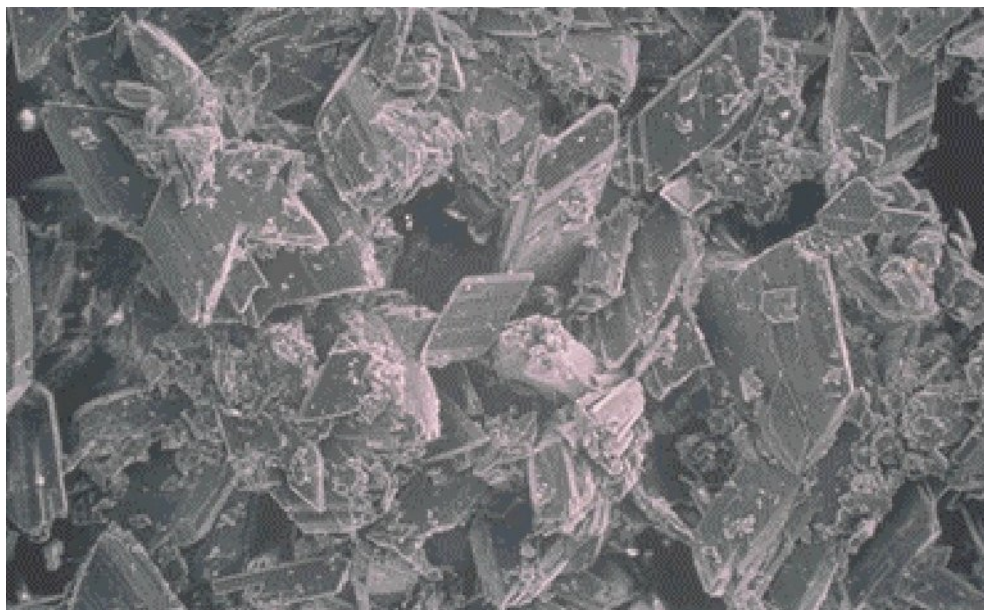


Figura 2.6: Cristais dihidratos, agulhados, imagem de MEV, com aproximação em 300 vezes (SMITH, 2006)

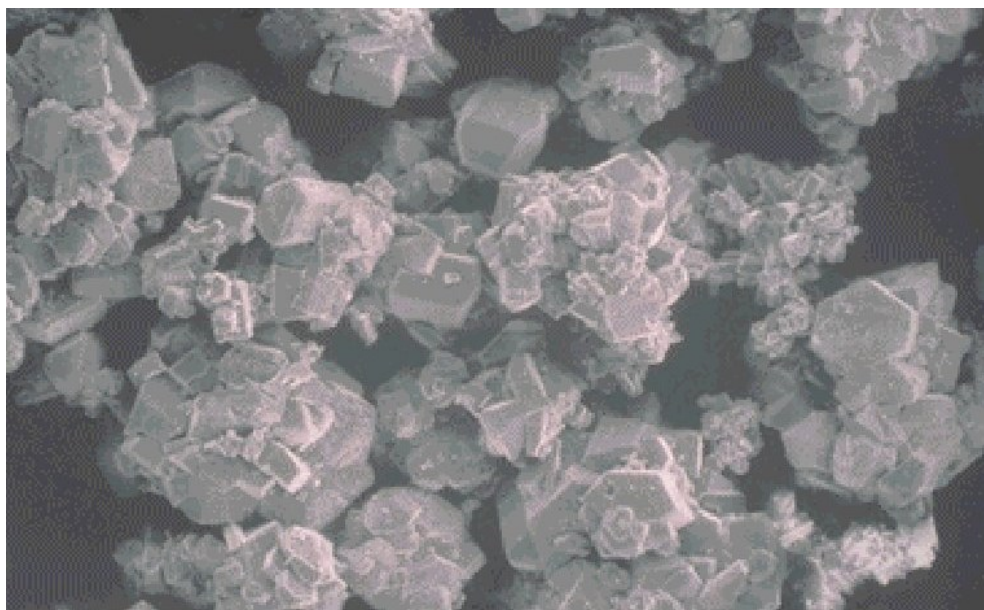


Figura 2.7: Cristais hemidratos, com aspecto ortorrômbico, imagem de MEV, com aproximação em 400 vezes (SMITH, 2006)

A Figura 2.8 apresenta o fluxograma simplificado de uma unidade produtora de ácido fosfórico, para uma rota típica DH. Tem-se como variações típicas da rota apresentada o balanço hídrico e escoamento de água, já que cada complexo industrial apresenta capacidades e restrições hídricas diferentes. A produção industrial de ácido fosfórico dá-se por processos

reacionais complexos, envolvendo diversas operações unitárias distintas que envolvem a movimentação e alimentação dos concentrados fosfáticos e ácido sulfúrico, as etapas reacionais e de cristalização, filtração, clarificação e concentração do ácido gerado. Considerando a geração de sulfato de cálcio como produto de sua reação, unidades produtivas de ácido fosfórico devem prever área física para estocagem e expedição do mesmo. Devido ao investimento necessário para um complexo industrial de ácido fosfórico, todos os custos de processamento para lavra e beneficiamento de ácido fosfórico, assim como o custo de produção de ácido sulfúrico, o ácido fosfórico é um fosfato de alto valor agregado. Tais custos refletem na necessidade de minimizar as perdas de P_2O_5 nos complexos industriais, e as rotas de processo e procedimentos operacionais nas unidades produtivas visam necessariamente um ponto de equilíbrio entre a produção diária de P_2O_5 e as perdas do mesmo.

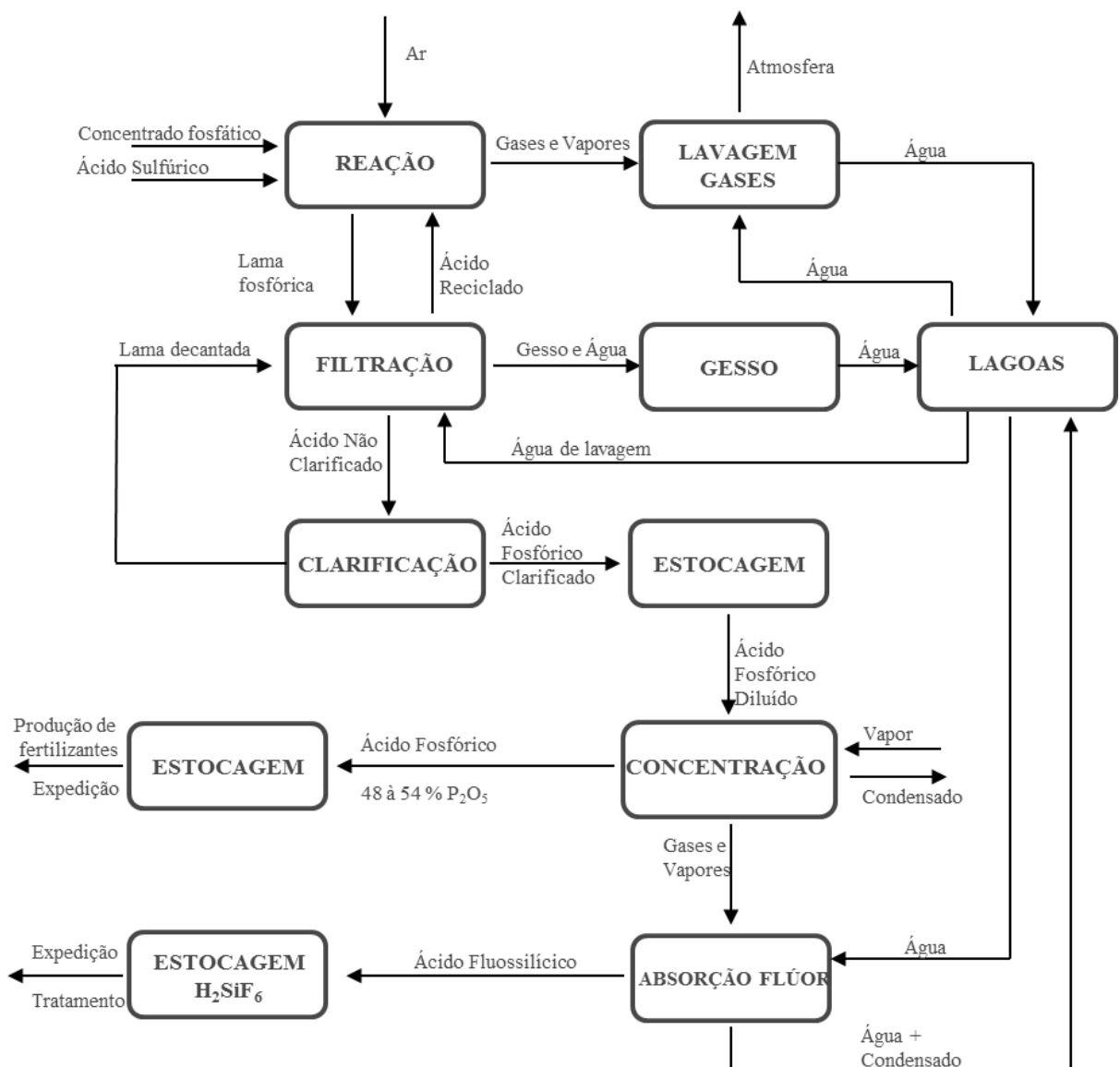


Figura 2.8: Fluxograma básico de uma unidade produtora de ácido fosfórico (do autor)

A Figura 2.9 apresenta a vista aérea de um complexo produtor de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados, demonstrando a proporção de uma pilha de estocagem de gesso em relação à área de um complexo produtivo.



Figura 2.9: Complexo produtor de ácido fosfórico localizado em Uberaba – MG: A - pilha de gesso; B - complexo produtivo (do autor)

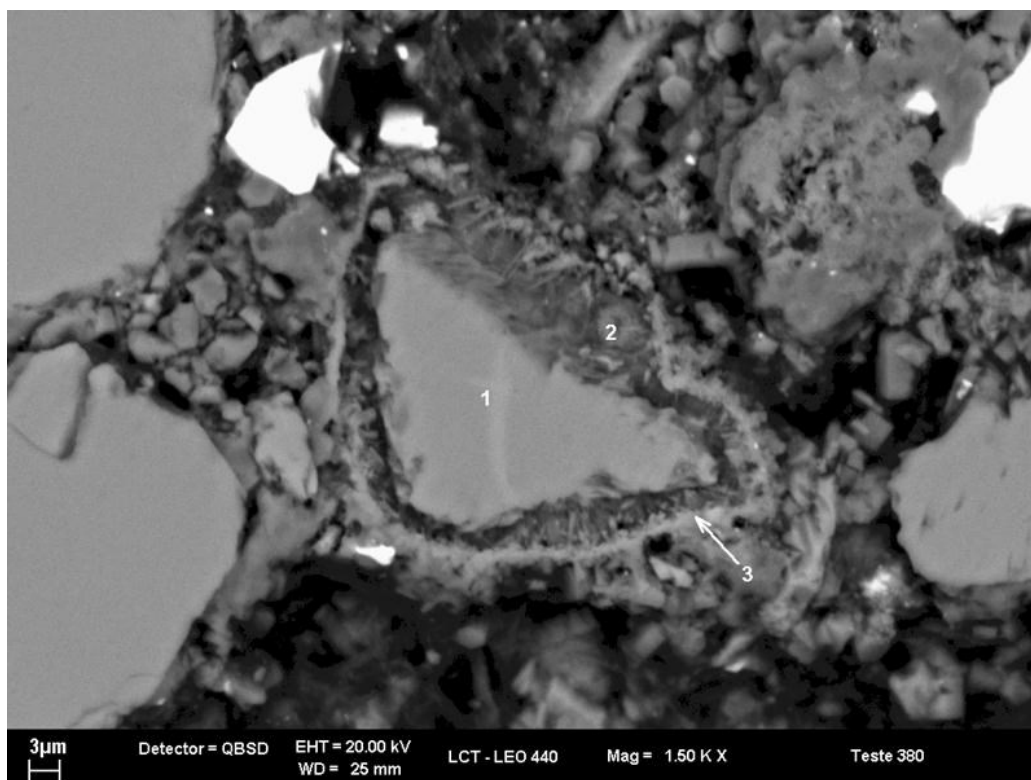
Os principais itens que afetam a lucratividade de uma unidade produtora de ácido fosfórico são a capacidade de produção, o fator de utilização de uma instalação, o consumo e gasto com utilidades, e a eficiência industrial das unidades produtivas, definida como a razão entre a massa de P_2O_5 convertido em ácido fosfórico em relação à sua massa alimentada. A capacidade de produção de uma unidade depende de seu projeto, da qualidade dos fosfatos alimentados e da sua estabilidade operacional. Usualmente os principais fatores que limitam a produtividade de uma unidade são a taxa e área de filtração, a capacidade de resfriamento do reator, a produtividade de etapas anteriores de moagem de rocha ou a combinação desses fatores. O fator de utilização de uma unidade é a correlação entre horas operadas por horas disponíveis para operação, e geralmente é limitada pela qualidade dos fosfatos utilizados, corrosividade do ácido fosfórico gerado e da gestão de manutenção do complexo industrial. O gasto com utilidades de uma unidade é também dependente da qualidade do fosfato alimentado, assim como da rota de processo selecionada no projeto da unidade e do custo energético da região geográfica do empreendimento (SMITH, 1993).

O maior custo variável de uma unidade produtiva de ácido fosfórico é o custo de suas matérias-primas, de modo que reduções na eficiência industrial impactam diretamente a

viabilidade econômica de uma operação industrial. Perdas de eficiência implicam em perdas de P_2O_5 , de ácido sulfúrico e de capacidade diária de produção, além de gerarem possíveis despesas com tratamento de efluentes. Classificam-se as perdas de P_2O_5 no processo em mecânicas, que se referem às perdas de ácido fosfórico por vazamentos em equipamentos, e em perdas químicas, que se referem às perdas de P_2O_5 junto ao gesso. As perdas químicas são classificadas em perdas solúveis e perdas insolúveis. As perdas solúveis são as perdas de ácido fosfórico que ocorrem por ineficiências no processo de filtração. Tais ineficiências podem ser causadas por deficiências de vácuo nos filtros, deficiências nas lavagens da torta de gesso no filtro, baixa permeabilidade ou porosidade do elemento filtrante ou da torta de gesso, ou ainda elevadas áreas superficiais específicas, o que indica má formação ou quebra dos cristais do gesso. Das perdas químicas, tem-se a solúvel como mais indesejada, já que se trata da perda direta do produto principal da unidade de ataque. A operação com níveis de sulfato no reator com percentuais acima do requerido estequiometricamente possibilita a formação de cristais maiores, minimiza a formação de cristais com elevada área superficial específica, que por sua vez podem gerar incrementos na taxa de filtração e uma consequente redução nas perdas solúveis (SMITH, 1993).

As perdas insolúveis são classificadas em dois tipos, denominados perdas por inatacado e perdas por cocristalizado. As perdas por inatacado, também denominadas na indústria por *unreacted rock* (UR) referem-se à fração de rocha ou concentrado fosfático não reagida no reator e eliminada junto ao gesso ainda insolúvel. Tais perdas ocorrem sobretudo por variações granulométricas nos fosfatos alimentados, variações de reatividade dos fosfatos e pela adição de sulfato ao reator em proporções maiores do que o necessário para a reação e cristalização. As perdas por inatacado são causadas sobretudo por excesso de sulfato no meio reacional, sendo oriundas do recobrimento de partículas de apatitas por sulfato de cálcio, em que a taxa de formação do gesso supera a taxa de ataque das apatitas, causando bloqueio reacional da partícula recoberta. Na Figura 2.10 é apresentada imagem de microscopia de tal recobrimento. As perdas por cocristalizado ocorrem quando ocorre substituição de íons $(SO_4)^{2-}$ por $(HPO_3)^{3-}$, durante a formação da estrutura cristalina do gesso, conforme apresentado na Figura 2.11. Tal substituição ocorre em diversos cenários, tais como características dos fosfatos utilizados, perfil de temperatura no reator, granulometria e reatividade dos concentrados utilizados, e sobretudo por ocorrências de baixos teores de sulfato no reator ou com zonas de baixo sulfato, propiciando a substituição iônica na estrutura dos cristais. Salienta-se que grande fração das perdas de P_2O_5

num processo produtivo geralmente são não recuperáveis, já que tais massas estarão junto ao gesso armazenado (SMITH, 1993).



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: Perda por inatacado com recobrimento por sulfato de cálcio (MOSAIC FERTILIZANTES, 2009), onde 1 representa fluorapatita não reagida, 2 a formação de fosfato monocalcico e 3 o recobrimento com sulfato de cálcio

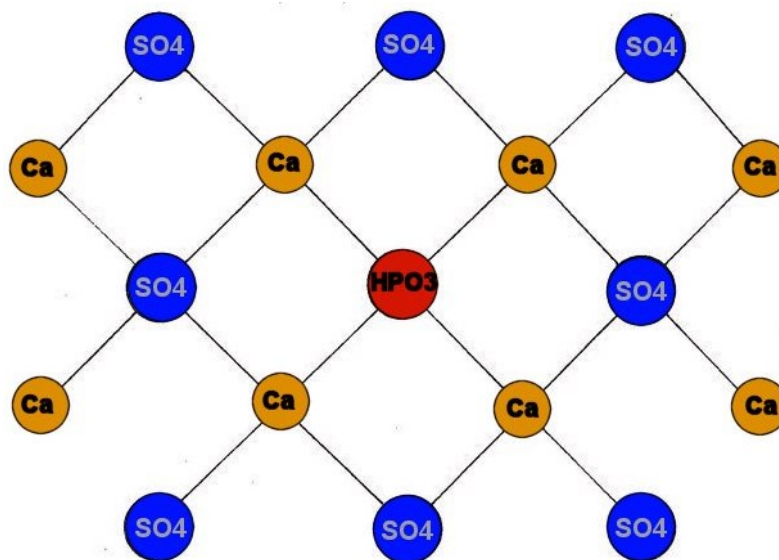


Figura 2.11: Perda por cocrystalizado (SMITH, 1993)

Dessa forma, as unidades de ácido fosfórico devem operar sob rígidos controles dos teores de excesso de sulfato, associados ao controle do teor de sólidos e de teor de P_2O_5 no reator, de modo a propiciar formação adequada de cristais de sulfato de cálcio e consequente boa filtração, minimizando as perdas solúveis enquanto tem-se perdas controladas por inatacado e cocrystalizado. A eliminação ou redução das perdas por inatacado indicaria níveis de sulfato em excesso muito baixos, refletindo em má formação dos cristais, gerando ineficiente separação do gesso presente no ácido e acarretando em perdas solúveis e perdas por cocrystalizado. Na Figura 2.12 é apresentada amostra de gesso DH oriundo de unidade de ácido fosfórico operando com concentrados fosfáticos de origens ígneas, com equilíbrio entre as perdas solúveis, por inatacado e por cocrystalizado. A unidade industrial operava no momento da coleta com 3% de excesso de íons sulfato no reator, valor típico de operação para concentrados fosfáticos ígneos. Verifica-se na figura a presença de cristais DH agulhados e translúcidos, com adequada relação entre suas alturas e larguras, pequena proporção de partículas de apatita não reagidas e recobertas por gesso, e baixa visualização de cocrystalização.

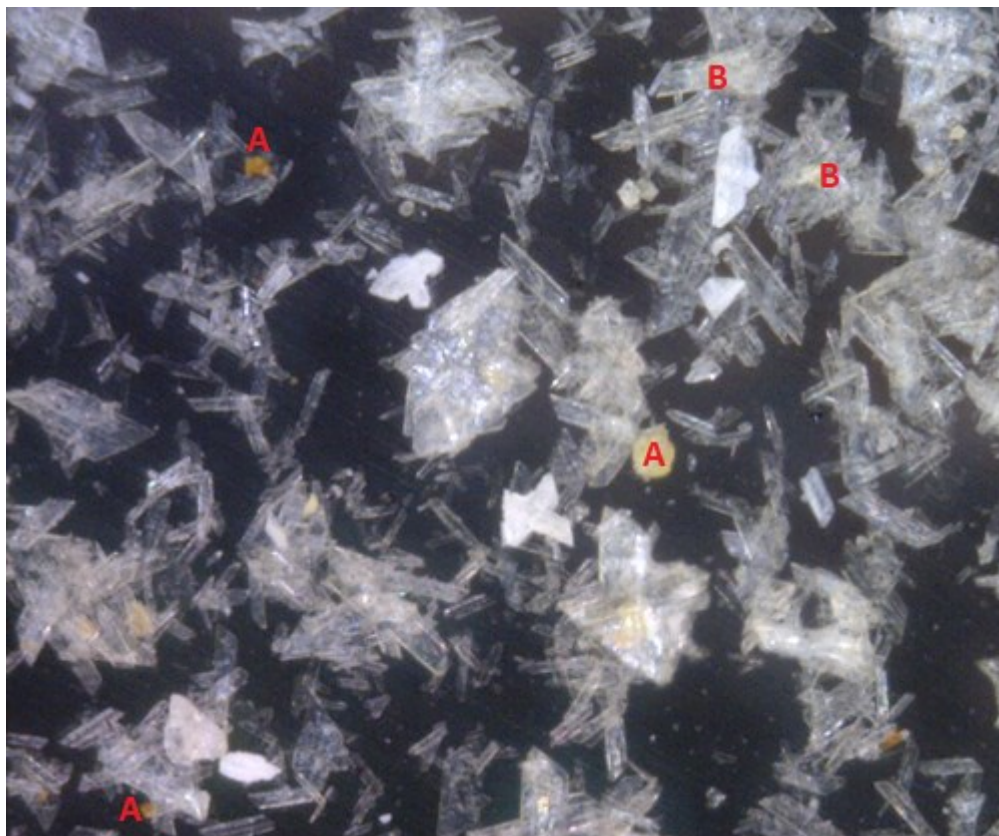


Figura 2.12: Cristais em situação de equilíbrio de perdas de P_2O_5 , com presença de cristais DH agulhados e translúcidos: A - perdas por inatacado; B - perdas por cocrystalizado demarcadas pela legenda B (do autor)

Teores de sulfato em excesso próximos da necessidade estequiométrica geram baixo crescimento cristalino resultando em cristais pequenos, que minimizam a taxa de filtração da unidade por gerarem tortas de baixa permeabilidade e porosidade, compactada e com cristais de elevada área superficial específica. A operação nessas condições gera incrementos nas perdas solúveis e por cocrystalizado, porém minimiza as perdas por inatacado, com aspecto do gesso conforme apresentado na Figura 2.13. Na Figura, operou-se a unidade industrial com excesso de 1% de sulfato em relação à necessidade estequiométrica em caráter de testes, valor consideravelmente abaixo do necessário para adequado aumento de tamanho dos cristais.

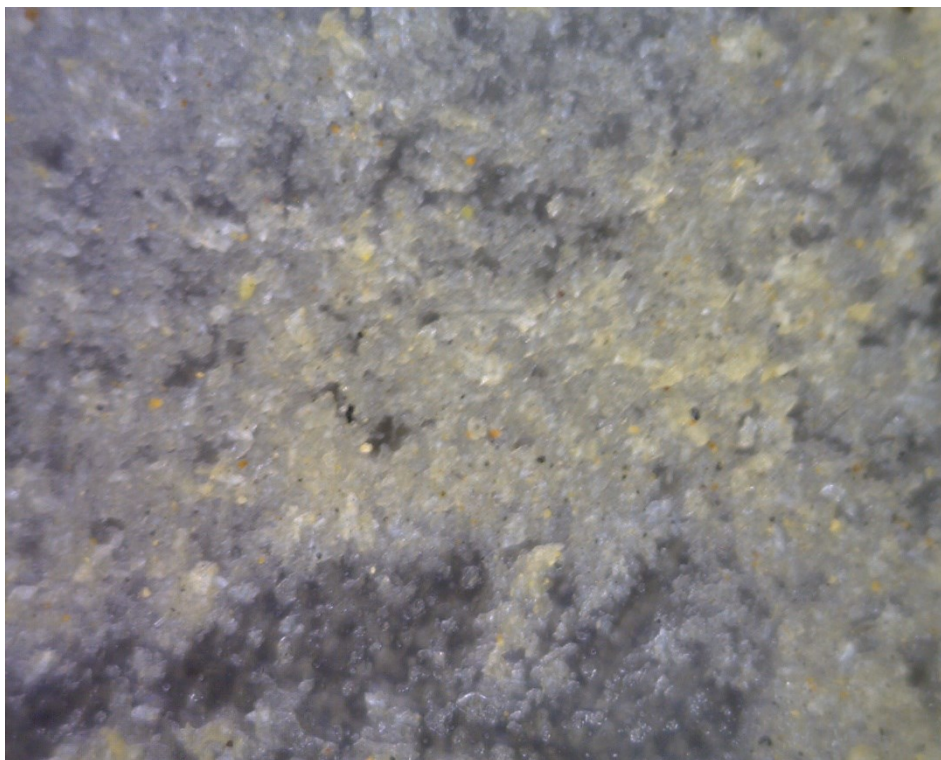


Figura 2.13: Cristais DH mal formados, com perdas por cocrystalizado, denotados pelos cristais de colorações amarelada e não translúcidas, ausência de cristais de aspecto agulhado pelo baixo teor de excesso de sulfato e aspecto de umidade da região inferior da imagem pelas perdas solúveis (do autor)

Um excesso de sulfato incrementa as taxas de filtração devido ao melhor crescimento do gesso e minimiza as perdas por cocrystalizado, mas incrementa as perdas por inatacado e, devido ao crescimento excessivo dos cristais, tem-se quebra dos mesmos por impactos mecânicos durante bombeamento e manuseio. Tais quebras reduzem a taxa de filtração, já que há aumento da área superficial específica dos cristais. A Figura 2.14 apresenta o aspecto do gesso num cenário de excesso de sulfato, onde verifica-se excesso de partículas inatacadas e fragmentação dos cristais.

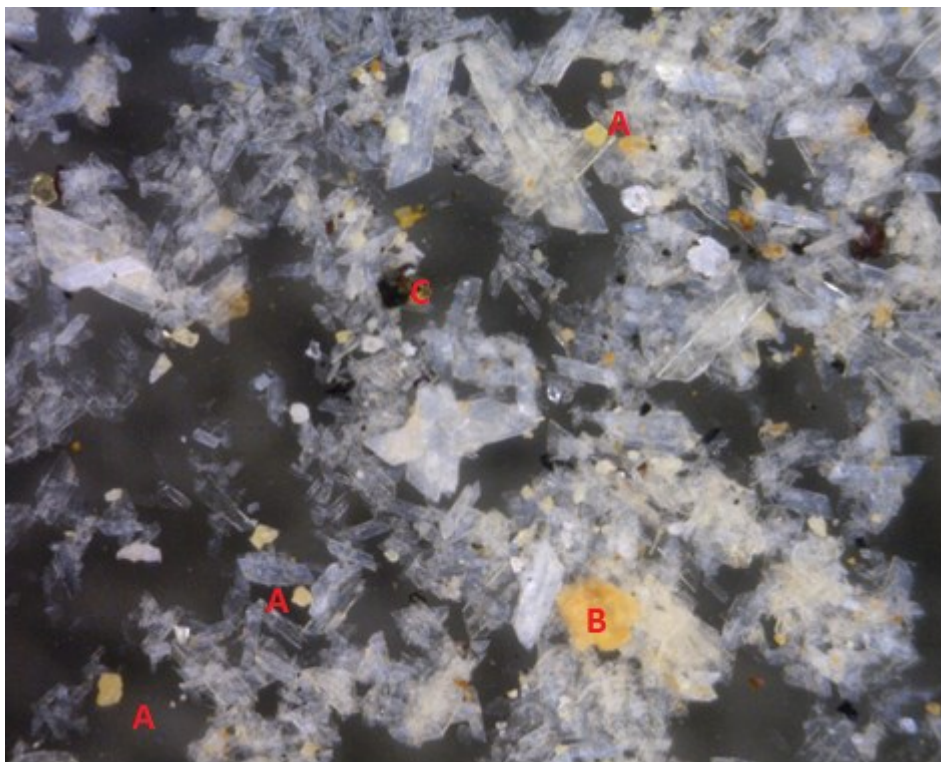


Figura 2.14: Microscopia de cristais de gesso: A - partículas de apatita não reagidas; B - perdas por inatacado associadas a perdas por cocristalizado; C - óxidos de ferro não solubilizados no meio provenientes de magnetita ou de desgaste de equipamentos da unidade (do autor)

Os subcapítulos a seguir apresentam os principais itens relacionados à produção industrial do ácido fosfórico, com ênfase nas rotas produtivas em via úmida, sobretudo a DH.

2.3.2 – Histórico da produção de ácido fosfórico

A produção industrial de fertilizantes fosfatados, antes do desenvolvimento dos superfosfatos, iniciou-se 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_2O_5 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).

A utilização de fósforo em suas formas solúveis para agricultura deu-se a partir de 1840, com a publicação da obra de Liebig, que primeiro consolidou o conceito de que o fosfato insolúvel presente em ossos e minerais poderia ser convertido para uma forma que serviria de nutriente às plantas quando reagido com ácido sulfúrico. Tais estudos pavimentaram o caminho

para o desenvolvimento dos superfosfatos, e foram desenvolvidos métodos para solubilização do fósforo presente em ossos através de processamento químico com ácidos. Em 1842, John Lawes registrou a patente referente à fabricação dos superfosfatos, dando início à produção em grande escala dos superfosfatos. Em 1848, a patente foi alterada de modo a incluir apatita e fosforita. As primeiras operações de solubilização de fosfatos por via úmida eram realizadas com a adição de ossos finamente moídos, misturados manualmente à ácido sulfúrico com pás de madeira. Os ossos foram eventualmente substituídos por rocha fosfática da Carolina do Sul, quando a mesma passou a ser disponibilizada em 1867 (SLACK, 1968). Foram subsequentemente desenvolvidos processos que culminaram na construção de unidades industriais para a produção de ácido fosfórico (Alemanha, 1870), fosfato supertriplo (Alemanha, 1872), ácido fosfórico por via térmica (Inglaterra, 1890), produção de fósforo elementar (EUA, 1897), e finalmente os fosfatos amoniados (EUA, 1916) (BEATON, 2006).

Inicialmente em bateladas, as primeiras operações produtivas de ácido fosfórico por via úmida consistiam na digestão de fosforitas de baixos teores em ácido sulfúrico a 16%, em reatores de madeira com capacidades de 1 a 2 toneladas. A separação do gesso da lama resultante da digestão era então realizada em filtros de madeira ou revestidos por chumbo, onde gerava-se filtrados de 8 a 10% de P_2O_5 . Tal ácido era concentrado também em batelada, via evaporação de água. Após a primeira guerra mundial, foram desenvolvidos processos contínuos de produção de ácido fosfórico com lavagem da torta de gesso em contracorrente, o que elevou os teores dos ácidos produzidos para até 25%. A produção contínua em detrimento à batelada viabilizou economicamente a rota produtiva de ácido fosfórico por via úmida, possibilitando o desenvolvimento das rotas atualmente em uso (SLACK, 1968).

As unidades produtivas em operação entre 1930 e 1945 apresentavam capacidade média de produção de 25 a 50 toneladas por dia de ácido fosfórico em base P_2O_5 , e devido ao baixo avanço das pesquisas referentes à cristalização e agitação, os reatores dessas unidades eram altamente supersaturados, gerando-se a necessidade de grandes decantadores para se separar eficientemente o sulfato de cálcio formado. Tais decantadores podiam necessitar de volumes de até 700 m³. Visando à purificação do gesso para utilização na produção de cimento, desenvolveu-se no Japão nos anos 60 a tecnologia de dupla filtração, na qual a produção de ácido fosfórico era realizada em condições de formação de gesso hemidrato, e após filtração, o gesso era recristalizado à diidrato para posterior filtração. Dessa forma, era possível incrementar a capacidade de separação do ácido fosfórico do gesso, minimizando as perdas de processo. Ao final dos anos 60, devido à evolução das técnicas de agitação mecânica, foi

desenvolvido por uma empresa francesa uma rota de produção em condições de geração de gesso dihidrato, com apenas um reator e única filtração, resultando em boas eficiências de separação, o que possibilitou a redução das unidades industriais. Antes de tais desenvolvimentos, a recomendação usual de volume específico para reação era de aproximadamente $7 \text{ m}^3/(\text{t P}_2\text{O}_5.\text{d})$. Com a evolução dos sistemas de agitação, tal requerimento de volume específico foi reduzido para 1,5 a $1,8 \text{ m}^3/(\text{t P}_2\text{O}_5.\text{d})$. No decorrer dos anos 70, desenvolveu-se unidades com capacidades de até 1000 toneladas diárias de produção de P_2O_5 , fruto dos avanços tecnológicos e necessidades econômicas dos produtores industriais. Com o incremento das taxas de produção e reduções volumes específicos, fez-se necessário o desenvolvimento de metodologias de resfriamento mais eficientes para as unidades, já que o incremento de temperatura nos sistemas reacionais alteram a cristalização do gesso formado e implicam em elevação de perdas de P_2O_5 , assim como o desenvolvimento de filtros com maiores taxas e eficiências de filtração (BECKER, 1989).

2.3.3 – Matérias-Primas

As matérias-primas básicas utilizadas no processo de fabricação de ácido fosfórico são a rocha ou concentrado fosfático e o ácido sulfúrico. Embora outros ácidos possam ser utilizados na produção de ácido fosfórico, tais como o ácido clorídrico e o ácido nítrico, tais usos são limitados devido ao custo dos mesmos quando comparado com o do ácido sulfúrico, assim como geram outros impactos industriais. O uso de ácido nítrico gera nitrato de amônio como subproduto, em massa equivalente à produção de ácido fosfórico, o que pode inviabilizar sua comercialização ou disposição. A utilização de ácido clorídrico gera a necessidade de maiores investimentos para aquisição de equipamentos e acessórios resistentes à corrosão pelo mesmo, elevando consideravelmente o custo de implantação de uma unidade (SLACK, 1968).

2.3.3.1 – Rochas ou Concentrados Fosfáticos

As rochas ou concentrados fosfáticos são a matéria-prima principal na produção de ácido fosfórico. A Figura 2.15 apresenta o fluxograma típico de tratamento mineral e a Figura 2.16 um processo típico concentração de apatitas. As etapas descritas na Figura 2.15 são sobretudo utilizadas nas minas de origem ígneas. Minas de origens sedimentares, por possuírem maiores teores de P_2O_5 , requerem menos etapas de processamento. A etapa de secagem é

executada quando ocorre a expedição do concentrado fosfático, ou a utilização do mesmo para produção de SSP e TSP, quando é requerida moagem adicional do concentrado. Para a produção de ácido fosfórico, a secagem não se faz necessária, apenas o controle da adição e do teor de água no reator. A etapa de concentração varia conforme o minério em processamento, onde quando mais heterogêneo, mais etapas de concentração são necessárias ou requeridas, de modo que o processo descrito na Figura 2.16 demonstra apenas uma rota típica. Cada etapa possui eficiências diferentes, e ocorrem perdas de P_2O_5 em cada etapa, que são variáveis de acordo com a mina lavrada, conforme apresentado na Tabela 2.3.

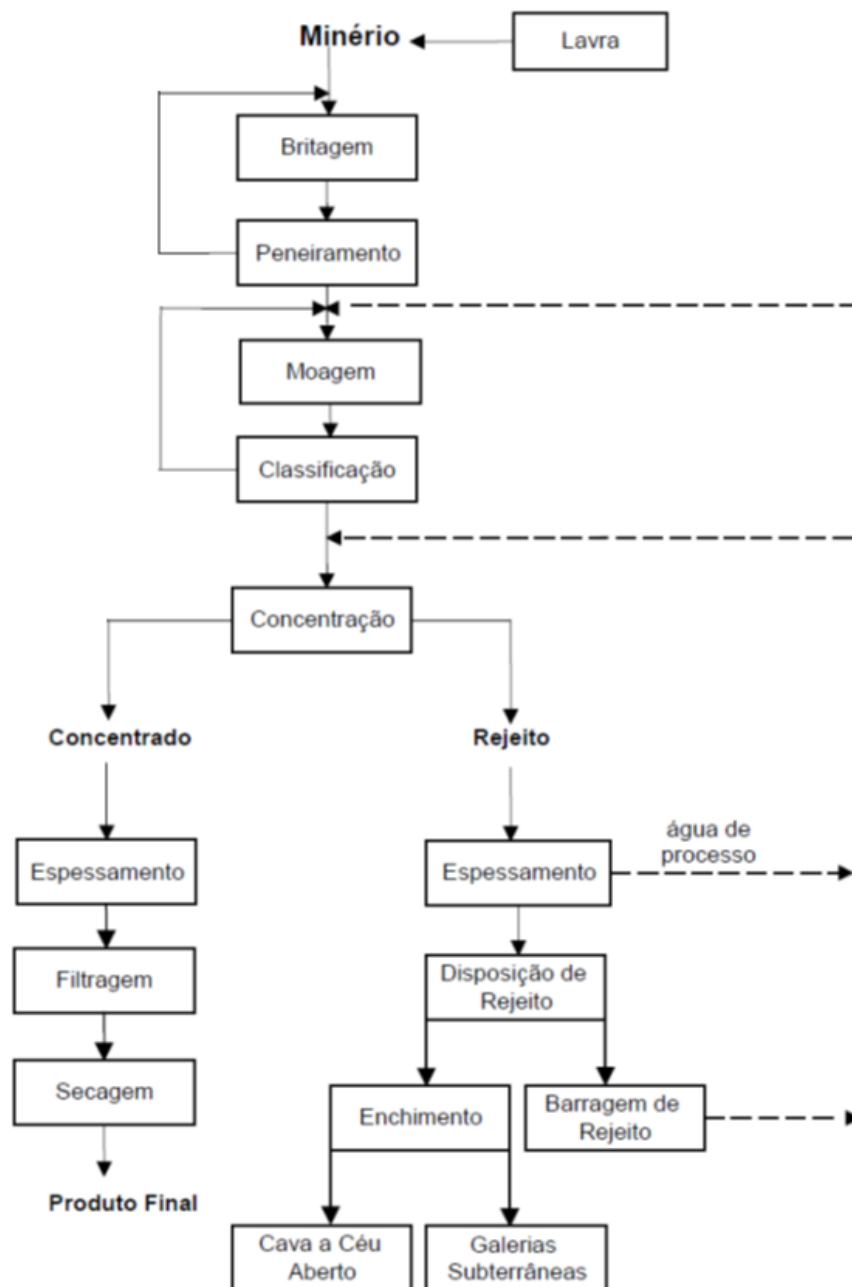


Figura 2.15: Fluxograma típico de tratamento mineral (LUZ, SAMPAIO e ALMEIDA, 2004)

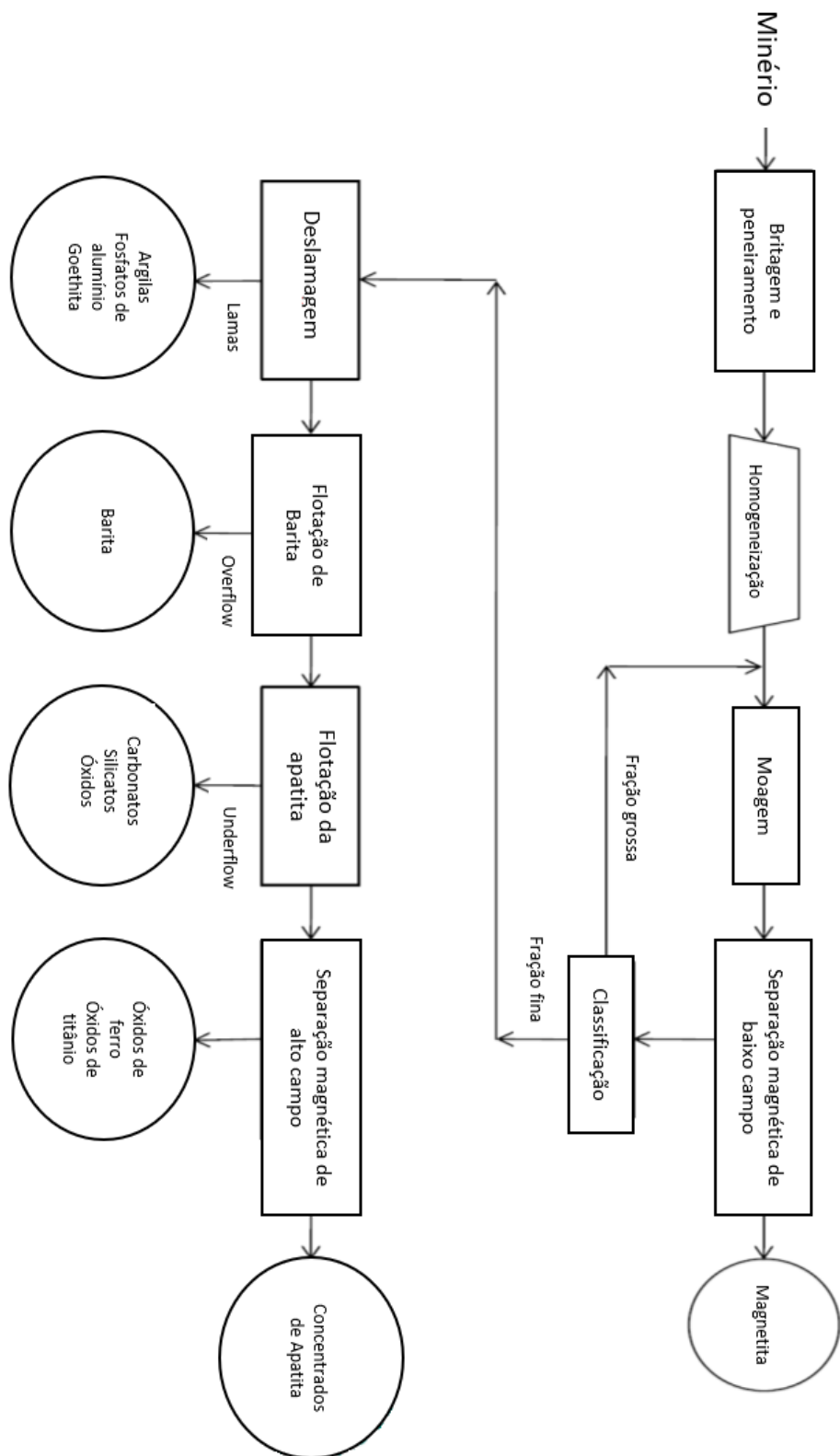


Figura 2.16: Fluxograma genérico de concentração mineral para fosfatos ígneos (LEAL FILHO, 2013)

Tabela 2.3: Perdas de concentração de fosfatos ígneos (LEAL FILHO, 2013)

Operações Unitárias	Perdas de P_2O_5	Causas
Separação Magnética	2-10%	Apatita associada a minerais portadores de ferro (deficiência de liberação).
Deslamagem	5-20%	Geração excessiva de lamas; Descarte de fosfatos secundários
Flotação de Barita	5-10%	Apatita fina é arrastada para a espuma; Semelhança de propriedades interfaciais
Flotação de Apatita	15-40%	Deficiência na flotação de grossos e finos; Heterogeneidade física e química superficial; Ativação dos silicatos; Depressão deficiente dos carbonatos

Os teores e qualidade dos concentrados fosfáticos definem seu potencial de utilização para produção, a rota produtiva a ser utilizada, a viabilidade financeira da operação e a qualidade final do ácido fosfórico produzido. Cada rocha ou concentrado fosfático possui comportamentos distintos e análises e testes são necessários para se definir o potencial de uso dos mesmos como matéria-prima para ácido fosfórico. Tem-se como fato que a razão entre as impurezas e o teor de P_2O_5 é o critério chave para a utilização industrial de um concentrado fosfático, sendo mais importantes do que os valores absolutos de cada teor. Diversos são os fosfatos que possibilitam a produção de ácido fosfórico, mas poucos possibilitam a produção de ácido com composição adequada para sua utilização e em custo compatível com sua utilização (SMITH, 1991).

O primeiro critério em se definir a viabilidade técnica de utilização de um concentrado fosfático é o seu teor de P_2O_5 . Tem-se como regra geral que quanto maior o teor de P_2O_5 de um concentrado, mais economicamente viável será a operação, já que haverá menores custos de movimentação de tais concentrados. Em adição, pela lei da conservação da massa, maiores teores de P_2O_5 necessariamente indicam menores teores de contaminantes, o que geralmente é benéfico aos processos produtivos. Tem-se como patamar usual para concentrados ígneos teores maiores que 33% em P_2O_5 , enquanto nos concentrados sedimentares tem-se como patamar típico teores superiores à 26%. Os teores de óxido de cálcio presentes nos concentrados fosfáticos têm como principal efeito o consumo de ácido sulfúrico na reação. Como o principal

produto em massa da produção de ácido fosfórico é o sulfato de cálcio, um concentrado fosfático com elevados teores de óxidos de cálcio necessariamente irá elevar esse consumo para possibilitar a solubilização dos fosfatos e a sua posterior filtração. Cada ponto percentual de CaO em uma tonelada de concentrado fosfático eleva o consumo de ácido sulfúrico em 17,5 quilogramas. Nos concentrados apatíticos, grande fração do cálcio presente nos mesmos é oriunda da própria apatita ($[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{F}]$), e as fontes de cálcio não apatíticos usualmente são os carbonatos, que em excesso liberam CO_2 no reator e geram a necessidade de uso de antiespumantes nos reatores. Tão importante quanto os teores individuais de CaO ou P_2O_5 é a relação entre os dois componentes, denominada industrialmente de RCP, ou relação óxidos de cálcio por P_2O_5 . O incremento de tal razão incrementa a geração de gesso, o custo do processo e a geração de calor no sistema reacional (SMITH, 1991).

Os óxidos de ferro e alumínio, quando dentro das suas faixas usuais, não causam dificuldades operacionais na produção de ácido fosfórico, com a exceção de poderem elevar o consumo do ácido sulfúrico necessário à reação. No entanto, tais óxidos causam a formação de fosfatos insolúveis quando utilizados na produção de fertilizantes, impossibilitando seus usos e comercialização dentro das especificações vigentes definidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Em adição, a presença de fosfatos de ferro e alumínio causam pós precipitação no ácido fosfórico durante seu armazenamento, elevando seu teor de sólidos. Estudos demonstram clara influência do teor de óxidos de alumínio na cristalização dentro da etapa de ataque, de forma que teores muito baixos não são desejados. Certos teores de alumínio reduzem também a corrosividade do ácido, já que óxidos de alumínio reagem com fluoretos livres no reator. A Equação (2.3) apresenta o intervalo usual da somatória dos teores de óxidos de ferro e alumínio desejáveis na produção de ácido fosfórico em relação aos teores de P_2O_5 , nos quais valores abaixo do limite tendem a propiciar dificuldades de cristalização do gesso, enquanto teores acima do limite tendem a gerar ácido fosfórico cuja utilização é limitada para geração de fertilizantes fosfatados pela presença dos óxidos de ferro e alumínio (BECKER, 1989). Verifica-se industrialmente que elevadas somatórias de óxidos de ferro e alumínio incrementam a densidade do ácido e geram dificuldades operacionais no processo produtivo.

$$0,02 \leq \frac{\%Fe_2O_3 + \%Al_2O_3}{\%P_2O_5} \leq 0,08 \quad (2.3)$$

Os óxidos de magnésio presentes nos concentrados fosfáticos incrementam a viscosidade do ácido fosfórico, que por sua vez geram redução da eficiência de filtração nas

unidades, gerando incremento das perdas de P_2O_5 e/ou redução das capacidades horárias das unidades. Os óxidos de magnésio também podem gerar fosfatos com baixa solubilidade, propiciando redução da qualidade final dos produtos. Sua presença reduz a corrosividade do ácido devido à sua reação com os fluoretos livres no meio reacional. Porém tal redução de corrosividade não é suficiente para mitigar os efeitos negativos de sua presença (SMITH, 1988).

Os fluoretos, existentes tanto nas rochas sedimentares quanto ígneas, incrementam a corrosividade do ácido e os danos aos equipamentos produtivos, caso os teores de sílica reativa não sejam altos o suficiente. Mesmo com excesso de sílica reativa, aproximadamente metade dos fluoretos volatilizam no processo de concentração do ácido fosfórico, sendo usualmente capturados sob a forma de ácido fluossilícico, H_2SiF_6 . Tal subproduto possui mercado limitado e geralmente deve ser neutralizado e precipitado em estações de tratamento de efluentes, incrementando os custos operacionais dos complexos produtivos. O excesso de fluoretos é prejudicial também quando o ácido fosfórico for utilizado para produção de produtos destinados à nutrição animal, tais como fosfato bicálcico, devido à sua toxicidade. A sílica (SiO_2), quando na forma de quartzo, não é reativa e age apenas como inerte de processo. Em excesso, a sílica reativa reduz as taxas de filtração na separação do gesso, pois microcristais da mesma tendem a obstruir os elementos filtrantes, e o uso de floculantes se faz necessário (SMITH, 1991).

A presença de cloro nos concentrados fosfáticos é indesejada, pois gera a formação de ácido clorídrico, elevando as taxas de corrosão nas unidades produtivas, principalmente naquelas que utilizam temperaturas mais elevadas. Tem-se como parâmetro operacional que teores de cloro acima de 0,1% já potencializam tais danos, e tais unidades requerem investimentos em ligas metálicas e materiais resistentes a HCl, o que incrementa o investimento inicial e o custo de manutenção durante a operação da unidade produtiva (BECKER, 1989).

Rochas e concentrados sedimentares possuem altos teores de matéria orgânica, que geram no ácido grande presença de espuma, requerendo uso industrial de antiespumantes. O ácido produzido pode conter partículas escuras em suspensão, coloração escura e pode emitir odores durante processamento, ocasionando reclamações ambientais quando as unidades produtoras se localizam nas proximidades de comunidades. O uso de antiespumantes no processamento dessas rochas é elevado, o que incrementa o custo do processo, e gera ressecamento de materiais à base de borracha em contato com o ácido, sobretudo se o antiespumante possuir silicones em sua composição. Quando o teor de orgânicos é muito elevado, tem-se a opção de calcinar a rocha ou concentrado fosfático, porém é uma operação

dispendiosa e que altera diversas características do concentrado, inclusive alterando a coloração final do ácido fosfórico para tons de verde.

A presença de sulfatos nos concentrados fosfáticos age como mero inerte. No entanto, o excesso de sulfatos tende a reduzir o consumo de ácido sulfúrico no ataque (SMITH, 1991). A presença de sódio gera a precipitação de Na_2SiF_6 em presença de SiF_4 . Tal precipitação gera incrustações nos sistemas, podendo reduzir a campanha das unidades através da geração da necessidade de paradas para limpeza do sistema, ou incrementando o teor de sólidos do ácido final. Finalmente, a presença de elementos traço pode afetar a cristalização do gesso através da adsorção na superfície cristalina, e podem gerar toxidade nos produtos, sobretudo nos destinados à nutrição animal.

Outro requisito básico para a utilização do concentrado fosfático é a reatividade do mesmo. Existem drásticas variações nas reatividades conforme origem da rocha fosfática, com algumas rochas sedimentares provenientes do Marrocos, Estados Unidos e Tunísia apresentando elevadas reatividades para digestão em ácidos, possibilitando sua utilização nos reatores de ácido fosfórico mesmo sem moagem. Em compensação, rochas de origens ígneas e algumas rochas de origens sedimentares apresentam baixa reatividade e requerem operações de moagem para incremento de suas áreas superficiais específicas. Portanto, a relação da reatividade com a granulometria é consideravelmente importante para o correto ataque do concentrado a ser utilizado (SLACK, 1968).

2.3.3.2 – Ácido Sulfúrico

Em média, cada tonelada de ácido fosfórico produzido em base P_2O_5 consome em média 0,8 a 1 tonelada de enxofre, ou de 2,4 a 3 toneladas de ácido sulfúrico. Tal consumo é variável conforme a rocha ou concentrado fosfático utilizado, já que as reações químicas consumidoras de ácido sulfúrico são dependentes dos teores de cálcio e demais elementos alimentados às unidades. Portanto, tem-se a formação de sulfatos diversos dentro dos reatores de ácido fosfórico, com proporção de formação sendo dependente da concentração dos elementos presentes. O custo de produção do ácido fosfórico é diretamente dependente do custo por tonelada do enxofre. O enxofre, historicamente, passa por grandes ciclos de variações de custos, e tais variações impactam necessariamente a margem bruta dos fertilizantes fosfatados (BECKER, 1989).

O ácido sulfúrico é obtido industrialmente através de duas tecnologias distintas, denominadas processo de câmara de chumbo e processo de contato. O primeiro, muito utilizado no século passado, caiu em desuso, devido principalmente à limitação de não permitir produzir ácido com concentração superior a 78% em massa. A tecnologia de contato é atualmente empregada na quase totalidade das instalações industriais de produção de ácido sulfúrico. A rota envolve as etapas de obtenção do dióxido de enxofre (SO_2), conversão catalítica do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre (SO_3), e absorção do trióxido de enxofre. A rota de processo de produção de ácido sulfúrico por contato gera grande massa de vapor, com potencial de geração média de 1,3 a 1,4 toneladas de vapor de alta pressão para cada tonelada de ácido sulfúrico produzido (LOUIE, 2005). O vapor gerado nas unidades de ácido sulfúrico é usualmente utilizado para cogeração de energia elétrica nos complexos industriais, assim como para uso nos trocadores de calor utilizados na concentração de ácido fosfórico. Dessa forma, os complexos industriais de produção de ácido fosfórico possuem também unidades de produção de ácido sulfúrico anexadas às mesmas. A Figura 2.17 apresenta um fluxograma típico de um processo de contato para produção de ácido sulfúrico, com foco nos denominados circuitos de gases e circuito de ácido. Obviamente, existem variações de tal fluxograma, conforme detentor de tecnologia e ano de criação da unidade, e as modificações mais comuns no mesmo são a unificação da caldeira em apenas um equipamento, e a junção dos tanques de bombeamento de ácido sulfúrico para apenas um tanque e bomba, denominado industrialmente como “*pump tank*” (MB CATALISADORES, 1999).

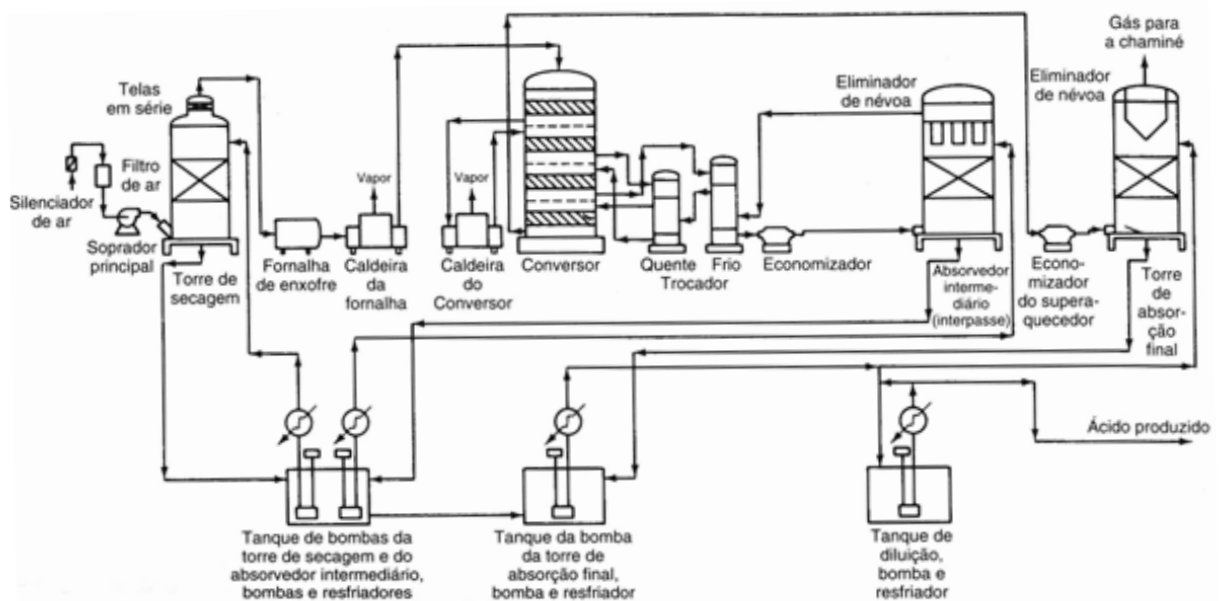
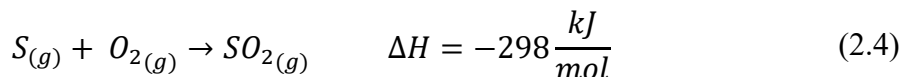


Figura 2.17: Fluxograma de produção de ácido sulfúrico por rota de contato (MCKETTA, 1982)

O processo de produção de ácido sulfúrico consiste nas três reações químicas apresentadas nas Equações (2.4), (2.5) e (2.6), onde aproveita-se a liberação de energia de cada etapa reacional para geração de vapor nas unidades.



O SO₂ pode ser obtido a partir de enxofre, sulfetos, sobretudo os de ferro, também conhecido como pirita, sulfatos e resíduos de tratamento diversos com ácido sulfúrico, usualmente denominados "*acid sludges*". A seleção da matéria-prima a ser processada é dependente de diversos fatores, tais como disponibilidade, aproveitamento de subprodutos e custos de secagem e de limpeza do gás. De uma forma geral, o efeito combinado desses fatores conduz, na maioria dos casos, à seleção de piritas e enxofre como matérias-primas preferenciais, ficando a utilização das demais reservada às situações em que prevalecem condições muito particulares de disponibilidade a custos reduzidos (LOUIE, 2005). Na quase totalidade da produção de ácido fosfórico, é utilizado ácido sulfúrico proveniente de enxofre, já que empreendimentos de fertilizantes usualmente são construídos especificamente para esse fim e requerem massas elevadas de ácido sulfúrico.

Para queima do enxofre e consequente geração do SO₂, o mesmo deve passar por operações de fusão, sedimentação e filtração, com a finalidade de remover as impurezas presentes no material. As impurezas afetam sensivelmente a eficiência do processo, e considerável atenção deve ser dispensada ao processo de sua remoção, que dependerá do tipo, teor e solubilidade dos contaminantes no enxofre. As impurezas solúveis no enxofre são constituídas usualmente por óleos, gases, arsênico, selênio e o telúrio. O arsênico apresenta-se sob a forma de sulfeto, enquanto o selênio e o telúrio em suas formas elementar. Por ser a remoção destas impurezas uma operação difícil e onerosa, envolvendo inclusive a destilação do enxofre, a eliminação desses contaminantes não é normalmente efetuada (MB CATALISADORES, 1999). No entanto, seus teores no ácido sulfúrico produzido usualmente

não afetam a qualidade do ácido fosfórico gerado, já que o ácido sulfúrico industrial apresenta altos teores quando produzido pela rota de contato.

As impurezas insolúveis no enxofre, como umidade, ácidos e materiais sólidos, são facilmente removíveis. A umidade, quando presente nos gases de combustão, combina-se com o SO_3 gerado no processo e produz vapores de H_2SO_4 . Tais vapores são indesejáveis, face à ação corrosiva que exercem sobre os equipamentos e tubulações da unidade, quando condensados. A remoção da umidade ocorre normalmente no tanque de fusão de enxofre, onde as condições de temperatura possibilitam a vaporização da água. As partículas sólidas são incorporadas ao enxofre pelo vento e pela chuva, já que o mesmo é estocado usualmente a céu aberto e, se não removidas, são arrastadas através da instalação pelos gases efluentes do forno de combustão de enxofre. Estas cinzas, que com o tempo são acumuladas tanto na câmara de combustão como nos leitos do catalisador do conversor, reduzem a vida útil do catalisador e aumentam a perda de carga no sistema. A separação das cinzas é realizada usualmente por operações de sedimentação e filtração sob pressão. A acidez presente no enxofre, usualmente proveniente de ação bacteriana no enxofre estocado, causa danos por corrosão no circuito de fusão de enxofre das unidades, caso não neutralizada. Usualmente, a neutralização é realizada através da dosagem de cal hidratada nos fundidores de enxofre, cujo precipitado gerado após neutralização é removido nos filtros junto às cinzas (LOUIE, 2005).

O enxofre fundido é então bombeado para a fornalha de enxofre e aspergido via bicos aspersores de alta pressão. Pela temperatura interna da câmara de combustão e pela perda de pressão ao adentrar à câmara, o enxofre passa por processo de expansão, tornando-se gás e iniciando sua combustão. É alimentado à câmara de combustão ar seco oriundo da torre de secagem, que remove a umidade presente no ar atmosférico por contato direto em contracorrente com ácido sulfúrico concentrado. Gera-se, portanto, SO_2 conforme descrito na Equação 2.4, com concentração volumétrica variável de 8 a 12%, e temperatura variável em função da concentração de SO_2 , na faixa de 800 a 1.090°C. Como tais temperaturas são maiores que a requerida para a conversão à SO_3 , a corrente gasosa passa por caldeira visando a redução da temperatura para aproximadamente 430°C, e gerando-se vapor de água por consequência. A corrente gasosa é alimentada ao conversor, construído usualmente com 4 estágios ou leitos, onde ocorre a reação de equilíbrio descrita na Equação 2.5, com comportamento de conversão e elevação de temperatura descrito na Figura 2.18, que denota a necessidade de resfriamento da massa gasosa após cada leito do reator.

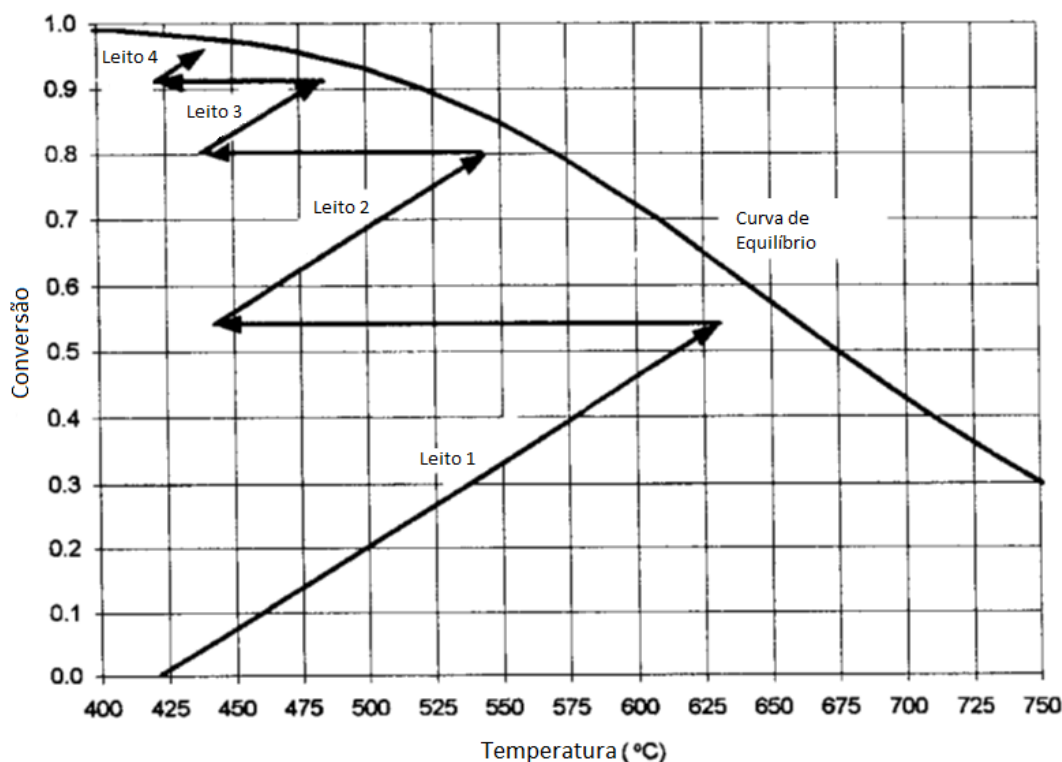
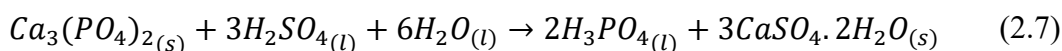


Figura 2.18: Conversão de SO_2 à SO_3 (LOUIE, 2005)

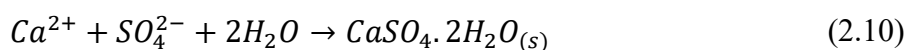
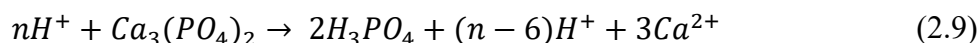
Após passagem pelo 3º leito catalítico do reator, tem-se grande proporção de SO_3 em relação ao SO_2 no sistema, o que impediria a finalização da conversão, seja por deslocamento na curva de equilíbrio ou pela redução da probabilidade das moléculas de SO_2 com O_2 na presença do catalizador. Dessa forma, o fluxo gasoso é direcionado para uma torre de absorção em contracorrente, denominada torre de absorção intermediária, visando a absorção do SO_3 por contato direto com ácido sulfúrico a 98,5% de concentração. O ácido sulfúrico tem sua concentração elevada pela absorção, e é transportado para tanque de bombeamento onde ocorre sua diluição. A massa gasosa residual retorna ao conversor, onde é finalizada a formação de SO_3 , e a massa gasosa é transportada para nova torre de absorção, denominada torre final, onde é gerado o restante da massa de H_2SO_4 . A massa de H_2SO_4 gerada na torre final também é enviada para tanque de bombeamento com controle de diluição, e é bombeada para a área de estocagem em fluxo mássico equivalente à massa de ácido absorvida nas torres. Ao ser direcionada para estocagem, o ácido sulfúrico é resfriado em trocadores de calor, visando a redução de sua corrosividade nas linhas de exportação e tanques de armazenagem (LOUIE, 2005).

2.3.4 – Reações Químicas e Contaminantes na Produção de Ácido Fosfórico

Conforme previamente apresentado, as rochas ou concentrados fosfáticos são matérias primas complexas, com dezenas de compostos reagindo simultaneamente no meio. A reação principal da solubilização das apatitas para a produção de gesso dihidrato é apresentada na Equação (2.7).



A Equação 2.7 ocorre apenas com excesso de ácido fosfórico no meio, já que baixas concentrações do mesmo levariam a cristalização de fosfato monocálcico, e considera-se que a mesma se dá em três etapas distintas e simultâneas no meio reacional, descritas nas Equações (2.8), (2.9) e (2.10). A Equação (2.8) demonstra a dispersão associada à ionização do ácido sulfúrico no meio reacional. A Equação (2.9) apresenta o ataque químico da apatita para geração do ácido fosfórico, e apresenta como característica a dependência de grande excesso de íons H^+ no meio, provenientes tanto do ácido sulfúrico quanto do ácido fosfórico já formado ou utilizado para a partida da unidade. Tem-se usualmente 25 vezes mais moléculas de H_3PO_4 do que de H_2SO_4 no reator, e tal proporção é dependente do excesso de íons sulfato necessários à adequada cristalização do gesso. A Equação (2.10) descreve a reação de geração do sulfato de cálcio dihidratado, onde a reação para formação de gesso hemidrato ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) é similar, alterando-se apenas o número de mols de água necessários para a reação e a consequente formação do gesso hemidrato (BECKER, 1989).



As impurezas comumente encontradas em ácido fosfórico consistem em materiais dissolvidos e em suspensão, de origens orgânicas e inorgânicas. Tais compostos são provenientes das rochas ou concentrados fosfáticos utilizados na produção do ácido fosfórico, assim como do ácido sulfúrico, da água de processo utilizada, de resíduos de reagentes

utilizados no beneficiamento das rochas fosfáticas e outras etapas anteriores de processamento, e de resíduos gerados através de ataque químico ou danos mecânicos nos equipamentos que integram os processos da cadeia produtiva dos fertilizantes fosfatados. Devido à reatividade do meio reacional, além das reações principais, grande parte dos contaminantes presentes participam ou influem nas reações químicas no meio. Óxidos de ferro, alumínio, magnésio, bário e outros reagem com ácido sulfúrico formando seus respectivos sulfatos. Dessa forma, quanto maior o teor de contaminantes, maior será o consumo de ácido sulfúrico (SLACK, 1968).

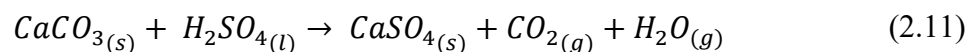
Nos ácidos fosfóricos produzidos no mundo, usualmente a principal impureza presente é o ácido sulfúrico, cuja presença deriva da própria rota de processo por via úmida. O ácido sulfúrico é utilizado para solubilização dos concentrados fosfáticos, e visando-se a formação de cristais de sulfato de cálcio com dimensões adequadas para filtração, opera-se as unidades com excesso de ácido sulfúrico. Os processos dihidratos usualmente operam com excessos mássicos de 1% a 5% de íons sulfato no reator, em relação ao necessário para solubilização dos concentrados fosfáticos. Tal excesso é definido pelo concentrado fosfático em utilização, pelas características físicas dos cristais formados e pelo percentual de contaminantes no meio. Diversos contaminantes presentes no meio reacional agem como modificadores de hábito cristalino, de forma que um excesso de contaminantes pode levar à necessidade de se operar com maiores ou menores excessos de sulfato no meio. Em adição, teores excessivos de íons sulfato nos reatores aumentam a área específica dos cristais de sulfato de cálcio formados, que se fragmentam com impactos mecânicos durante o bombeamento da polpa fosfórica e alimentação dos filtros, gerando-se redução das taxas de filtração do ácido por mecanismo de obstrução das telas devido aos fragmentos gerados.

Excessos de íons sulfato no ácido fosfórico produzido usualmente não geram impactos negativos de processo, além da consequente diluição dos teores de P_2O_5 no ácido fosfórico. Caso os teores do ácido fosfórico estejam dentro de suas especificações usuais, o excesso de sulfato age como acelerador reacional na produção de TSP, incrementando a taxa reacional de formação de fosfato monocálcico e reduzindo a massa de ácido sulfúrico usualmente adicionada para tal finalidade. Para a produção de MAP, o excesso de sulfato age como fixador de amônia devido à formação de sulfato de amônio, favorecendo a eficiência das unidades, reduzindo o consumo de vapor necessário ao granulador e auxilia a remoção de umidade do produto.

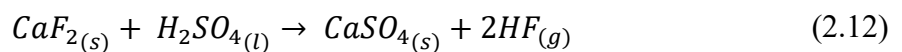
Maiores teores de contaminantes nos concentrados ou rochas fosfáticas levam à necessidade de incremento dos íons sulfato aos reatores, pois a formação de sulfatos de ferro,

alumínio, bário, dentre outros, reduz a disponibilização de íons sulfato livres para o incremento dos cristais de gesso. Dessa forma, tem-se como fato que concentrados fosfáticos provenientes de minas de origens ígneas usualmente requerem maiores adições de ácido sulfúrico visando ao favorecimento de nucleação de cristais. Tais requerimentos incrementam o custo de processo nesses concentrados fosfáticos, já que o consumo específico de ácido sulfúrico por tonelada de ácido fosfórico produzida aumentará. O teor de sulfato no ácido determina a solubilidade do CaO presente no ácido fosfórico, em que incrementos nos teores de sulfato reduzem o percentual de óxidos de cálcio solúveis no ácido. Tal mecanismo é comumente utilizado para forçar a cristalização de sulfato de cálcio nas unidades de ataque quando se tem como objetivo reduzir a pós precipitação de gesso nas etapas subsequentes do processo. No entanto, tais incrementos de sulfato agem como diluentes, já que um ácido com 4% de excesso de sulfato terá aproximadamente 0,2% de CaO, enquanto um ácido com 1% de SO₄ apresentará 0,8% de CaO solúvel. A principal fonte de CaO presente no ácido fosfórico são os concentrados ou rochas fosfáticas, já que as apatitas são o produto principal nos mesmos. Outras fontes de cálcio estão presentes nos fosfatos alimentados às unidades de ataque, tais como carbonatos de cálcio. Como regra geral, tem-se que a massa de CaO alimentada irá alterar a geração de gesso nas unidades, mas não o teor de CaO solúvel no ácido fosfórico (BECKER, 1989).

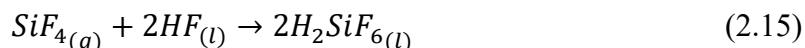
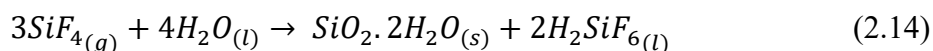
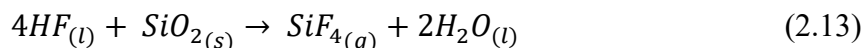
Os carbonatos de cálcio presentes no meio reagem conforme descrito na Equação (2.11), causam a liberação de CO₂ e possível geração de espuma, assim como também incrementam o consumo de ácido sulfúrico e formação de gesso. Outros carbonatos também reagem de forma similar, formando seus respectivos sulfatos.



A fluorita presente no meio reage conforme descrito na Equação (2.12).



O HF, liberado no meio reacional pela quebra da fluorita e pela solubilização das fluorapatitas, reage com a sílica reativa do meio, em presença de água, conforme Equações (2.13) a (2.15). Em regiões do reator onde há maior teor de sulfato e maiores temperaturas, a equação (2.15) é revertida.



A presença de óxidos de magnésio no meio reacional leva inicialmente à formação de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2$ e $MgSO_4$, que incrementam a viscosidade do ácido fosfórico. Tal incremento de viscosidade é prejudicial à filtração do mesmo, reduzindo a eficiência química da unidade através de perdas solúveis. Em adição, o incremento de viscosidade leva à redução da capacidade horária das unidades de concentração do ácido fosfórico. O excesso de fosfatos de magnésio no ácido gera a produção de fertilizantes com reduzida solubilidade em água e em citrato neutro de amônio, e aumenta consideravelmente a plasticidade do produto formado e reduz a capacidade de deslocamento da fase líquida no decorrer da cura dos produtos. Outros sais de magnésio são formados em presença de amônia, tais como $MgNH_4PO_4$, influndo de forma negativa na solubilidade final dos produtos. O excesso de óxidos de magnésio no ácido fosfórico pode afetar negativamente a qualidade de produtos para nutrição animal, levando à ingestão de compostos laxativos pelos mesmos. Basicamente todos os óxidos de magnésio presentes nos concentrados fosfáticos migram para o ácido fosfórico (BECKER, 1989).

Óxidos de ferro e alumínio estão presentes em todas as rochas e concentrados fosfáticos comercialmente utilizados no mundo, e a quase totalidade dos mesmos migram para o ácido fosfórico nas unidades de ataque através da formação de fosfatos de ferro e alumínio. Poucas formas geológicas dos mesmos são inertes ao meio reacional de forma a migrarem para o gesso. Embora presentes nas rochas sedimentares, os óxidos de ferro apresentam elevados teores sobretudo nas rochas de origens ígneas, enquanto as rochas sedimentares tendem a apresentar maiores teores de óxidos de alumínio. As reações químicas iniciais que envolvem a formação de fosfatos de ferro e alumínio foram previamente apresentadas nas Equações 2.1 e 2.2.

Não são conhecidos efeitos positivos da presença de óxidos de ferro na produção de ácido fosfórico, não sendo verificadas capacidades de modificação de hábito cristalino, tais como aumento de cristais de sulfato de cálcio, benéficas ao processo. O excesso de óxidos de ferro e alumínio incrementam a densidade e viscosidade do ácido fosfórico, com efeitos similares aos visualizados em sistemas com excesso de magnésio. Até 30% dos fosfatos de ferro e alumínio presentes no ácido fosfórico são convertidos a $Fe_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ ou $Al_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$, denominados compostos X, após a concentração do ácido a teores

próximos a 50% de P_2O_5 . Tais compostos precipitam durante e após a concentração, sobretudo com o resfriamento do ácido, e são um dos grandes responsáveis pelas perdas de P_2O_5 na clarificação do ácido fosfórico. Mesmo teores de sais de potássio de 0,1% já propiciam a precipitação do composto X no meio, por se tratar de uma grande molécula que requer apenas um átomo de potássio para sua geração. Teores elevados de ferro ou alumínio no ácido fosfórico impedem a produção de DAP dentro de suas especificações de nitrogênio, já que fosfatos de ferro não reagem com amônia, e como ocupam parte da fração mássica presente no meio, não existirá ácido fosfórico livre em massa suficiente para absorver toda a amônia necessária à especificação (BECKER, 1989). Mesmo a produção de MAP é afetada pelo incremento dos teores de ferro, e produtores diversos tem regularmente reduzido os teores garantidos de nitrogênio no mesmo.

Como possuem valência de 3, um íon de ferro ou alumínio substituem 3 íons H^+ no ácido fosfórico, o que reduz consideravelmente a reatividade do ácido fosfórico. Tal redução força os produtores a adicionarem ácido sulfúrico nos processos de acidulação de TSP, visando a compensação da perda de reatividade. Tal prática dilui o teor de P_2O_5 no meio, prejudicando a qualidade final dos produtos. Outra prática comum é a necessidade de se incrementar a razão de acidulação na produção do TSP, o que encarece o produto e eleva a acidez livre residual do produto, elevando tempos de cura necessários à produção do mesmo, ou criando a necessidade de adição de neutralizantes nos processos de granulação.

Existem, no entanto, efeitos positivos da presença de alumínio no ácido fosfórico. Íons de alumínio atuam como modificadores de hábito cristalino, promovendo a formação de cristais de gesso mais espessos e de clusters cristalinos. Tais formações incrementam a taxa de filtração nas unidades, com potencial de incremento de capacidade horária e de aumento de eficiência química. Diversos produtores fazem adição controlada de óxidos de alumínio aos reatores de ácido fosfórico, quando seu balanço de contaminantes assim o permite, objetivando incremento de produção. Outro ponto positivo da presença de alumínio é a redução da corrosividade do ácido devido à formação de $(AlF_6)^{3-}$, o que reduz os íons F^- livres (BECKER, 1989).

Tanto o titânio quando o sódio, quando presentes no meio reacional, podem levar à formação de fosfatos insolúveis nos fertilizantes finais. Os óxidos de titânio reagem com o ácido sulfúrico e com ácido fosfórico, levando à formação de $Ti_2(SO_4)_3$ e $Ti(HPO_4)$. O sódio, quando presente no concentrado e na ausência de potássio, possibilita a formação do $(Fe,Al)_3NaH_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$, seguido da formação de $(Fe,Al)Fe_3H_9(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$, associado à

redução da solubilidade em água em fertilizantes diversos (PROCHNOW, CHIEN, *et al.*, 2003).

2.3.5 – Produção de Ácido Fosfórico

Na Figura 2.19 é apresentado um fluxograma típico da produção de ácido fosfórico por rota DH, com ênfase nas correntes líquidas e sólidas.

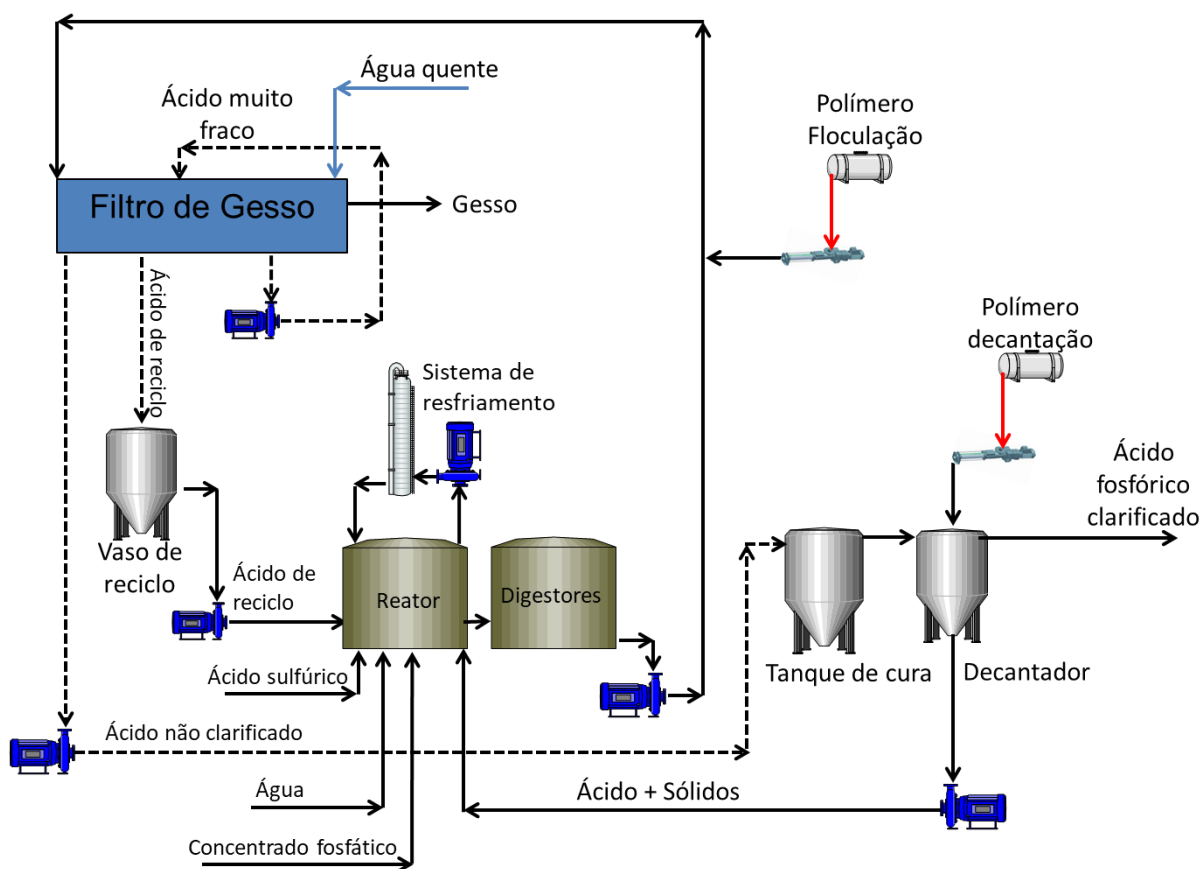


Figura 2.19: Fluxograma típico rota DH (do autor, baseado em unidade industrial em operação)

O processo descrito na Figura 2.19 se inicia com a alimentação de concentrado fosfático ao reator. Tem-se como prática comum na indústria a utilização de misturas de concentrados fosfáticos diversos no reator de forma simultânea. Tal prática tem como objetivo alterar características reacionais dos concentrados, equilibrando os teores dentro dos reatores de forma controlada, ou ainda conseguir suprir a demanda de produção de ácido fosfórico quando apenas uma fonte de concentrado fosfático não conseguiria atender ao plano de produção. A alimentação dos concentrados fosfáticos é geralmente executada por correias transportadoras

que adicionam os concentrados ao reator, ou através de adição de polpa com elevado percentual de sólidos diretamente. As duas rotas de adição apresentam vantagens e desvantagens inerentes às mesmas, com variações quanto a homogeneização dos concentrados fosfáticos, variações no reator e necessidade de pré-processamento antecedendo a alimentação ao reator. A alimentação direta dos concentrados ao reator por correias transportadores requerem menores investimentos de implementação, porém apresenta como desvantagem a variação constante da composição dos fosfatos alimentados, sobretudo se houver necessidade de uso de mais de um concentrado de forma simultânea. Outra desvantagem típica da rota é o teor de umidade dos concentrados, que por serem variáveis, geram a necessidade de controle mais constante do teor de sólidos do reator. Com adição via correias, se faz necessária a adição de água ao reator, visando controle do teor de sólidos no reator. A adição de concentrado via polpa requer investimentos em tanques de preparação e sistemas de bombeamento, porém como os tanques de preparação são agitados e preenchidos de concentrado e água em bateladas, e apenas após o preparo têm seu conteúdo dosado, tem-se homogeneidade da composição, pelo menos dentro de um mesmo tanque.

Alimenta-se também aos reatores ácido sulfúrico concentrado, em excesso reacional, para incremento de tamanho dos cristais de gesso a serem formados. Com o objetivo de reduzir sua reatividade ao ser dosado ao reator, o que poderia gerar zonas de alto sulfato no reator, tem-se como prática comum a inserção da corrente de ácido sulfúrico junto à corrente de alimentação de reciclo ao reator. Dessa forma, devido ao elevado fluxo, tem-se homogeneização do sulfato prévia à alimentação ao reator, o que minimiza sobretudo as perdas químicas de processo.

Com a adição dos concentrados fosfáticos, ácido sulfúrico e ácido fosfórico de reciclo, tem-se a solubilização da apatita e dos demais compostos solúveis no meio, em processo com tempo variável conforme granulometria e reatividade do concentrado fosfático, mas que usualmente ocorre dentro de 10 minutos. No entanto, os tempos de residência típicos num reator de ácido fosfórico tendem a ser, em média, de 4 a 6 horas, para que ocorra crescimento adequado dos cristais em formação no reator.

Os reatores de ácido fosfórico podem ser monocompartimentos ou de múltiplos compartimentos, sendo fornecidos conforme projetos dos detentores das tecnologias, com pontos de adição de matérias-primas e sistemas de agitação variáveis conforme projeto, visando melhor distribuição das zonas de baixo e alto sulfato e melhor eficiência de ataque, conforme concentrados utilizados. Tem-se nos reatores sistemas de resfriamento devido à característica exotérmica do ataque químico. Usualmente tais sistemas consistem em *flash coolers*, tanques agitados sob vácuo ou outros mecanismos de resfriamento, que devem ser mantidos sobretudo

visando a não alteração do perfil de cristalização do gesso, de DH para HH, assim como para conservação física das unidades. Tem-se também no reator a alimentação de aditivos, quando necessários, tais como antiespumantes, dispersantes e outros (SMITH, 1993). À saída do reator, a lama fosfórica pode ser direcionada diretamente para o filtro da unidade, ou para sistemas de digestores, conforme projetos das unidades. Os digestores têm como função básica prolongar o tempo de residência da lama fosfórica junto ao excesso de sulfato, incrementando a formação de cristais. Unidades de tecnologia Prayon possuem sistema de adição de ácido sulfúrico também na etapa de digestão, possibilitando melhor controle do gradiente de sulfato no sistema. Na Figura 2.20 tem-se uma representação de possíveis pontos de adição de matérias-primas a um sistema de múltiplos compartimentos com sistema de digestão e resfriamento via recirculação a *flash cooler*, com foco nas correntes líquidas e sólidas do sistema.

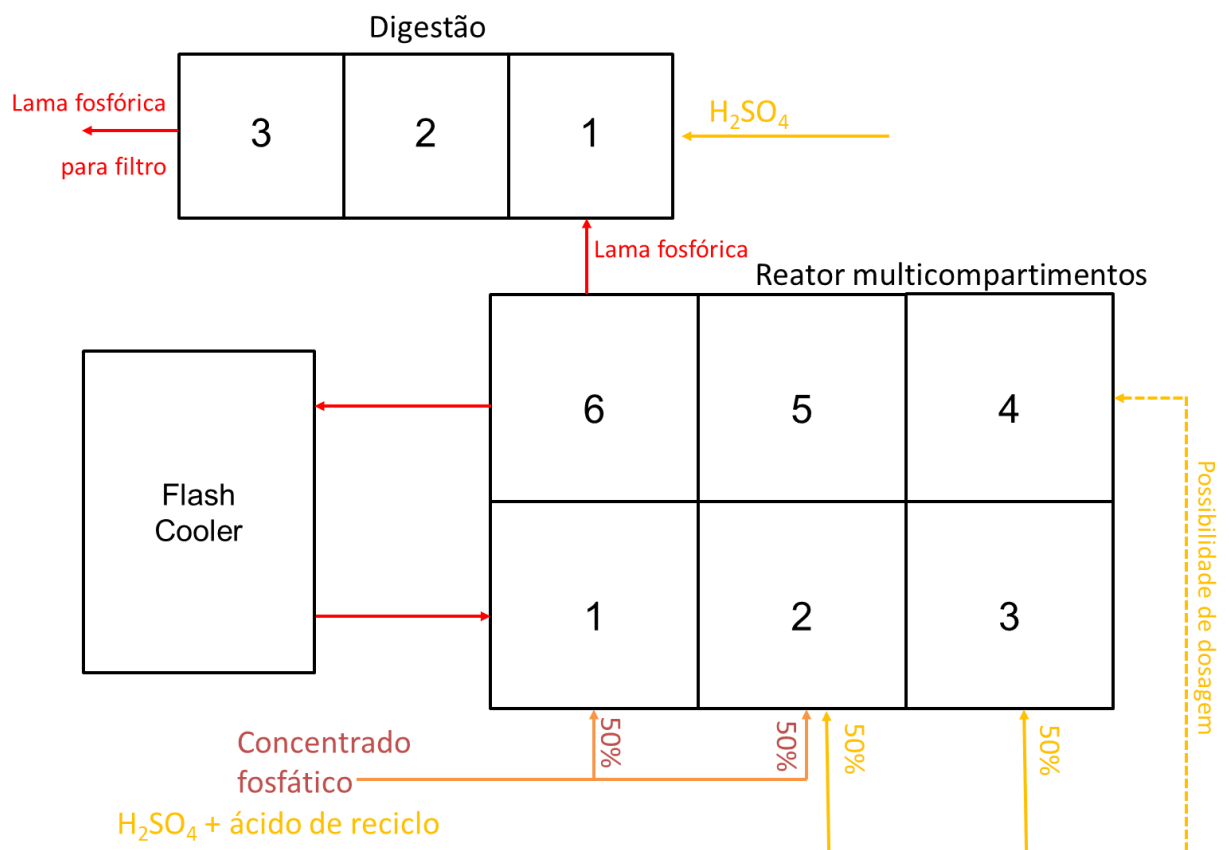


Figura 2.20: Sistema de ataque consistindo em reator multicompartimentado, três digestores e resfriamento através de recirculação de lama fosfórica a *flash cooler* (do autor, adaptado de unidade industrial em operação)

Após ataque, a lama fosfórica é alimentada a filtros, que usualmente possuem múltiplos estágios de filtração e lavagem de torta, conforme apresentado na Figura 2.21. Os filtros operam sob vácuo, com deposição da lama fosfórica, usualmente acrescida de polímero como auxiliar de filtração, ao início do mesmo. Após filtração do ácido fosfórico diluído, que será direcionado para etapa de clarificação e posterior estocagem, tem-se duas lavagens da torta e duas filtrações subsequentes na mesma, visando maior remoção de P_2O_5 solúvel do gesso. Os projetos industriais dos filtros consistem em filtros rotativos, com velocidade controlada, divididos de forma simplificada em 5 setores básicos, que são os três estágios de filtração, a região de descarga de gesso e a região de limpeza das telas. As telas, geralmente fabricadas em malhas de polipropileno, devem ser limpas à cada revolução para não perderem permeabilidade, assim para se evitar acúmulo de incrustações nas mesmas.

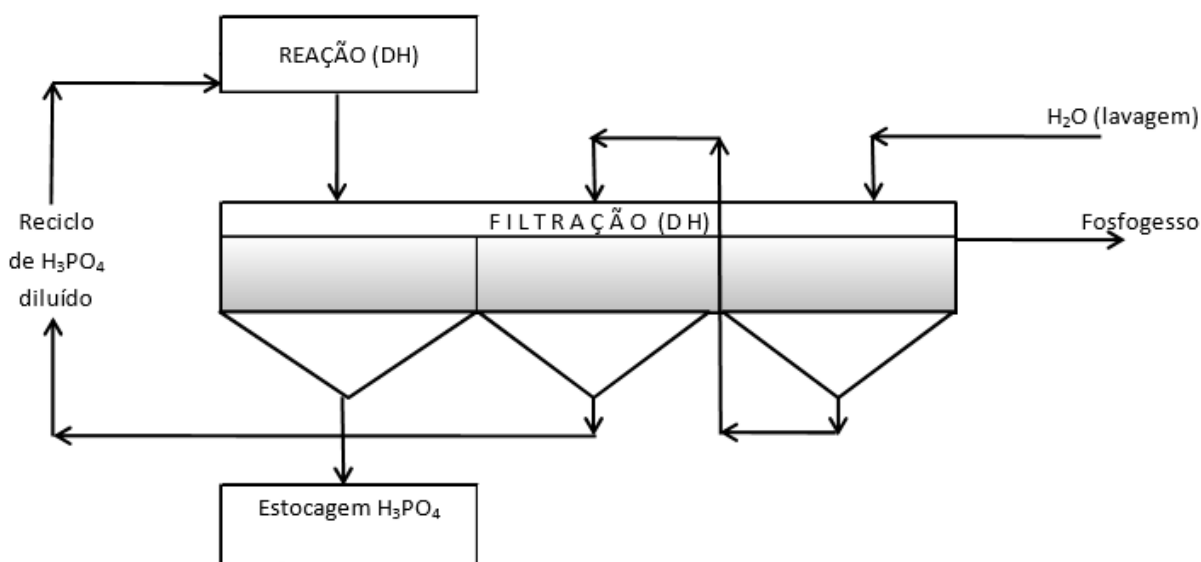


Figura 2.21: Fluxo típico de filtro em processo DH (do autor)

Na Figura 2.22 é apresentada filtração de ácido no setor de geração de reciclo, após primeira lavagem, onde verifica-se drenagem progressiva das telas conforme rotação do filtro. Os dutos de drenagem do filtro são interconectados a uma caixa central de vácuo, que faz a captação e junção de todas as correntes líquidas para seu respectivo circuito, e cujo topo é conectado à sistema de geração de vácuo, conforme apresentado na Figura 2.23. O fluxo de água alimentado aos filtros é usualmente proveniente do sistema de lavagem de gases da própria unidade, já que a mesma sofre aquecimento na operação de absorção de gases, e o uso de água quente maximiza a capacidade de lavagem da torta do gesso pela redução da viscosidade da

corrente líquida. O uso da água do sistema de lavagem de gases apresenta também a vantagem de controlar o balanço de efluentes líquidos gerados nas unidades, já que parte dos mesmos migram para o gesso ou para o ácido fosfórico. Através da corrente de água controla-se também o teor de P_2O_5 do ácido no sistema, uma variável chave para o adequado controle da eficiência industrial e gesso a ser produzido.



Figura 2.22: Filtro em operação, após primeira lavagem da torta, com geração da corrente de ácido de reciclo (do autor)



Figura 2.23: Filtro com secção de geração de vácuo, em montagem, onde A é o ponto de conexão ao sistema de vácuo da unidade, B são os mangotes, individuais para cada bandeja do filtro, onde coleta-se as correntes de ácido, C o duto onde alimenta-se a corrente para a primeira lavagem da torta, e D a caixa de vácuo, onde partições internas separam os fluxos de ácido não clarificado, ácido de reciclo e ácido fraco (do autor)

A corrente de ácido gerado no filtro tem como objetivo controlar o teor de sólidos no reator, assim como propiciar melhor aproveitamento do P_2O_5 presente no gesso, e disponibilizar íons H^+ para o reator. O ácido de reciclo também auxilia no controle de temperatura do sistema, e age como diluente para o ácido sulfúrico adicionado ao reator.

O ácido fosfórico produzido nos filtros apresenta teor de sólidos residual compondo aproximadamente 0,5% da massa total filtrada, seja pelas aberturas nas telas dos filtros ou danos mecânicos nas mesmas. Em adição, como o ácido fosfórico é uma solução supersaturada com cálcio solúvel, no seu resfriamento ocorre também a geração de sólidos. Com o objetivo de remover esses sólidos, o ácido fosfórico é bombeado do filtro para um tanque de cura agitado, para incremento do tempo de residência do ácido no sistema da unidade produtiva, permitindo o resfriamento do mesmo e a evaporação parcial de alguns voláteis como fluoretos e água. Tais tempos de repouso são dimensionados para durarem aproximadamente 12 horas, e a formação de sólidos nessa etapa é denominada pós-precipitação. Com a precipitação dos sólidos adicionais, alimenta-se o ácido fosfórico em decantadores industriais, cujo produto de transbordo é o ácido clarificado e o produto de fundo é denominado industrialmente como lama, composta pelos sólidos removidos do sistema em associação com o ácido fosfórico. A lama retorna por bombeamento para o reator ou para os filtros de gesso, de modo que se aproveite o ácido fosfórico compondo a mesma e que os sólidos gerados sejam descartados no filtro. Na Figura 2.24 é apresentado o topo de um decantador industrial, com visível formação de sólidos.



Figura 2.24: Decantador industrial em operação (do autor)

Dessa forma, tem-se a produção de ácido fosfórico clarificado, que industrialmente é produzido com teores de 23 a 30% de P_2O_5 . Tal variação de teor dá-se pela diferença entre os

concentrados fosfáticos usados, assim como do dimensionamento de cada complexo industrial. Como o ácido fosfórico sofre incrementos de viscosidade e densidade conforme elevação de seu teor, a operação com baixo teor de P_2O_5 traz benefícios às unidades de ataque por requerer filtração de um ácido menos viscoso e denso, o que gera incrementos de capacidade horária e de eficiência industrial. No entanto, um maior consumo energético será requerida nas concentrações para evaporar mais água desse ácido. Portanto, o teor de produção é definido por cada produtor com base em sua disponibilidade de concentrados fosfáticos, espaço para estocagem de ácido fosfórico diluído, disponibilidade e custo de recursos energéticos para concentração.

2.3.6 – Concentração de Ácido Fosfórico

Em basicamente todas as rotas produtivas por via úmida se faz necessário a posterior concentração do ácido fosfórico antes de sua utilização para produção de fertilizantes, sobretudo nas rotas DH que produzem ácido com até 30% de concentração em P_2O_5 . A especificação industrial padrão para utilização do ácido fosfórico na produção de fertilizantes fosfatados oscila na faixa de 45% a 54%, conforme produtos a serem produzidos. Dessa forma, se faz necessário a concentração do ácido fosfórico tendo como mecanismos principais a evaporação da água livre presente no mesmo, a volatilização dos fluoretos e a redução do teor de sólidos, oriundos da supersaturação do ácido fosfórico associado à redução da água livre do meio. A Figura 2.25 apresenta um fluxograma padrão da operação de concentração de ácido fosfórico, com a utilização de um condensador barométrico para geração de vácuo no sistema. O mesmo apresenta apenas um tipo de projeto para unidades de concentração, e diversas variações do mesmo podem existir nas unidades instaladas.

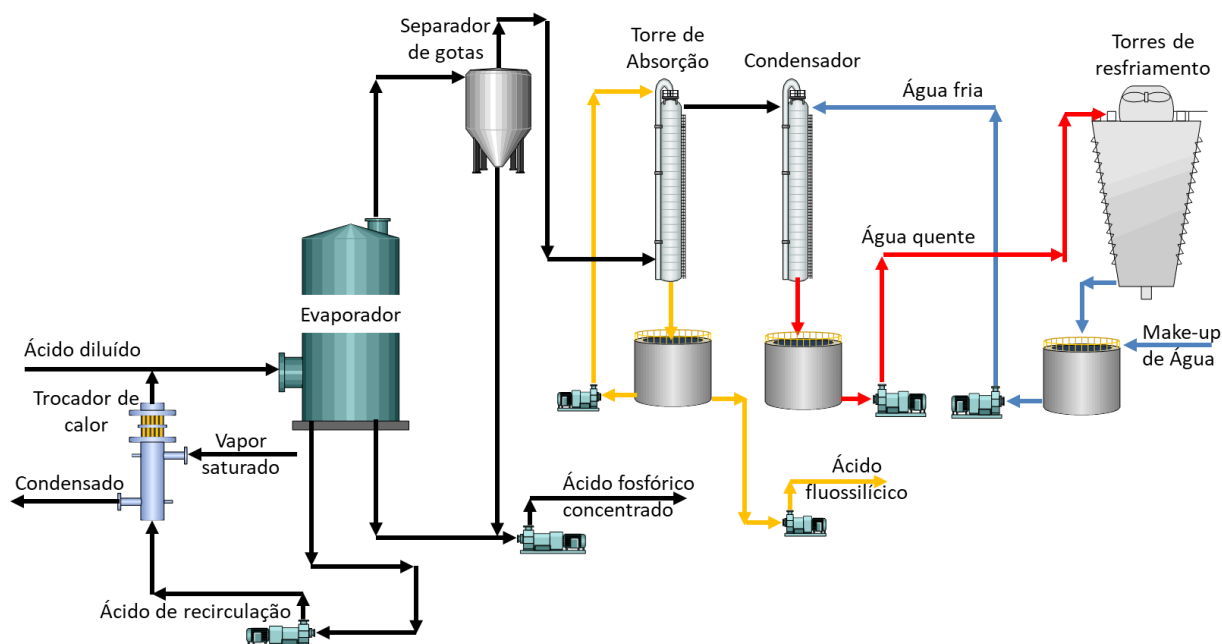


Figura 2.25: Fluxograma de processo de concentração de ácido (do autor, baseado em unidade industrial em operação)

Durante o início da operação da uma unidade de concentração, inicia-se a operação do sistema de vácuo e alimenta-se ácido diluído clarificado até que sua massa no sistema seja suficiente para se iniciar o bombeamento da corrente de ácido de recirculação. Com a recirculação de ácido, que permanece em ciclo fechado entre o trocador de calor e o evaporador, e sem a alimentação de ácido fosfórico diluído, inicia-se a alimentação de vapor saturado ao trocador de calor, com controle de vazão e pressão, visando o fornecimento de carga térmica à corrente de recirculação. Quando se inicia a volatilização da água presente no ácido no evaporador, o mesmo começa a ser succionado através do sistema de geração de vácuo da unidade, interligado ao topo do evaporador. Com a evaporação da água, retoma-se a alimentação de ácido fosfórico diluído no sistema, que será crescente até que as taxas de alimentação e volatilização de água e gases da unidade estejam constantes, enquanto se incrementa a vazão de alimentação de vapor saturado ao trocador. Inicia-se amostragem no ácido da unidade, com o objetivo de se controlar sua densidade, correlacionando-se a mesma com o teor do ácido fosfórico em recirculação. Quando o teor do ácido fosfórico no evaporador é elevado à especificação de produção, inicia-se a retirada de ácido fosfórico concentrado através de tubulação interligada ao evaporador da unidade, e incrementa-se as vazões de alimentação de ácido e vapor da unidade até limite de carga da unidade, até que a unidade atinja estado estacionário. Em estado estacionário, a corrente de ácido no circuito consiste na alimentação de ácido fosfórico diluído e clarificado à unidade, que é inserido na linha com o fluxo de ácido fosfórico em recirculação no sistema, visando a uniformização da carga térmica

do sistema. Tal corrente é alimentada ao evaporador, que opera sob vácuo, para a volatilização da água presente no ácido. Do evaporador, tem-se três correntes de saída, que são o ácido de recirculação alimentado ao trocador de calor, o ácido retirado da unidade para a tancagem, e o fluxo de gases volatilizados, que consistem em vapor de água, SiF_4 oriundo dos fluoretos dissolvidos no ácido, e gotas e névoa de ácido arrastadas pelo fluxo gasoso.

Os trocadores de calor para concentração de ácido fosfórico devem necessariamente ser construídos em materiais resistentes à corrosão, temperatura, vibrações, impactos mecânicos nas limpezas e outras condições industriais adversas. Usualmente, são utilizados preferencialmente grafite ou em casos esporádicos ligas metálicas nobres, tais como superduplex, constituídas de cromo, níquel, molibdênio, dentre outros. Os trocadores são geralmente construídos em projetos de casco e tubos, ou em sistemas de blocos de grafite, cada um deles apresentando vantagens e desvantagens em pontos diversos, tais como pressão de vapor necessária para troca térmica, resistências mecânicas, necessidade de limpezas das incrustações no lado ácido, tamanho do equipamento, dentre outros. Sobretudo nos trocadores de calor tem-se grande incidência de incrustações no lado ácido dos tubos ou blocos, ocasionadas pela precipitação de compostos diversos formados com a elevação da temperatura e concentração do ácido fosfórico. A composição dessas incrustações usualmente é gesso pós precipitado, fluossilicatos diversos, chucrovita, fosfatos de ferro e os compostos denominados compostos X, o $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Tais incrustações reduzem o coeficiente de troca térmica dos trocadores, gerando-se a necessidade de se aumentar a temperatura e pressão do vapor saturado visando compensar a perda de troca térmica. Após a necessidade de incremento de pressão de vapor exceder a capacidade de geração do mesmo, ou o limite do equipamento, deve-se parar a unidade e se efetuar limpeza do lado ácido do trocador de calor. Tais limpezas são executadas através de limpeza químicas ou mecânicas, e quanto maior o teor de contaminantes presentes no ácido, maior será a frequência de limpeza necessária (BECKER, 1989). Unidades operando com rochas ígneas e trocadores de blocos de grafite podem atingir tempos de campanha tão baixos quanto 4 dias, enquanto unidades operando com trocadores de calor casco e tubos podem atingir tempos de campanha próximos a 30 dias, sobretudo com utilização de fosfatos sedimentares. Na Figura 2.26 são apresentados trocadores de calor de ácido fosfórico, e na Figura 2.27 tem-se bloco de grafite desmontado de um trocador, operam com diversos blocos montados em série sobre o outro, cujos tubos verticais é o lado ácido e os tubos horizontais o lado água.



Figura 2.26: Trocadores de calor para ácido fosfórico (do autor)



Figura 2.27: Bloco de grafite para aquecimento do ácido fosfórico através da condensação de vapor saturado, onde os dutos verticais apresentam fluxo ascendente de ácido fosfórico (A) e dutos horizontais apresentam fluxo de vapor e condensado (B) (do autor)

Os gases succionados do evaporador passam por separador de gotículas para se minimizar o arraste de P_2O_5 para o sistema de gases, e são direcionados à torre de absorção, cujo objetivo é a remoção dos fluoretos, sobretudo SiF_4 e HF em baixas concentrações, da corrente gasosa. A absorção dos fluoretos se dá através da adição de água de processo através de bicos *spray*, tais quais apresentados na Figura 2.28, em operação com geração de ácido fluossilícico em concentrações de até 24%. No tanque de bombeamento de ácido fluossilícico

tem-se sistema de reposição de água para controle da concentração do H_2SiF_6 , que é mantida dentro dos parâmetros de especificação para a expedição e/ou descarte do mesmo.



Figura 2.28: Bicos para alimentação de água em torre de absorção de H_2SiF_6 (do autor)

Os gases, após passagem pela torre de absorção, são constituídos majoritariamente por vapor de água e resíduos de fluoretos. Os mesmos são direcionados ao condensador barométrico, em sistema conforme apresentado na Figura 2.29, que além de efetuar a condensação dos gases succionados do sistema, também gera vácuo à unidade através do deslocamento da massa de água bombeada. Utiliza-se em média 50 toneladas de água resfriada para cada tonelada de vapor a ser condensado. Ao efetuar a condensação dos gases, eleva-se a temperatura da água, que deve ser resfriada através de torres de resfriamento, antes de ser novamente bombeada ao condensador barométrico. A água evaporada nas torres de resfriamento é adicionada ao tanque posterior à torre, objetivando a manutenção do nível de trabalho e redução do teor de flúor da mesma.



Figura 2.29: Condensadores barométricos

Dentro do fluxograma apresentado, tem-se como variações típicas o sistema de geração de vácuo, que pode também ser criado com utilização de bombas de vácuo, exaustores ou injetores de vapor. Tais variações ocorrem conforme individualidades dos complexos industriais, tais como disponibilidade de área para lagoas, disponibilidade de utilidades, dentre outros.

Quanto maior o teor de P_2O_5 alimentado à uma unidade de concentração, menor será a massa de água a ser evaporada. No entanto, conforme previamente apresentado, tem-se queda da eficiência química nas unidades de ataque conforme eleva-se o teor de P_2O_5 na etapa de filtração. Portanto, cada complexo industrial considera a correlação de produção nas unidades de ataque, concentração e o parâmetro de eficiência química, visando o ponto ótimo desses três fatores.

2.3.7 – Purificação de Ácido Fosfórico

Devido à grande gama de concentrados fosfáticos em utilização, e à grande variedade possível de contaminantes, todos os ácidos fosfóricos concentrados produzidos por via úmida possuirão contaminantes, presentes em maior ou menor escala. Após a concentração, devido à perda de água livre presente no meio e supersaturação de diversos compostos, ocorre pós-

precipitação no ácido, sobretudo com a diminuição da temperatura do mesmo. São precipitados sobretudo os compostos X , $Fe_3KH_{14}(PO_4)_8.4H_2O$ ou $Al_3KH_{14}(PO_4)_8.4H_2O$, silicatos diversos, sulfato de cálcio amorfo e fluorita. Tais compostos usualmente são removidos por processo de clarificação, com a lama retornando para os filtros das unidades de ataque, ou ainda utilizada para mistura direta em formulações fosfatadas. Para se produzir ácido fosfórico de grau alimentício e farmacêutico através da via úmida, métodos por extração em solvente são necessários. Tais métodos, no entanto, não são necessários à indústria de fertilizantes, além de apresentarem custos que a cadeia produtiva não seria capaz de absorver. A maior parte dos processos industriais para produção de ácido fosfórico para fertilizantes utiliza apenas a clarificação para remoção da lama, composta dos sólidos precipitados e ácido fosfórico concentrado, de modo que a maior parte das impurezas solúveis ainda permanecem no ácido (BECKER, 1989).

Em processos que utilizam concentrados fosfáticos com elevados teores de contaminantes, ou que possuam contaminantes não precipitáveis na lama, tais compostos permanecerão na cadeia produtiva mesmo com a remoção completa dos sólidos. Usualmente, os teores do ácido fosfórico são expressos através da análise de P_2O_5 total, que inclui todos os fosfatos de ferro, alumínio, magnésio e outros, formados no decorrer da cadeia produtiva das unidades. Para um ácido rico em contaminantes, tal qual é gerado com a utilização de concentrados de origem ígneas, o teor de P_2O_5 total por si só não é referência única da qualidade do ácido produzido, e a análise conjunta do teor de contaminantes presentes no ácido deve ser realizada. Um ácido com concentração de 52% de P_2O_5 apresentará parte desse teor sob a forma de fosfatos metálicos, e como a concentração desses contaminantes se altera continuamente no processo industrial, lotes de produtos produzidos com ácidos com o mesmo teor de P_2O_5 total apresentarão índices de qualidade necessariamente diferentes. Portanto, utiliza-se como complemento aos teores de P_2O_5 total e dos contaminantes o índice definido como P_2O_5 disponível, que é a fração do P_2O_5 no meio na forma de H_3PO_4 . Um ácido fosfórico com maior teor de P_2O_5 disponível é mais reativo por apresentar maior disponibilidade de íons H^+ , e sua utilização gera redução tempos de cura no caso do TSP, maior geração calor de reação com efeitos na redução da umidade livre imediata das formulações em que for utilizado, e sobretudo, é reduzida a concentração dos fosfatos de ferro ou outros fosfatos metálicos usualmente presentes no ácido fosfórico, reduzindo assim a formação de fosfatos insolúveis em CNA, ácido cítrico ou água. Portanto, parte dos métodos de purificação de ácido fosfórico possuem como

objetivo o incremento da qualidade do mesmo como matéria-prima para fertilizantes e outros produtos fosfatados.

Com o desenvolvimento de fosfatos para nutrição animal, foram desenvolvidas rotas para remoção de fluoretos e sulfatos do ácido fosfórico, assim como métodos para remoção de compostos que apresentavam toxicidade, radioatividade ou danos ambientais consideráveis, tais como metais pesados. Dessa forma, tem-se que parte dos métodos de purificação de ácido fosfórico visam a possibilidade de utilização dos mesmos sem criação de efeitos adversos à saúde e meio ambiente.

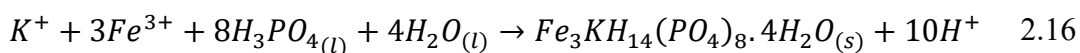
Na Tabela 2.4 são apresentadas diversas rotas típicas de purificação de ácido fosfórico em utilização no mundo.

Tabela 2.4: Rotas típicas de purificação de ácido fosfórico (GILMOUR, 2014)

Processo	Objetivo do Processo
Pré-tratamentos	
Dessulfatação	Remoção de SO_4 através da adição de cálcio ou bário. Podem ser usados rocha ou concentrados fosfáticos, ou cal, como fontes de cálcio
Desfluorização	Remoção de F através da adição de sílica. Podem ser usados caulim, diatomita ou sílica reativa como fontes de SiO_2 , para formação do SiF_4 , que será removido por processo de concentração ou sopro com mistura de ar e vapor
Desarsenicação	Remoção de metais pesados, sobretudo arsênico, através da precipitação com sulfetos
Redução de orgânicos	Remoção de orgânicos por tratamento de carbono
Extração por solvente	Reduz impurezas catiônicas e aniônicas através de extração por solvente
Pós-tratamentos	
Desarsenicação	Remoção de metais pesados, sobretudo arsênico, através da precipitação com sulfetos
Descoloração	Remoção de espécies orgânicas através de adsorção ou oxidação
Desfluorização	Remoção de fluoretos por destilação ou <i>stripping</i> com ar quente
Cristalização	Reduz impurezas através de cristalização por congelamento
Ultrafiltração	Operação de ultrafiltração no ácido

Com a queda da qualidade das reservas de rocha fosfática em exploração, foram iniciados diversos trabalhos de pesquisa para purificação de ácido fosfórico através de rotas menos dispendiosas do que a extração por solvente. Diversos métodos de remoção de contaminantes, tais como óxidos de ferro, alumínio e magnésio já foram testados pelos produtores de ácido fosfórico, embora basicamente nenhuma rota tenha sido mantida industrialmente, sobretudo devido aos elevados custos dos mesmos. Um dos primeiros métodos para redução do teor de ferro e alumínio em ácido fosfórico foi a adição controlada de compostos contendo potássio, de forma a forçar a precipitação dos compostos X, à

$\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Tal método é eficaz na remoção de óxidos de ferro e alumínio. Porém, a cada 1% em massa de óxidos de ferro removido, eram removidos 2,4% em massa de P_2O_5 , o que reduz drasticamente o potencial econômico da rota. Em adição, o custo de aquisição de sais de potássio é consideravelmente elevado, sobretudo num país dependente da importação de potássio, como o Brasil. A reação de precipitação dos compostos X é apresentada na Equação 2.16.



Foram desenvolvidos métodos para purificação de ácido com adição de amônia e metanol, sais diversos de amônia, isopropanol associado à amônia, ácido acético glacial, sais solúveis de sódio, dentre outros, porém a maior parte das rotas geravam precipitados contendo P_2O_5 , sendo assim inviáveis para grande escala. Foram subsequentemente criados métodos para redução dos teores de ferro com a utilização de ácidos fosfônicos (UNIVERSITY OF FLORIDA, 2001). Em adição, recentes avanços foram feitos para desenvolvimento de rotas de remoção de óxidos de ferro com o uso de ácido oxálico associado à redução do ferro presente no meio (HILAKOS, 2015).

Os ácidos fosfônicos são ácidos orgânicos, com estrutura típica conforme apresentado na Figura 2.30, em que se tem uma ligação entre os átomos de fósforo e carbono. Os ácidos fosfônicos polifosfatos são comumente utilizados como quelantes e anti-incrustantes em diversas aplicações industriais, sendo amplamente utilizados o ácido aminotri(metileno fosfônico) (ATMP), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.31, o ácido dietilenotriaminopenta(metileno fosfônico) (DTPMP), ácido etidrônico (HEDP), dentre outros. Suas reações em presença de óxidos de ferro ocorrem tal como apresentado nas Equações (2.17) e (2.18), que apresentam a reação do ATMP em presença dos mesmos. O ácido aminotri(metileno fosfônico) (ATMP) é um ácido orgânico com fórmula $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$, produzido através da reação de Mannich, com a utilização de amônia, ácido fosforoso e formaldeído, sendo o polifosfato com maior capacidade quelante e com grande capacidade de prevenção de incrustações em tratamento de água. Para sua utilização em ácido fosfórico, o mesmo age como dispersante de diversos compostos metálicos, sobretudo ferro, cálcio e bário, assim como na sílica e silicatos (HARTLEY, 1996).

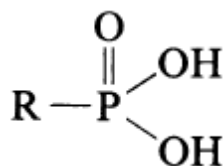


Figura 2.30: Ácido fosfônico

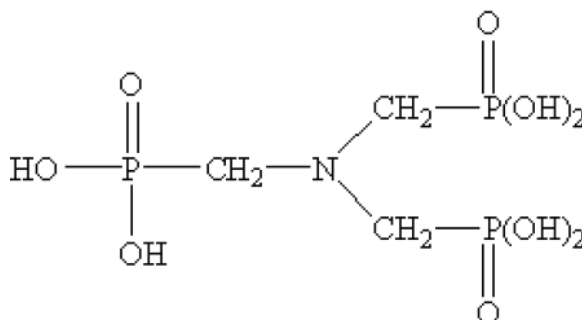


Figura 2.31: Ácido aminotri(metileno fosfônico) - ATMP



Com base no mecanismo reacional do ATMP, verifica-se que o subproduto das reações apresentadas é a liberação de moléculas ácido fosfórico. Portanto, a reação remove os óxidos de ferro presentes no ácido fosfórico na forma de fosfonatos de ferro, e libera como subproduto ácido fosfórico, incrementando assim o teor de P_2O_5 disponível no ácido fosfórico produzido.

A utilização de ácidos fosfônicos e oxálicos para purificação de ácido fosfórico ainda está em desenvolvimento, e poucas informações sobre tais métodos estão disponíveis, assim como não foram encontrados registros de tais desenvolvimentos em unidades industriais.

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 das amostras de ácido fosfórico, 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% ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) (Synth);
- Acetato de Potássio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$);
- Ácido Cítrico 99,5% ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Synth);
- Ácido Clorídrico 37% (HCl) (FMaia);
- Ácido Fosfórico 85% (H_3PO_4) (Quemis);
- Ácido Nítrico 65% (HNO_3) (Synth);
- Ácido Oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$);
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2);
- Pirossulfato de Potássio ($\text{K}_2\text{O}_7\text{S}_2$);
- Água desmineralizada;
- Água destilada;
- Ácido etidrônico - HEDP ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$);
- Ácido dietilenotriamino penta(metileno fosfônico) à 60% – DTPMP ($\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_5$) (CHT)
- Ácido aminotri(metileno fosfônico) à 40% e 27% - ATMP ($\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_9\text{P}_3$)
- Cloreto de Estanho 98% ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (FMaia);
- Cloreto de Mercúrio 12 g/L (HgCl_2);
- Permanganato de potássio (KMnO_4);
- Cloreto de Potássio 99,5% (KCl) (NEON);
- Dicromato de Potássio 99% ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- Difenilamina sulfonato de Bário 97% ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BaN}_2\text{O}_6\text{S}_2$) (FMaia);
- Fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) (Synth);
- Fosfato Monopotássico 99,5% (KH_2PO_4) (Merck);
- Hidrogenoftalato de Potássio 99,5% ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) (Merck);
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH) (Synth);
- Hidróxido de sódio Microperolado 98% (NaOH) (Synth);
- Hipoclorito de sódio (NaClO);

- Hidróxido de Potássio 99% (KOH) (Merck);
- Metavanadato de Amônio 99% (NH₄VO₃) (Merck);
- Molibdato de Amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) (Synth);
- Oxalato de amônio (C₂H₈N₂O₄);
- Azul de bromofenol (C₁₉H₁₀Br₄O₅S);
- Tetraborato de Sódio 99,96% (Na₂B₄O₇) (NEON);
- Solução ácida sulfofosfórica, contendo 30% de ácido ortofosfórico, 30% de ácido sulfúrico e 40% de água destilada.

3.1.2 – Equipamentos

Para realização dos experimentos e análises químicas, utilizou-se os equipamentos de laboratório abaixo listados.

- Agitadores tipo Wagner (marca Tecnal, modelo TE-160);
- Agitadores magnéticos diversos;
- Agitadores mecânicos diversos;
- Balança semi-analítica (marca Gehaka, modelo BG4400, resolução de 0,1g);
- Balanças de precisão (marca AND, modelo HR-200, resolução de 0,1 mg);
- Bombas de vácuo (marca PIAB, modelos M10A5-BN e M20A5-BN);
- Buretas eletrônicas (marca BRAND, modelo Titrette);
- 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;
- Equipamento de absorção atômica;
- Espectrofotômetro (marca HACH, modelo DR2500);
- Espectrofotômetros (marca Micronal, modelos B380 e B442);
- Estufa (Nova Ética);
- Estufa a vácuo (Marca Tecnal, modelo TE395);
- Microscópio eletrônico por varredura (marca Philips, modelo XL30);
- Vidrarias diversas;

- Unidade piloto de produção de ácido fosfórico, consistindo em reator de 96 L, bombas peristálticas marca Watson Marlow, filtro piloto para separação do gesso gerado e acessórios diversos;
- Unidade industrial de produção de ácido fosfórico de tecnologia Prayon, com capacidade nominal de produção de 900 t/dia de P_2O_5 ;
- Conjunto para realização de *leaf-tests*, constituído de bomba de vácuo, manômetro, cronometro e vidrarias diversas.

3.2 – Métodos

3.2.1 – Amostragem

Todas as análises realizadas foram executadas com ácido fosfórico industrial proveniente de um mesmo lote.

Para os experimentos realizados com ácido diluído, foram coletados 1.000 kg de ácido fosfórico diluído, produzido em unidade industrial de tecnologia *Prayon* com a utilização de mistura de dois concentrados fosfáticos de origem ígnea. As amostras foram coletadas após a etapa de clarificação do ácido diluído, para a redução do teor de $CaSO_4$ precipitado presente nas amostras. A coleta foi executada em recipientes com isolamento térmico visando a não alteração da temperatura durante o transporte das mesmas da unidade industrial até o laboratório, e foram armazenadas em estufa laboratorial com temperatura controlada em 60°C durante toda a duração dos experimentos.

Os experimentos com ácido fosfórico concentrado foram realizados com amostras coletadas de unidades industriais de concentração, cujas unidades de ataque nas etapas anteriores processavam três concentrados fosfáticos provenientes de minas ígneas. Foram coletados 300 kg de ácido concentrado com utilização de recipientes com isolamento térmico, que foram armazenados em estufa com temperatura controlada em 60°C.

3.2.2 – Mapeamento de Rotas Potenciais

Para determinação das rotas potenciais para remoção de ferro em ácido fosfórico, foi proposto planejamento experimental onde foram executadas reações das amostras de ácido fosfórico diluído e concentrado com os reagentes com potencial de reação com ferro. Nessa etapa de mapeamento, levou-se em consideração apenas a capacidade de cada reagente em

precipitar compostos de ferro, e não se analisou potenciais econômicos e rotas de processo produtivo para cada aditivo, a fim de restringir as análises apenas aos reagentes efetivos.

Em todos os experimentos nessa etapa, utilizou-se 500 g de ácido fosfórico diluído ou concentrado, previamente armazenados em estufa a 60°C. Analisou-se os teores de P_2O_5 e Fe_2O_3 de cada lote de ácido utilizado antes dos experimentos. Após pesagem das massas em béquer de volume adequado, com resolução mínima de duas casas decimais, colocou-se os béqueres em banho termostático em temperatura de 80°C, sob agitação constante de 300 a 350 rpm através de agitadores tipo hélice, com 4 pás com inclinação de 45°, até estabilização da temperatura nos ácidos. Após estabilização da temperatura, dosou-se os reagentes de teste, com tempo de reação fixado em 60 minutos para todos os testes. Após a reação, transferiu-se todo o conteúdo de cada béquer para recipientes fechados, visando crescimento cristalino dos precipitados formados e término de reações em andamento durante 24 horas.

Após repouso por 24 horas, filtrou-se as amostras com a utilização de filtro de papel faixa branca para ácido diluído, ou cadinhos de Gooch para ácidos concentrados, separando-se assim a fase líquida dos precipitados gerados. Tal diferenciação do método de filtração pelo tipo de ácido foi selecionada pelo fato de filtros de papel não suportarem o meio altamente ácido das amostras de ácido fosfórico concentrado. De modo a eliminar o efeito de resíduos de ácido fosfórico e umidade para análise química posterior dos precipitados, após filtração, lavou-se os mesmos com água destilada e com acetona P.A., e secou-se os mesmos em estufa por 1 hora a 60°C.

Nas Tabelas 3.1 e 3.2 são apresentados os experimentos realizados para mapeamento de rotas potenciais para remoção de óxidos de ferro. Os reagentes utilizados e os dados reacionais para ácido fosfórico diluídos são apresentados na Tabela 3.1, e na Tabela 3.2, para ácido fosfórico concentrado. Para fins de planejamento de rotas, alguns experimentos foram realizados em condições que diferem do método acima citado, e tais ocorrências estão descritas nas Tabelas.

Tabela 3.1: Reagentes e condições reacionais - ácido diluído

Teste	Reagentes
1	Branco – adição de 20 mL de água destilada
2	20 g de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) e 5 mL de cloreto de estanho ($SnCl_2$) à 6%
3	20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
4	20 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$)

5	20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – sem tempo de repouso
6	20 mL de ácido clorídrico (HCl), 20 g de cloreto de estanho (SnCl_2) e 20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
7	20 mL de ácido clorídrico (HCl), 20 g de cloreto de estanho (SnCl_2) e 20 g de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)
8	20 mL de hipoclorito de sódio (NaClO)
9	20 g de hidróxido de sódio (NaOH)
10	20 mL de ácido clorídrico (HCl), 20g de cloreto de estanho (SnCl_2) e 20mL de ácido etidrônico – HEDP ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$)
11	20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 20 g de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)
12	20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 20mL de ácido etidrônico – HEDP ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$)
13	20 g de hidróxido de potássio (KOH)
14	20 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH)
15	20 g de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)
16	20 g ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) e 1 g de ferro elementar (Fe_2O_3)
17	20 mL de ácido dietilenotriamino penta(metileno fosfônico) - DTPMP a 60% ($\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_5$) - realizado à temperatura ambiente
18	20 mL de ácido dietilenotriamino penta(metileno fosfônico) - DTPMP a 60% ($\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_5$)
19	20 mL de mistura de poliacrilatos associados a ácidos fosfônicos - realizado à temperatura ambiente
20	20 mL de mistura de poliacrilatos associados a ácidos fosfônicos
21	20 mL de mistura de polímero carboxilato com poliamina ácida
22	25 mL de ácido aminotri(metileno fosfônico) - ATMP ($\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_9\text{P}_3$) à 40%

Tabela 3.2: Reagentes e condições reacionais - ácido concentrado

Teste	Reagentes
23	Branco – adição de 20 mL de água destilada
24	25 g de cloreto de potássio (KCl)
25	20 g de hidróxido de potássio (KOH)

- 26 20 mL de ácido clorídrico (HCl), 20g de cloreto de estanho (SnCl₂) e 20mL de ácido etidrônico – HEDP (C₂H₈O₇P₂)
 - 27 20 mL de ácido clorídrico (HCl), 20 g de cloreto de estanho (SnCl₂) e 20 g de ácido oxálico (C₂H₂O₄)
 - 28 25 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e 20mL de ácido etidrônico – HEDP (C₂H₈O₇P₂)
 - 29 25 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e 25 g de ácido oxálico (C₂H₂O₄)
 - 30 25 g de permanganato de potássio (KMnO₄)
 - 31 25 g de ácido cítrico (C₆H₈O₇)
 - 32 20 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH)
 - 33 20 g de acetato de potássio (CH₃CO₂K)
 - 34 20 g de piro sulfato de potássio (K₂S₂O₇)
 - 35 20 g de fosfato de potássio (KH₂PO₄)
 - 36 20 g de nitrato de potássio (KNO₃)
 - 37 20 mL de álcool isopropílico (C₃H₈O)
 - 38 20 mL de ácido acético (CH₃COOH)
 - 39 20 g de ácido oxálico (C₂H₂O₄)
 - 40 20 g ácido oxálico (C₂H₂O₄) e 1 g de ferro elementar (Fe₂O₃)
 - 41 20 mL de ácido dietilenotriamino penta(metileno fosfônico) - DTPMP a 60% (C₉H₂₈N₃O₁₅P₅)
 - 42 20 mL de mistura de poliacrilatos diversos associados a ácido fosfônico - realizado à temperatura ambiente
 - 43 20 mL de mistura de poliacrilatos diversos associados a ácido fosfônico
 - 44 20 mL de mistura de polímero carboxilato com poliamina ácida
 - 45 25 mL de ácido aminotri(metileno fosfônico) - ATMP (C₃H₁₂NO₉P₃) à 40%
-

Considerou-se como respostas no mapeamento os teores de P₂O₅ e Fe₂O₃ dos ácidos fosfórico diluído e concentrado, assim como o teor de Fe₂O₃ dos precipitados gerados. Em adição, a fim de eliminar a necessidade de se considerar as eventuais perdas de água no decorrer dos ensaios, utilizou-se como resposta também a relação dos teores de P₂O₅/Fe₂O₃ para os ácidos analisados, já que tais perdas são inerentes de processos de aquecimento, assim como ocorrem nos experimentos que geraram condições exotérmicas ou grande liberação de gases.

Como utilizou-se uma amostra inicial de 500 g de ácido fosfórico para cada ensaio, a massa de precipitado gerada foi consideravelmente elevada para diversos experimentos. Tais precipitados, para vários testes realizados, apresentaram baixa filtrabilidade e cristais de elevada área superficial, onde diversas horas de filtração em bancada, sob vácuo, seriam necessárias para a completa filtração do ácido junto aos mesmos. Tal tempo, além de inviável sob o ponto de vista da separação sólido líquido, já que os elementos filtrantes seriam rompidos pela ação continuada de vácuo, também seria inviável pela logística de realização dos experimentos. Dessa forma, não se considerou nas análises a quantificação mássica de óxidos de ferro presentes nos lotes de ácido fosfórico utilizados que migraram para os precipitados, pois tal análise iria requerer a filtração, lavagem e quantificação de toda a massa de precipitados gerada para cada experimento. Portanto, as análises realizadas foram estrategicamente formuladas como mapeamento de rotas potenciais, e as rotas cujas análises demonstraram potencial foram detalhadamente conduzidas através de planejamentos experimentais, conforme apresentado no item 3.3.2 do presente trabalho. Em adição, analisou-se os teores dos ácidos fosfóricos clarificados sem aguardar o tempo de repouso para algumas das reações executadas que apresentaram grande massa de precipitado logo após a agitação por 60 minutos.

3.2.3 – Planejamento Experimental

Com base nos testes realizados conforme item 3.2.2 do presente trabalho, determinou-se continuidade dos experimentos através da rota de remoção de ferro no ácido fosfórico diluído com a utilização de ácidos fosfônicos orgânicos. Conforme verificado nos resultados, a temperatura de reação foi uma das variáveis que alteraram o desempenho reacional dos testes, e por se tratar de um processo de precipitação e dessupersaturação de ácido fosfórico, sabe-se que o tempo de precipitação exerce fator chave na capacidade de remoção de contaminantes. Pelo processo proposto se tratar de reações químicas, a massa adicionada de reagente também apresentará relação direta com a quantidade de óxidos de ferro que pode ser removida.

Visando, portanto, a verificação das influências individuais e conjuntas das variáveis listadas, foram elaborados planejamentos experimentais para os reagentes que apresentaram melhor performance, através da metodologia de planejamento composto central – PCC (BOX, HUNTER e HUNTER, 2005). Os PCCs foram elaborados para apresentarem um α de ortogonalidade de 1,2872 com duas réplicas centrais, objetivando a criação de intervalos factíveis dentro de um processo industrial, conforme descritos pela Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Planejamentos compostos centrais – variáveis e níveis

Variável	Nomenclatura	Nível				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temperatura (°C)	X1	22,82	30,00	55,00	80,00	87,18
Tempo de precipitação (horas)	X2	1,13	4,00	14,00	24,00	26,87
Percentual de massa de reagente em relação à massa de ácido (%)	X3	0,43	1,00	3,00	5,00	5,57

A variável denominada X1 foi definida de modo que seu ponto central fosse a temperatura usual do ácido fosfórico diluído ao final do seu processo de clarificação, enquanto seu nível +1 foi definido como a temperatura média do ácido fosfórico diluído à descarga dos reatores que utilizam rota DH. Logo, a temperatura de processamento do ácido fosfórico diluído está industrialmente sempre dentro de tal intervalo. Definiu-se $+\alpha$ com base no ponto de ebulição do ácido fosfórico diluído, e incrementos no mesmo não seriam possíveis industrialmente.

Para a variável X2, definiu-se o ponto central como o tempo de residência médio do sistema de clarificação industrial, que consiste em tanque de cura e decantador. No entanto, tal tempo é variável na rotina industrial, oscilando conforme as cargas das unidades produtivas e capacidade de tancagem e decantador. Projetos antigos de unidades apresentam usualmente menor tempo de residência em suas clarificações, já que usualmente as mesmas recebem melhorias para incrementos de carga sem modificações no sistema de clarificação. Dessa forma, definiu-se o intervalo -1 e +1 com base em cenários extremos de baixos e elevados tempos de residência, onde o intervalo industrial sempre está localizado entre os mesmos.

A variável X3 foi definida com base no custo para adição industrial de um reagente para essa aplicação. O ponto central representa o custo máximo de viabilidade financeira para adição de reagente adicional, considerando-se a margem de comercialização do ácido fosfórico durante a execução do trabalho. Dessa forma, definiu-se os níveis -1 e +1 com base em uma proporção fixa orçamentária dentro de tal custo, prevendo-se possíveis oscilações na margem de venda, assim como no efeito de possíveis requerimentos de qualidade a serem eventualmente alcançados. Embora saiba-se que uma maior dosagem de reagentes necessariamente irá reduzir o teor de ferro presente no ácido fosfórico, tais incrementos não seriam economicamente viáveis, e dessa forma limitou-se tais níveis para a variável X3.

Na Tabela 3.4 são apresentados os reagentes definidos para testes em ácido diluído, conforme descrito no item 4.1, assim como a denominação dos experimentos. Todos os planejamentos foram realizados com base nos intervalos descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.4: Planejamentos Compostos Centrais

Denominação para experimentos	Reagentes
PCC 1	DTPMP a 60%
PCC 2	ATMP a 40%
PCC 3	Poliacrilatos diversos associados a ácidos fosfônicos
PCC 4	ATMP a 27%

Considerou-se como respostas dos experimentos as relações P_2O_5/Fe_2O_3 , P_2O_5/Al_2O_3 e P_2O_5/MgO nos ácidos fosfóricos produzidos. Tal consideração elimina a necessidade de se efetuar balanço de evaporação de água para cada experimento, já que com a perda de água, os teores de P_2O_5 e contaminantes se elevam em proporção equivalente.

3.2.4 – Reações para Remoção de Ferro

Adotou-se um procedimento experimental padrão para os 4 planejamentos compostos centrais realizados, utilizando para cada experimento 500 gramas de ácido fosfórico diluído, previamente estocados em estufa a 60°C. Para cada experimento, ajustava-se banho termostático na temperatura de realização da reação, conforme níveis da variável X1 expressos previamente na Tabela 3.3. Após estabilização da temperatura e inserção da massa de ácido a ser reagida em béquer de volume reacional adequado, os mesmos foram inseridos no banho termostático, com ácido sob agitação constante de 300 à 350 rpm, cobertos com papel alumínio para redução da taxa de evaporação nos experimentos cujas temperaturas excederam o ponto central. Quando se atingiu a temperatura definida pelos níveis experimentais, adicionou-se ao ácido fosfórico a massa do reagente em teste conforme expresso nos níveis apresentados na Tabela 3.3 (X3). Tal massa de reagente adicionada foi calculada conforme percentual da massa inicial de 500 g de ácido diluído. O sistema reacional utilizado é apresentado na Figura 3.1.

Após 60 min de agitação, quantificou-se a massa de ácido fosfórico reagido, visando-se o cálculo da taxa de evaporação da água presente no ácido. Cada lote produzido foi armazenado em recipiente hermeticamente selado, que permaneceu em repouso em ambiente de temperatura controlada em duração conforme níveis estipulados pela variável X2, apresentados na Tabela

3.3. Após tempo de repouso, cada recipiente foi homogeneizado, aberto e filtrado integralmente em filtro de papel faixa branca, sob vácuo, conforme apresentado na Figura 3.2.



Figura 3.1: Sistema reacional



Figura 3.2: Filtração de amostra

Após filtração completa das amostras, efetuou-se lavagem da torta com 100 mL de água destilada, cujo filtrado foi armazenado para posterior análise, objetivando a extração do ácido fosfórico e demais componentes solúveis presentes na torta. Após lavagem com água, lavou-se a torta com 200 mL de acetona P.A para eliminação de eventuais traços de ácido fosfórico, assim como para permitir a secagem da torta à temperaturas baixas, já que secagem em estufas

em elevadas temperaturas alterariam a composição do sólido gerado devido à quebra das estruturas cristalinas presentes em cada amostra.

Após a secagem das tortas, analisava-se os teores de P_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO dos ácidos fosfóricos clarificados, os teores de P_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO e CaO dos precipitados gerados, e os teores de P_2O_5 total e Fe_2O_3 da água de lavagem. Tais critérios analíticos foram definidos de modo a estabelecer um balanço dos principais contaminantes presentes no ácido fosfórico, já que a possível redução dos teores de Al_2O_3 e MgO do ácido fosfórico são mecanismos de interesse industrial, e os reagentes em teste poderiam agir como precipitantes. As análises do filtrado da água de lavagem foram executadas visando quantificar não só o balanço de P_2O_5 e Fe_2O_3 do sistema, mas também analisar de forma indireta a taxa de filtração das tortas geradas, já que maiores teores de P_2O_5 indicariam maior área superficial específica dos sólidos gerados e uma consequente redução da taxa de filtração, com possíveis consequências na produtividade das unidades industriais.

3.2.5 – Metodologias Analíticas para Caracterização

Em todas as etapas dos experimentos realizados, foram utilizadas metodologias de laboratório para caracterização dos lotes de ácido fosfórico utilizados, assim como do ácido clarificado obtido e sólidos precipitados. As metodologias analíticas utilizadas foram desenvolvidas com base no “Manual de Métodos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organominerais e Corretivos” (MAPA, 2014), assim como do “*IFDC Fertilizer Analytical Manual*” (IFDC, 1996), porém alteradas para a rotina industrial. Todas as análises foram realizadas em laboratório químico de análises de rotina dentro de complexo produtivo de produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados, e estão listadas nos subitens 3.2.5.1 a 3.2.5.7 da presente tese. A não ser quando citado, todas as pesagens foram realizadas com resolução de 0,1 mg.

3.2.5.1 – Preparo da solução corante para análises de P_2O_5

Em todas as análises colorimétricas realizadas para análises de P_2O_5 , foi utilizada a solução corante cuja preparação é abaixo descrita.

- Aquece-se 3 L de água desmineralizada a aproximadamente 80°C, adicionando-se a mesma em erlenmeyer de 6 L contendo 400 g de Molibdato de Amônio;

- Aquece-se 2 L de água desmineralizada a aproximadamente 80°C, adicionando-se a mesma em erlenmeyer de 6 L contendo 20 g de Metadavanadato de Amônio, filtrando-se a solução formada com auxílio de papel filtro;
- Adiciona-se as duas soluções em recipiente de polipropileno de 20 L de capacidade, homogeneizando-as;
- 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 L de solução.

3.2.5.2 – Determinação do teor de P_2O_5 total em ácido fosfórico

Fundamenta-se na solubilização dos íons fosfatos com solução ácida e reação com solução corante de molibdato e metavanadato de amônio em meio ácido, com formação do ácido molibdovanado fosfórico ($H_3PO_4.NH_3VO_3.16MoO_3$), um heteropoliácido de coloração amarela.

- Pesa-se 0,4 g da amostra homogeneizada de ácido fosfórico concentrado ou 0,7 g de amostra homogênea de ácido fosfórico diluído;
- Transfere-se a massa de ácido em análise para balão volumétrico de 500 mL, utilizando-se água destilada como fluido de arraste para coleta do ácido fosfórico;
- Adiciona-se 40 mL de HCl em diluição 1:1 ao balão volumétrico, e completa-se o volume do balão até seu menisco com água destilada, com posterior homogeneização do conteúdo do balão;
- Pipeta-se uma alíquota de 5 mL do conteúdo do balão de 500 mL para balão volumétrico de 100 mL;
- Adiciona-se ao balão 20 mL da solução corante, completando-se seu volume com água destilada, com posterior homogeneização do conteúdo do balão;
- Faz-se padrões com 1 e 2 mg/L de P_2O_5 , utilizando-se KH_2PO_4 e água desmineralizada, com 20 mL de solução corante em cada padrão, em balões volumétricos de 100 mL;
- Faz-se branco com 20 mL de solução corante em balão volumétrico de 100 mL;
- Após 15 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 450 nm de comprimento, verificando-se a absorbância da mesma nas soluções. A leitura

é realizada zerando-se o equipamento com a solução em branco, e a posterior leitura da amostra e dos padrões;

- Calcula-se o teor de P_2O_5 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 1 a 2 mg/L de P_2O_5 , levando-se em conta as diluições da amostra.

3.2.5.3 – Determinação do teor de P_2O_5 total em precipitados e P_2O_5 insolúvel em gesso

Fundamenta-se na solubilização dos íons fosfatos com solução ácida e reação com solução corante de molibdato e metavanadato de amônio em meio ácido, com formação do ácido molibdovanado fosfórico ($H_3PO_4.NH_3VO_3.16MoO_3$), um heteropoliácido de coloração amarela.

- Pesa-se 2 g da amostra previamente filtrada, lavada, seca e homogeneizada dos precipitados gerados, ou do gesso, em béquer de 250 mL;
- Adiciona-se 50 ml de HCl em diluição 1:1 ao béquer e tampa-se o mesmo com vidro de relógio;
- Em chapa previamente aquecida, deixa-se a amostra em ebulição, até solubilização dos sólidos adicionados;
- Após retirada e resfriamento da amostra, filtra-se a amostra em filtro de papel faixa branca, recolhendo-se o filtrado para balão volumétrico de 250 mL;
- Completa-se o volume do balão volumétrico até seu menisco com água destilada, com posterior homogeneização do conteúdo do balão;
- Pipeta-se uma alíquota de 25 mL do conteúdo do balão de 250 mL para balão volumétrico de 100 mL;
- Adiciona-se ao balão 20 mL de solução de Molibdato Vanadato de Amônio, completando-se seu volume com água destilada, com posterior homogeneização do conteúdo do balão;
- Faz-se padrões com 1 e 2 mg/L de P_2O_5 , utilizando-se KH_2PO_4 e água desmineralizada, com 20 mL de solução corante em cada padrão, em balões volumétricos de 100 mL;
- Faz-se branco com 20 mL de solução corante em balão volumétrico de 100 mL;

- Após 15 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 450 nm de comprimento, verificando-se a absorbância da mesma nas soluções. A leitura é realizada zerando-se o equipamento com a solução em branco, e a posterior leitura da amostra e dos padrões;
- Calcula-se o teor de P_2O_5 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 1 a 2 mg/L de P_2O_5 , levando-se em conta as diluições da amostra.

3.2.5.4 – Determinação do teor de P_2O_5 cocrystalizado em gesso

Fundamenta-se na solubilização dos íons fosfatos com solução ácida e reação com solução corante de molibdato e metavanadato de amônio em meio ácido, com formação do ácido molibdovanado fosfórico ($H_3PO_4.NH_3VO_3.16MoO_3$), um heteropoliácido de coloração amarela. Com a utilização de solução de NaCl, evita-se a dissolução de fosfatos não atacados.

- Pesa-se 2 g da amostra previamente filtrada, seca e homogeneizada de gesso em balão volumétrico de 500 mL, completando-o com solução de NaCl a 11,7 g/L de concentração;
- Agita-se a amostra por 30 min em agitador magnético;
- Filtra-se a amostra em filtro de papel faixa branca, recolhendo-se o filtrado para balão volumétrico de 250 mL;
- Coleta-se 50 mL do filtrado, transferindo-o para balão volumétrico de 100 mL;
- Adiciona-se ao balão 20 mL de solução de Molibdato Vanadato de Amônio, completando-se seu volume com água destilada, com posterior homogeneização do conteúdo do balão;
- Faz-se padrões com 1 e 2 mg/L de P_2O_5 , utilizando-se KH_2PO_4 e água desmineralizada, com 20 mL de solução corante em cada padrão, em balões volumétricos de 100 mL;
- Faz-se branco com 20 mL de solução corante em balão volumétrico de 100 mL;
- Após 15 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 450 nm de comprimento, verificando-se a absorbância da mesma nas soluções. A leitura

é realizada zerando-se o equipamento com a solução em branco, e a posterior leitura da amostra e dos padrões;

- Calcula-se o teor de P_2O_5 cocristalizado 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 1 a 2 mg/L de P_2O_5 , levando-se em conta as diluições da amostra.

3.2.5.5 – Determinação de teor de ferro

Fundamenta-se na decomposição da amostra com ácido clorídrico, onde o ferro trivalente é reduzido com cloreto estanhoso e o excesso deste é eliminado com cloreto de mercúrio. O ferro reduzido é titulado pelo dicromato de potássio com uso de difenilamina sulfonato de bário como indicador.

- Pesa-se 1 grama da amostra homogeneizada de ácido fosfórico concentrado ou diluído, ou 2 g para precipitado pós reação;
- Transfere-se a massa de ácido em análise para erlenmeyer de 250 mL, utilizando-se água destilada como fluido de arraste para coleta do ácido fosfórico;
- Adiciona-se 50 mL de HCl 1:2 ao erlenmeyer para amostra de ácido fosfórico, ou 75 mL para amostra de precipitado, e faz-se a evaporação do conteúdo em chapa aquecida até restar aproximadamente 30 mL de líquido;
- Adiciona-se gotas de solução de $SnCl_2$ à 6% de concentração até desaparecimento da cor amarela da solução, inserindo uma gota em excesso após clarificação;
- Adiciona-se 15 mL de solução à 12 g/L de $HgCl_2$ e deixa-se em repouso por 2 minutos após homogeneização;
- Adiciona-se 15 mL de solução sulfofosfórica e gotas do indicador difenilamina sulfonato de bário;
- Titula-se com solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N até alteração de cor para violeta, registrando-se o volume consumido;
- Calcula-se o teor de Fe_2O_3 com base no volume consumido de $K_2Cr_2O_7$.

3.2.5.6 – Determinação do teor de alumínio

Fundamenta-se no princípio de absorção atômica, onde analisa-se os teores de Al_2O_3 das amostras através da metodologia descrita na NBR 8424 para as amostras de ácido fosfórico, ou através de sua adaptação para os precipitados gerados (ABNT, 1989).

- Pesa-se 1,0 g da amostra homogeneizada, com precisão de 0,0001 g;
- Transfere-se a amostra para béquer de 250 mL, adicionando-se 50 mL de HCl 1:1;
- Cobre-se o béquer com vidro de relógio e aquece-se a amostra em chapa aquecida, reduzindo-se o volume da amostra à aproximadamente 25 mL;
- Após resfriamento da amostra, filtra-se a mesma com utilização de papel faixa branca, diretamente para balão volumétrico de 250 mL;
- Lava-se o béquer e resíduos no mesmo com solução de HCl 0,5 N. Adiciona-se ao balão volumétrico 10 mL de solução supressante de potássio, e completa-se o volume até 250 mL com solução de HCl à 0,5 N, gerando-se assim a amostra a ser analisada;
- Cria-se solução de branco através da adição, em balão volumétrico de 100 mL, de 4 mL da solução supressante de potássio, e completando-se o volume do balão com solução de HCl à 0,5 N;
- Cria-se soluções padrões através da adição de 1 g de alumínio para balão de 1.000 mL, completando-se seu volume com solução de HCl à 0,5 N, obtendo-se uma solução de 1.000 μg de Al/mL;
- Com posse da solução à 1.000 μg de Al/mL, cria-se soluções de 3, 5 e 8 μg de Al/mL;
- Homogeneíza-se as soluções;
- Regula-se o aparelho com lâmpada de cátodo oco para Al, comprimento de onda de 309,3 nm e chama adequada;
- Efetua-se a leitura do zero do aparelho com o branco, e faz-se as leituras das soluções padrões;
- Lava-se o queimador com água destilada;
- Verifica-se novamente o zero do equipamento com a prova em branco;
- Realiza-se às leituras da solução da amostra, lavando-se o queimador após leitura.

3.2.5.7 – Determinação do teor de magnésio

Fundamenta-se no princípio de absorção atômica, onde analisa-se os teores de MgO das amostras através da metodologia descrita na NBR 8538 para as amostras de ácido fosfórico, ou através de sua adaptação para os precipitados gerados (ABNT, 1990).

- Pesa-se 1,0 g da amostra homogeneizada, com precisão de 0,0001 g;

- Transfere-se a amostra para béquer de 250 mL, adicionando-se 50 mL de HCl 1:1;
- Cobre-se o béquer com vidro de relógio e aquece-se a amostra em chapa aquecida, reduzindo-se o volume da amostra à aproximadamente 25 mL;
- Após resfriamento da amostra, filtra-se a mesma com utilização de papel faixa branca diretamente para balão volumétrico de 500 mL, completando-se o volume com solução de HCl à 0,5 N;
- Transfere-se 5 mL da amostra para balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume do balão com solução de HCl à 0,5 N, gerando-se a amostra a ser analisada;
- Separa-se solução de HCl à 0,5 N, que será utilizada como branco;
- Cria-se soluções padrões através da adição de solução contendo de 1 g de magnésio para balão de 1.000 mL, completando-se seu volume com solução de HCl à 0,5 N, obtendo-se uma solução de 1.000 µg de Mg/mL;
- Com posse da solução à 1.000 µg de Mg/mL, cria-se soluções de 0,1, 0,2 e 0,3 µg de Mg/mL;
- Homogeneiza-se as soluções;
- Regula-se o aparelho com lâmpada de cátodo oco para Mg, comprimento de onda de 285,3 nm e chama adequada;
- Efetua-se a leitura do zero do aparelho com o branco, e faz-se as leituras das soluções padrões;
- Lava-se o queimador com água destilada;
- Verifica-se novamente o zero do equipamento com a prova em branco;
- Realiza-se às leituras da solução da amostra, lavando-se o queimador após leitura.

3.2.5.8 – Determinação do teor de CaO em precipitados

Fundamenta-se na precipitação de cálcio sob a forma de oxalato de cálcio, que é dissolvido em ácido sulfúrico e posteriormente titulado com permanganato de potássio.

- Pesa-se 2 g da amostra filtrada, seca e homogeneizada em béquer de 250 mL;
- Adiciona-se 50 ml de HCl em diluição 1:1 ao béquer e tampa-se o mesmo com vidro de relógio;
- Em chapa previamente aquecida, deixa-se a amostra em ebulição, até solubilização dos sólidos adicionados;

- Após retirada e resfriamento da amostra, filtra-se a amostra em filtro de papel faixa branca, recolhendo-se o filtrado para balão volumétrico de 250 mL;
- Completa-se o volume do balão volumétrico até seu menisco com água destilada, com posterior homogeneização do conteúdo do balão;
- Pipeta-se uma alíquota de 25 mL do conteúdo do balão de 250 mL para béquer de 400 mL;
- Adiciona-se 10 mL de HCl 1:2 ao béquer, completando-se seu volume para 100 mL com uso de água destilada e insere-se o mesmo sobre chapa aquecida;
- Com a solução em ebulição, adiciona-se 50 mL de oxalato de amônio e gotas do indicador azul de bromofenol;
- Adiciona-se gotas de NH_4OH até ponto de viragem do indicador, que ocorre na faixa de pH entre 4 e 4,5;
- Após viragem, mantém-se o béquer em chapa durante 1 minuto, em ebulição;
- Após repouso de 30 minutos, filtra-se o conteúdo do béquer em filtro de papel faixa branca, e lava-se o béquer e o precipitado com água destilada em ebulição até eliminação da presença de cloretos e oxalato;
- Transfere-se o precipitado para béquer de 400 mL contendo 50 mL de solução 1:8 de H_2SO_4 ;
- Lava-se o papel filtro sobre o béquer, utilizando-se água destilada em ebulição e 50 mL de solução 1:8 de H_2SO_4 ;
- Adiciona-se água destilada até ter-se 200 mL de volume no béquer;
- Aquece-se o béquer à 80°C e titula-se com solução 0,1 N de KMnO_4 , até coloração rósea, registrando-se o volume consumido da solução;
- Calcula-se o teor de CaO com base no volume consumido de KMnO_4 .

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 – Mapeamento de Rotas Potenciais

Verificou-se na etapa de mapeamento diversos aditivos potenciais para remoção de óxidos de ferro em ácido fosfórico, cujos resultados são apresentados para o ácido diluído na

Tabela 4.1 em percentuais mássicos e na relação mássica dos teores de P_2O_5/Fe_2O_3 . O aspecto geral dos ácidos pós reações são apresentados na Figura 4.1 e o aspecto físico e massa aparente de diversos precipitados gerados são apresentados na Figura 4.2.

Tabela 4.1: Mapeamento de remoção de óxidos de ferro em ácido diluído

Teste	Ácido fosfórico diluído			Precipitado
	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	P_2O_5/Fe_2O_3	Fe_2O_3 (%)
Tal qual	23,90	1,66	14,40	-
1	24,31	1,69	14,38	0,50
2	23,12	1,78	12,99	0,46
3	23,90	1,48	16,15	0,43
4	24,48	1,51	16,21	0,36
5	23,54	1,50	15,69	0,14
6	19,83	1,65	12,02	1,09
7	21,41	1,74	12,30	16,02
8	24,28	1,59	15,27	0,84
9	25,49	1,67	15,26	1,13
10	23,64	1,76	13,43	2,02
11	23,22	1,75	13,27	2,55
12	23,21	1,56	14,88	1,95
13	30,25	1,96	15,43	1,02
14	28,06	2,08	13,49	0,64
15	26,21	2,14	12,25	2,26
16	26,49	2,45	10,81	5,95
17	23,31	1,19	19,59	9,09
18	25,29	1,55	16,32	7,39
19	25,01	1,09	22,94	11,7
20	34,36	1,88	18,28	0,38
21	30,72	1,64	18,73	1,61
22	23,88	0,7	34,11	8,15



Figura 4.1: Ácidos gerados após filtração, testes 1 a 13

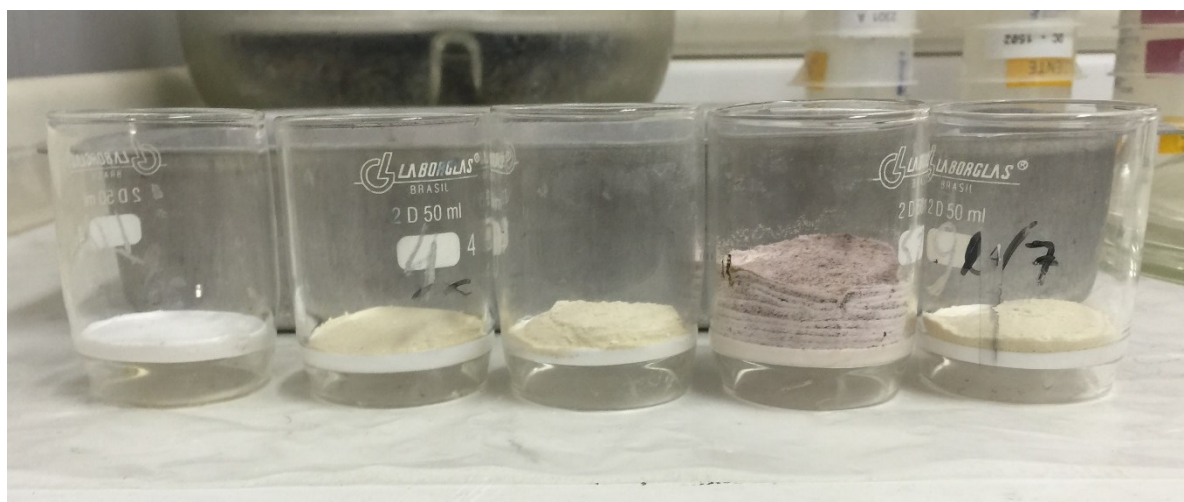


Figura 4.2: Precipitados gerados, testes 1 a 5

Analisando-se a Tabela 4.1, verificou-se queda dos teores de ferro e incremento da relação P_2O_5/Fe_2O_3 sobretudo nos experimentos 17 a 22. O ácido tal qual apresentou relação de 14,4, valor que se manteve estatisticamente equivalente no teste 1, o branco. Devido à temperatura de reação nos testes, todos os experimentos apresentaram perda de massa associada à evaporação de água, fluoretos e outros compostos voláteis, gerados conforme reagente utilizado. Considera-se que todos os testes que apresentaram a correlação P_2O_5/Fe_2O_3 com valores que superam 14,4 geraram resultados que incrementaram a precipitação de ferro após reação. No entanto, pequenos incrementos na correlação geram grandes custos específicos de remoção de ferro, de modo que seriam inviáveis industrialmente. Resultados que apresentaram

redução no valor da relação P_2O_5/Fe_2O_3 em relação ao branco indicam que houve precipitação de P_2O_5 superior à precipitação de Fe_2O_3 , indicando que o método geraria perdas industriais de fosfatos, sem uma contrapartida equivalente de remoção de óxidos de ferro.

Foram também mapeados como inviáveis os tratamentos que geraram consideráveis diluições nos lotes de ácido fosfórico, já que um dos maiores gargalos da indústria produtiva de ácido fosfórico é a geração de vapor para evaporação. Como a geração de vapor é finita, limitada às capacidades de geração de caldeiras, e como o vapor possui elevados custos associados à sua geração, tem-se que qualquer rota que incremente de forma significativa tal consumo seria inviável industrialmente. Outro ponto que poderia inviabilizar uma rota seria alterações drásticas em aspectos físicos do ácido, como coloração, já que tais alterações impactariam a capacidade de comercialização dos fertilizantes manufaturado através de tal ácido. A Figura 4.1 demonstra as variações de coloração nos testes de 1 a 13, e os ácidos gerados nos testes 4, 6 e 12 alterariam a coloração dos fertilizantes produzidos de forma drástica.

Os melhores resultados de remoção de ferro, nos experimentos 17 a 22, demonstraram sobretudo que a utilização de ácidos fosfônicos orgânicos propiciou maior redução dos teores de ferro do ácido fosfórico. Em adição, não se verificou efeito de diluição do meio com a utilização dos ácidos fosfônicos, demonstrando que os mesmos foram incorporados aos precipitados, e a água presente em suas composições foi volatilizada. Verificou-se também que a temperatura de reação com seu uso exerceu influência direta na capacidade de remoção de óxidos de ferro e deveria constituir variável de estudo no planejamento experimental. Dessa forma, verificou-se como viável validar tais rotas através de planejamento experimental, conforme apresentado no item 3.2.3.

Dos reagentes testados para uso no ácido diluído, verifica-se potencial para planejamento experimental sobretudo nos testes 17, 19 e 22, DTPMP a 60%, poliacrilatos associados a ácidos fosfônicos, e ATMP a 40%. Devido ao potencial verificado com o uso do ATMP a 40%, definiu-se também a execução de planejamento experimental com uso de ATMP à 27% fornecido por outra empresa, visando à redução do custo de aquisição do mesmo para eventual teste industrial. Em adição, pelo processo industrial de produção de ATMP, sabe-se que ácidos de fornecedores distintos, mesmo com teores idênticos, apresentam capacidades quelativas e reatividades distintas pelos contaminantes presentes.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de remoção de ferro no ácido concentrado, que foi analisada através de critérios similares à Tabela 4.1. Verificou-se, portanto, como inviáveis

todas as rotas que reduziram a relação em relação ao teste 23, que se refere ao branco para a rota do ácido concentrado.

Tabela 4.2: Mapeamento de remoção de óxidos de ferro em ácido concentrado

Teste	Ácido fosfórico concentrado			Precipitado
	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ /Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (%)
23	51,44	3,07	16,76	-
24	51,13	1,28	39,95	12,97
25	49,44	1,11	44,54	11,86
26	46,78	3,08	15,19	0,19
27	47,07	3,05	15,43	11,16
28	50,53	3,36	15,04	0,25
29	49,79	3,94	12,64	0,26
30	52,18	1,94	26,90	6,24
31	51,64	4,04	12,78	2,19
32	56,27	11,76	4,78	2,69
33	54,18	1,06	51,11	17,72
34	52,89	1,59	33,26	15,81
35	56,76	0,96	59,13	14,97
36	54,16	0,99	54,71	16,15
37	53,61	2,84	18,88	6,35
38	56,08	2,93	19,14	5,85
39	51,94	3,39	15,32	4,47
40	51,64	3,27	15,79	9,23
41	50,5	3,46	14,60	10,77
42	49,31	3,23	15,27	6,94
43	51,81	3,43	15,10	3,45
44	50,71	3,44	14,74	2,11
45	49,87	2,66	18,75	6,97

Para o ácido concentrado, diversas rotas se mostraram com potencial para remoção de ferro, em número superior às rotas encontradas para ácido diluído. Tal fato se dá sobretudo a dois fatores, sendo o primeiro deles a alteração química do ferro no ácido fosfórico durante a concentração, onde o ferro nas formas $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é modificado para

$\text{Fe}_3\text{H}_{15}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (FRAZIER, WAERSTAD, *et al.*, 1989). O segundo fator que determina tal incremento de remoção de ferro é a redução da água livre no meio, que torna o ácido fosfórico mais supersaturado e possibilita a cristalização e precipitação de frações sólidas que seriam outrora solúveis em água.

Todos os compostos de potássio demonstraram boa capacidade de remoção de ferro, propiciando a formação dos compostos X, majoritariamente $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (BECKER, 1989). O comportamento de precipitação de sais de potássio é conhecido e é apresentado na Figura 4.3, onde verifica-se que teores superiores a 0,01% em massa de K_2O já geram tal precipitação.

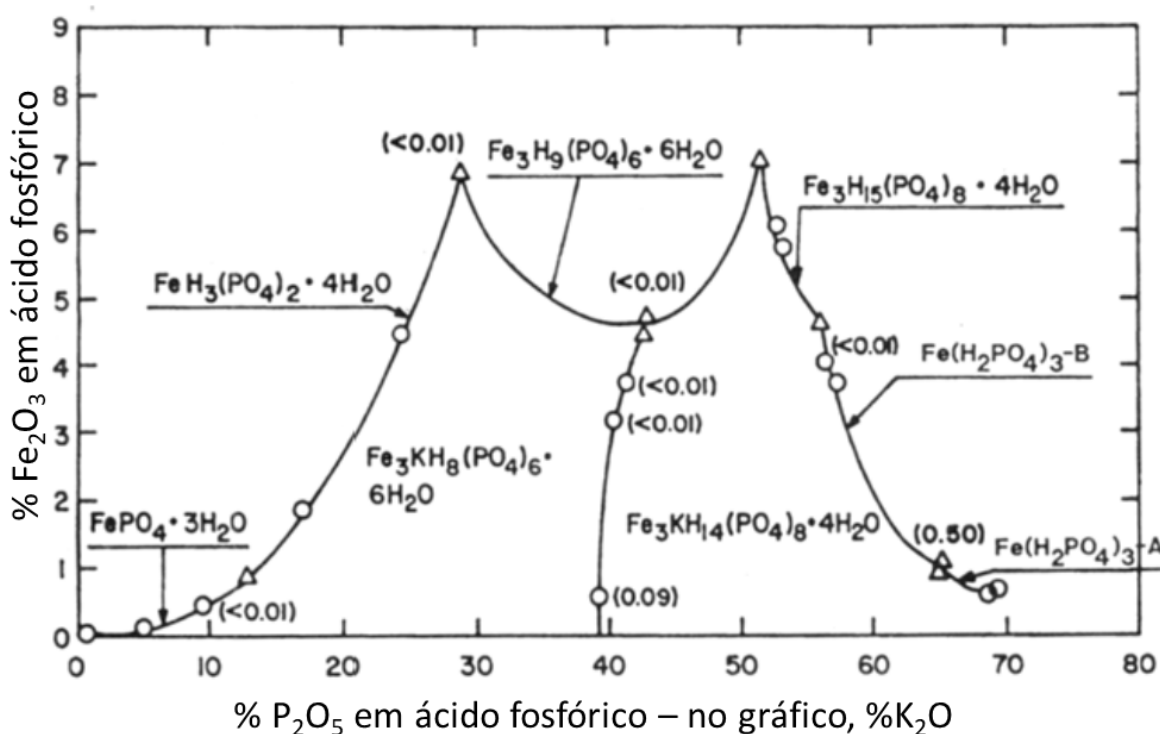


Figura 4.3: Sistema de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C (FRAZIER, WAERSTAD, *et al.*, 1989)

No entanto, tais rotas que utilizam sais de potássio possuem elevados custos associados e ainda não são viáveis industrialmente para remoção de ferro em larga escala. Os fatores que incrementam o custo industrial de tais rotas são o valor para aquisição de sais de potássio para uso reacional em proporções elevadas, assim como as perdas de P_2O_5 associadas à rota. Conforme verifica-se na estrutura molecular do composto X, tem-se a precipitação conjunta de parte do P_2O_5 presente no ácido junto ao ferro, onde para cada 4 mols de P_2O_5 , remove-se 3 de ferro. Tal perda seria inviável num ponto de vista econômico caso o composto X não seja separado do ácido e utilizado diretamente como matéria prima para produção de TSP, SSP ou

misturas de nutrientes, já que o mesmo é solúvel em citrato neutro de amônio. No entanto, tal aplicação requer a filtração ou centrifugação de massas consideráveis de ácido fosfórico concentrado, com lavagem da torta gerada para a remoção do ácido fosfórico remanescente. Tal operação não é usual em unidades produtivas de ácido fosfórico, considerando-se que quando executada, seu foco é remoção de sólidos do ácido concentrado antes de sua expedição, e não possui foco na remoção de grande massa de sólidos, que seriam gerados com adição de sais de potássio ao meio.

Considerando-se esses fatores, tem-se como compostos de potássio com maiores viabilidades para uso industrial para remoção de ferro o hidróxido de potássio, nitrato de potássio e o fosfato de potássio, que apresentaram boa capacidade de remoção associados a efeitos de processo menos adversos que os demais sais. O subproduto da reação com KOH é água, que é prontamente evaporada devido às condições exotérmicas, fazendo do mesmo uma boa alternativa. As reações com os nitrato e fosfato de potássio incrementam os teores de nitrogênio e P_2O_5 do ácido fosfórico, respectivamente, o que podem gerar ganhos que reduziriam o custo associado à sua aquisição e dosagem.

Em contrapartida, o uso de KCl gera como subproduto HCl no sistema reacional, o que elevaria os danos por corrosão causados às unidades produtivas, já que grande parte das mesmas utilizam ligas metálicas pouco resistentes a ataques por cloro. O uso de $KMnO_4$ altera drasticamente a coloração do ácido para tons de roxo, inviabilizando seu uso como produto para produção de fertilizantes, conforme confirmado em teste para produção de MAP realizado em bancada com o uso do mesmo. Portanto, a utilização desses dois sais não é recomendada.

Verifica-se que os ácidos fosfônicos orgânicos não são efetivos como sequestrantes de ferro para o ácido fosfórico concentrado. Tal redução de efetividade ocorre sobretudo devido à mudança de característica química dos óxidos de ferro na concentração do ácido fosfórico.

Avaliando-se paralelamente as rotas disponíveis para ácido fosfórico diluído e concentrado, verifica-se que há maior viabilidade imediata de aplicação industrial de métodos de remoção de óxidos de ferro no ácido diluído do que no concentrado. Tal fato se dá sobretudo por não haver necessidade de alteração de projetos industriais existentes para aplicação, já que unidades de ataque para produção de ácido diluído usualmente estão associadas à sistema de clarificação, compostos por tanques de cura e decantadores. Portanto, sólidos adicionais gerados em unidades de ataque podem ser removidos nesses sistemas usualmente sem requerer adequações de projetos além de um sistema de dosagem para o aditivo.

Nos sistemas de ácido fosfórico concentrado, seria necessária a adequação de um sistema de clarificação posterior às concentrações. Usualmente, só é realizada a clarificação de ácido concentrado quando o mesmo é destinado à expedição para clientes externos, visando a não geração de sólidos durante transporte, recebimento e manuseio do ácido. Para uso interno nas unidades produtoras de ácido fosfórico, tem-se como estratégia usual a utilização do ácido concentrado não clarificado diretamente na produção de fertilizantes, já que tal operação possibilita a absorção dos sólidos precipitáveis do processo usual pelos fertilizantes em produção. Com a geração forçada de grande massa de sólidos no ácido concentrado, um sistema robusto de clarificação seria necessário para possibilitar a remoção de tais sólidos. Tal sistema deverá consistir em tanque de cura com tempo de residência superior a 12 horas, associado a decantador, cuja corrente de fundo necessitaria de filtração para separação dos sólidos. O filtro, visando remoção do ácido fosfórico impregnado à torta, deve possuir um mínimo de dois ciclos de lavagem da mesma, tais como utilizados em unidades de ataque, e a torta gerada seria com composto misto de P_2O_5 e K, com potencial agrônomico e com capacidade de ser utilizado em misturas e formulações de fertilizantes. Portanto, tal implementação seria dispendiosa na indústria produtiva atual, e impossibilitaria testes industriais em curto e médio prazo. Logo, optou-se por prosseguir com o desenvolvimento da rota com a remoção de ferro com ácido diluído, já que resultados industriais poderiam ser obtidos em curto prazo.

4.2 – Planejamentos Experimentais

Todos os planejamentos experimentais foram realizados através de planejamentos compostos centrais, conforme descritos no subitem 3.2.3. Foram considerados para a construção das superfícies de resposta e das equações de regressão que caracterizam a influência das variáveis em estudo apenas os fatores cujo valor-p que apresentavam níveis de significância representativos aos experimentos.

Para todas as análises apresentadas, os termos B são os coeficientes gerados na determinação das equações de regressão, utilizados conforme equação decodificada apresentada na Equação (4.1), cujas representações gráficas são expressas nas superfícies de resposta. Por análise do coeficiente é possível verificar quais variáveis apresentaram maior contribuição na resposta, e se suas contribuições ocorreram em seus termos lineares, quadráticos ou nas interações entre as variáveis. Pelo sinal do termo verifica-se se a variável incrementa ou reduz a resposta. As superfícies de resposta relacionam duas variáveis com uma

resposta e, em todas as superfícies apresentadas, a variável não expressa nas figuras está em seu ponto central dentro do PCC criado.

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

4.2.1 – PCC 1 – DTPMP à 60%

O PCC 1 foi realizado com o DTPMP, ácido dietilenotriamino penta(metileno fosfônico) a 60% em concentração em massa. Na Tabela 4.3 são apresentadas as análises químicas do ácido fosfórico gerado para todos os pontos do PCC 1, onde as análises são apresentadas tais quais, com variações devido às perdas de umidade ocorridas nos ensaios. A Tabela 4.4 apresenta os dados de regressão para a resposta P_2O_5/Fe_2O_3 no ácido fosfórico, onde verifica-se através dos coeficientes de determinação (R^2) que os resultados obtidos foram adequadamente representados pelos modelos matemáticos criados.

Tabela 4.3: PCC1 - Resultados analíticos ácido fosfórico

Variáveis				Respostas						
	X1	X2	X3	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	MgO (%)	P ₂ O ₅ / MgO
Br	-	-	-	23,86	1,46	16,34	0,24	99,41	0,35	68,17
1	-1	-1	-1	24,83	1,40	17,74	0,23	107,96	0,31	80,10
2	-1	-1	1	23,95	1,02	23,48	0,21	114,05	0,38	63,03
3	-1	1	-1	24,35	1,35	18,04	0,21	115,95	0,33	73,79
4	-1	1	1	23,51	0,94	25,01	0,21	111,95	0,39	60,28
5	1	-1	-1	26,85	1,44	18,65	0,25	107,4	0,36	74,58
6	1	-1	1	27,49	1,20	22,91	0,23	119,52	0,36	76,36
7	1	1	-1	30,05	1,68	17,89	0,25	120,2	0,42	71,55
8	1	1	1	25,76	1,06	24,30	0,22	117,09	0,38	67,79
9	-α	0	0	23,36	1,15	20,31	0,22	106,18	0,41	56,98
10	α	0	0	31,57	1,48	21,33	0,29	108,86	0,49	64,43
11	0	-α	0	24,86	1,24	20,05	0,23	108,09	0,43	57,81
12	0	α	0	24,85	1,25	19,88	0,22	112,95	0,43	57,79
13	0	0	-α	25,91	1,47	17,63	0,23	112,65	0,35	74,03
14	0	0	α	24,22	0,93	26,04	0,21	115,33	0,38	63,74
15	0	0	0	25,51	1,24	20,57	0,22	110,91	0,410	62,22
16	0	0	0	25,59	1,23	20,80	0,22	111,26	0,410	62,41

Onde X1: Temperatura de reação; X2: Tempo de precipitação; X3: Massa percentual de reagente adicionado

Tabela 4.4: PCC 1 - Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P_2O_5/Fe_2O_3

	Regressão tal qual	Após ajuste
--	--------------------	-------------

	R ² = 0,98871		R ² = 0,98628	
	B	Valor-p	B	Valor-p
Intersecção	20,6744	0,0000	20,7304	0,0000
X1	0,0701	0,6244	-	-
X1²	0,0792	0,6989	-	-
X2	0,1981	0,1951	0,1981	0,1398
X2²	-0,4369	0,0664	-0,4369	0,0345
X3	3,0234	0,0000	3,0233	0,0000
X3²	0,6918	0,0121	0,6918	0,0034
X1*X2	-0,1500	0,3891	-	-
X1*X3	-0,2550	0,1656	-0,2550	0,1135
X2*X3	0,4225	0,0399	0,4225	0,0175

De posse do modelo apresentado na Equação 4.1, em conjunção com os dados gerados apresentados na Tabela 4.4, é possível a criação das superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do sistema para a relação P_2O_5/Fe_2O_3 , apresentadas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

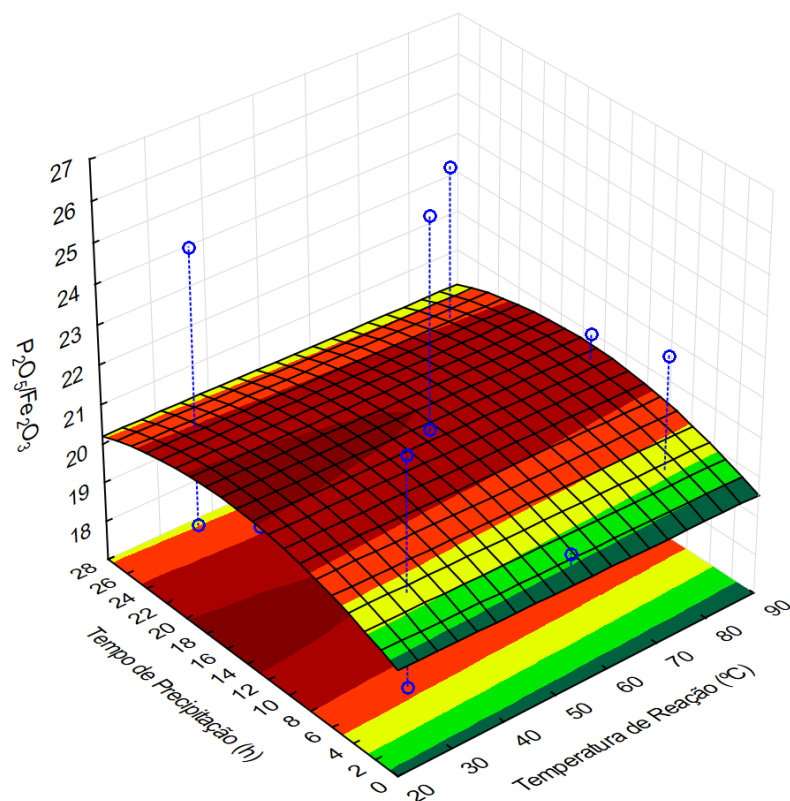


Figura 4.4: PCC 1 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função do tempo de precipitação e temperatura de reação

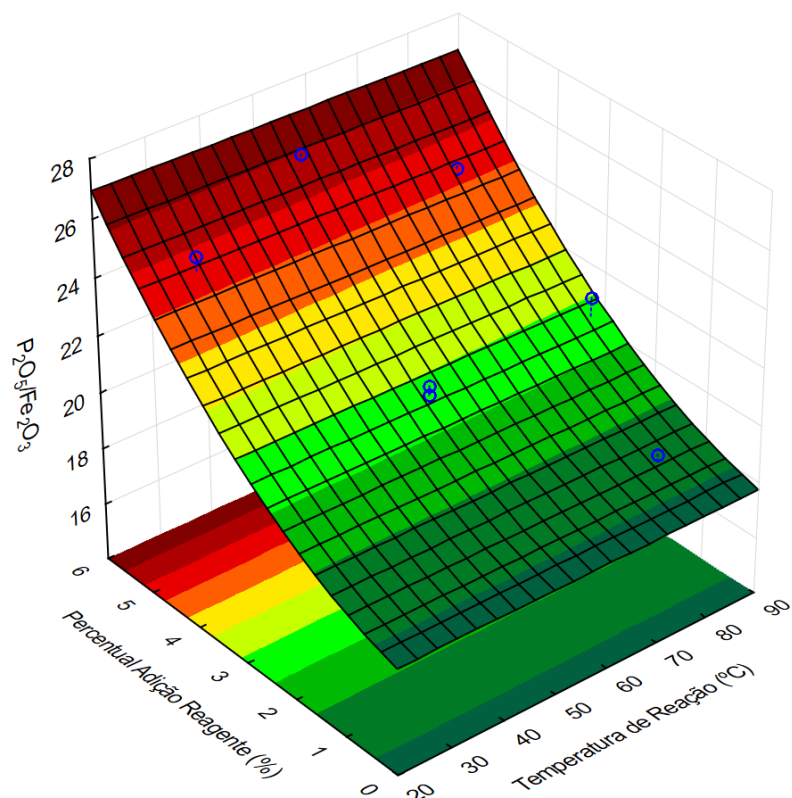


Figura 4.5: PCC 1 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação

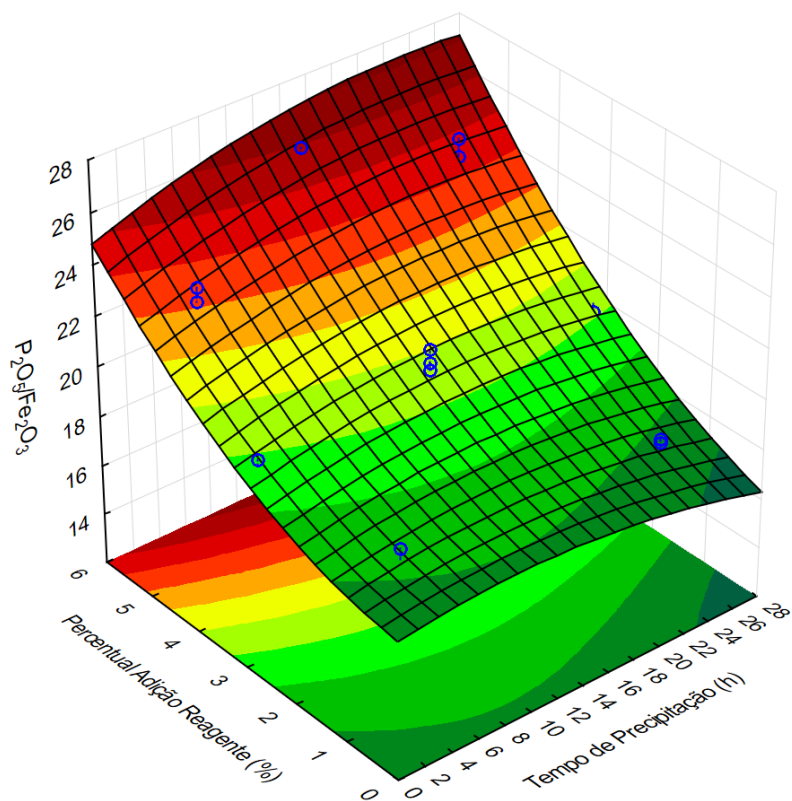


Figura 4.6: PCC 1 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação

Verifica-se que a variável que mais exerceu influência na remoção de óxidos de ferro foi a massa de aditivo adicionada, representada na variável codificada X3 e expressa nas superfícies de resposta de forma não codificada. Seus efeitos lineares e quadráticos incrementaram a resposta, assim como sua interação com as demais variáveis. Tal comportamento é esperado, já que maiores adições de reagente beneficiam a capacidade de precipitação de óxidos de ferro. As superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 4.5 e Figura 4.6 permitem verificar que o DTPMP apresenta considerável capacidade de redução dos teores de óxidos de ferro em ácido fosfórico. Nos tempos de precipitação próximos à região do nível $+\alpha$ em X2, sobretudo, verifica-se considerável incremento na relação P_2O_5/Fe_2O_3 com o incremento da massa de reagente adicionada, indicando que ocorreu maior precipitação dos óxidos de ferro.

A variável X2, o tempo de precipitação, exerceu influência positiva na remoção de ferro, fato sobretudo visualizado na Figura 4.6, que a correlaciona com a variável X3. Em adição, a interação entre as variáveis $X2 \times X3$ apresentou característica de incremento na relação P_2O_5/Fe_2O_3 , indicando que a remoção de ferro foi beneficiada com incrementos simultâneos das duas variáveis. Tal fato, em associação com as amostras de ácido fosfórico com pós precipitação apresentadas na Figura 4.7, são indicativos de que as reações do DTPMP com os óxidos de ferro não são instantâneas, e que as mesmas continuam mesmo após diversas horas da adição do reagente. Maiores tempos de precipitação iriam incrementar a resposta. No entanto, as unidades industriais não apresentam tempos de residência em seus circuitos de clarificação para viabilização de tempos superiores à faixa estudada.

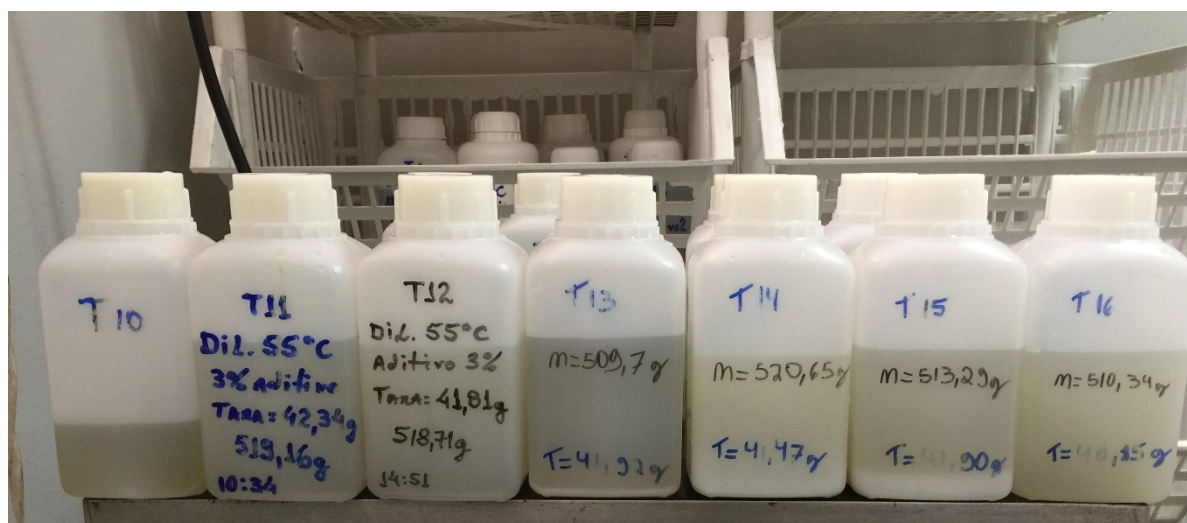


Figura 4.7: PCC 1 – Pós precipitação nas amostras, após filtração das mesmas

Verifica-se que a variável codificada X1 exerceu pequena influência na resposta dentro da faixa estudada, de modo que a temperatura de reação não exerceu impacto significativo na capacidade de remoção de ferro pelo aditivo. Tal efeito é benéfico industrialmente, já que não haveria a necessidade de alterações na temperatura das correntes do processo em caso de eventual uso industrial.

Todos os pontos experimentais obtidos foram considerados na criação dos ajustes, já que os coeficientes de determinação (R^2) encontrados foram elevados. A correlação dos resíduos em relação aos valores preditos demonstrou que os pontos estão aleatoriamente distribuídos, conforme apresentados na Figura 4.8. Considerando-se que a resposta é a razão de duas análises químicas distintas, considerou-se os resíduos dentro de margens de erro satisfatórias.

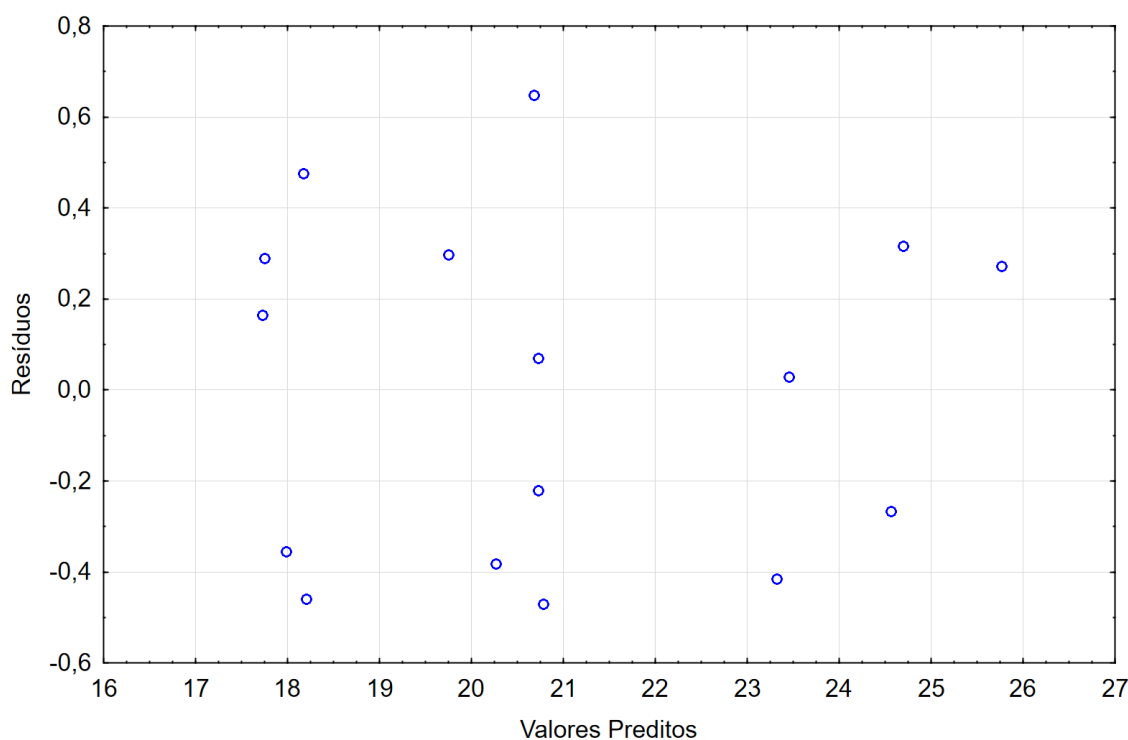


Figura 4.8: PCC 1 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Fe_2O_3

A Tabela 4.5 apresenta os dados de regressão para a resposta P_2O_5/Al_2O_3 , onde verifica-se através dos coeficientes de determinação (R^2) que os resultados obtidos foram adequadamente representados pelos modelos matemáticos criados, sobretudo considerando-se as baixas massas de óxidos de alumínio presentes no ácido fosfórico em teste, de modo que o erro padrão da metodologia analítica exerce grande influência proporcional nos resultados obtidos.

Tabela 4.5: PCC 1 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Al_2O_3

	Regressão tal qual		Após ajuste	
	$R^2 = 0,9204$		$R^2 = 0,8895$	
	B	Valor-p	B	Valor-p
Intersecção	109,1797	0,0000	109,1797	0,0000
X1	1,5689	0,0205	1,5689	0,0185
X1²	1,9901	0,0069	-	-
X2	1,3201	0,1241	1,9901	0,0054
X2²	1,2860	0,0445	1,3201	0,1269
X3	3,4144	0,0027	1,2860	0,0431
X3²	0,5600	0,4007	3,4144	0,0018
X1*X2	0,8650	0,2095	-	-
X1*X3	-3,1650	0,0015	-	-
X2*X3	109,1797	0,0000	-3,1650	0,0009

Com posse do ajuste apresentado na Equação (4.1), em conjunção com os dados gerados apresentados na Tabela 4.5, é possível a criação das superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do sistema para a relação P_2O_5/Al_2O_3 , apresentadas nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

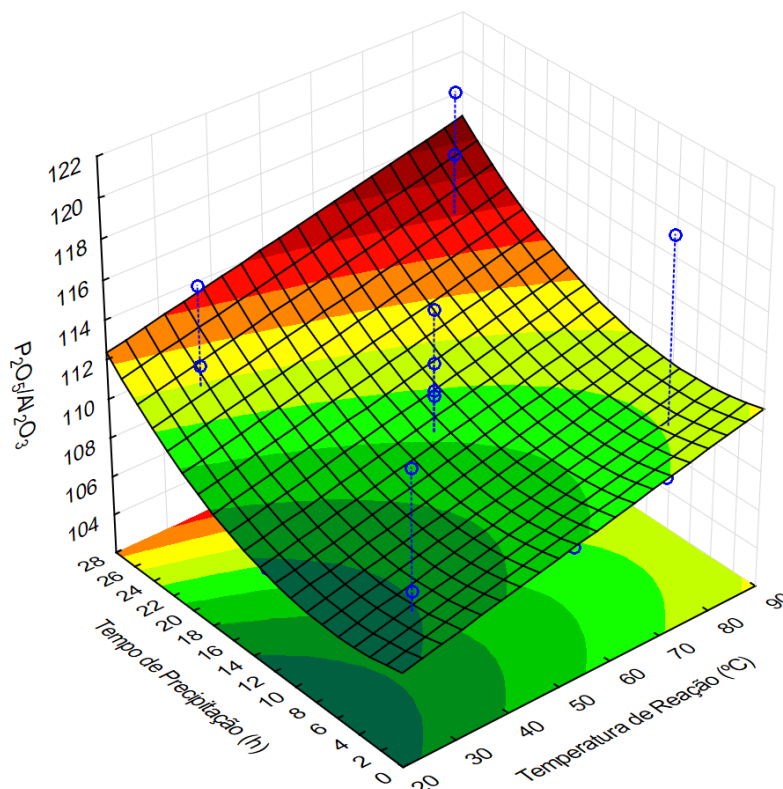


Figura 4.9: PCC 1 - Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função do tempo de precipitação e temperatura de reação

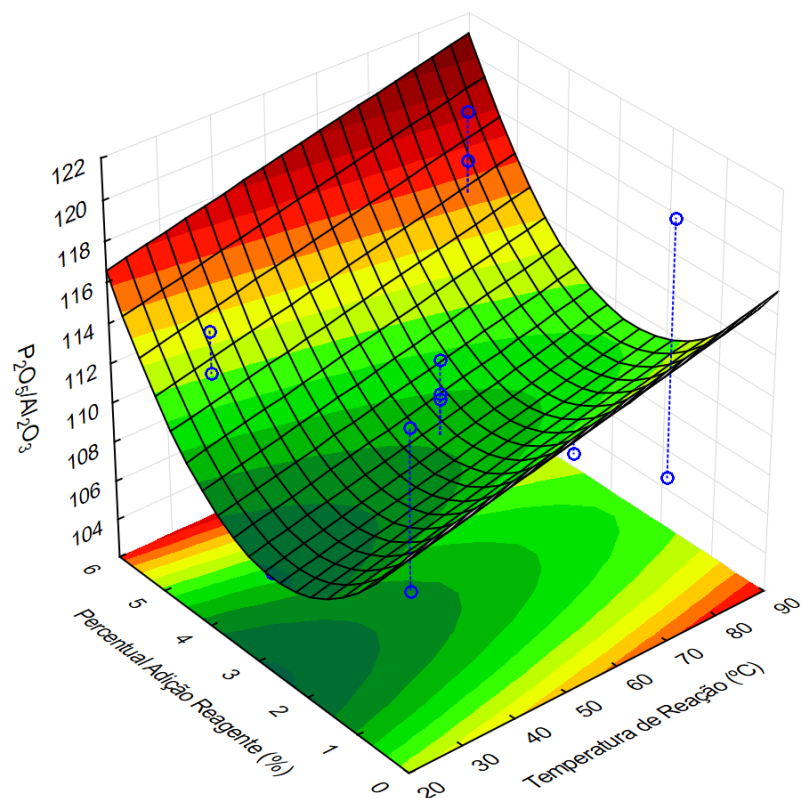


Figura 4.10: PCC 1 - Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação

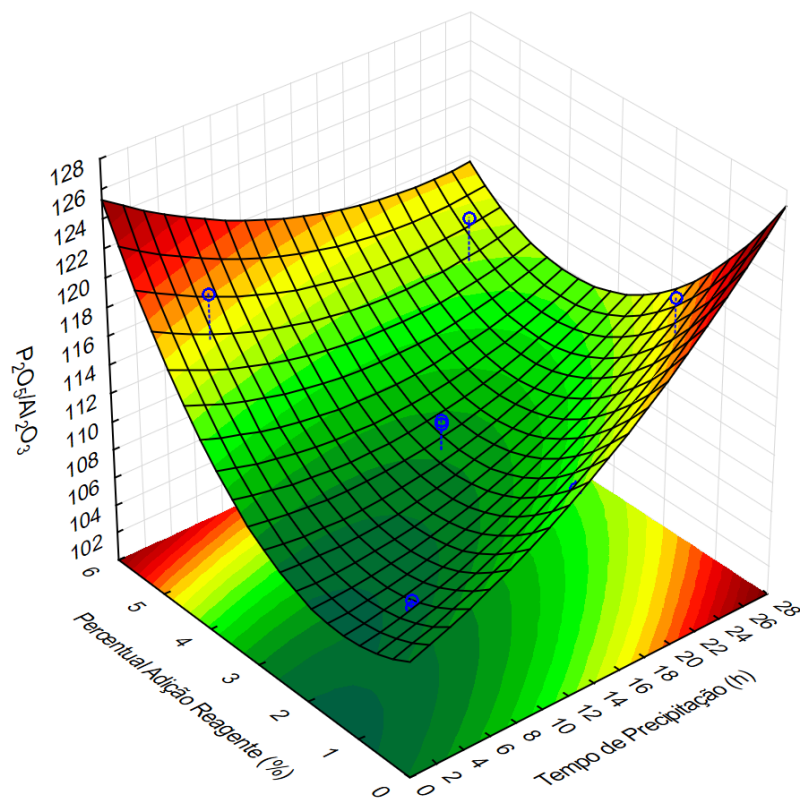


Figura 4.11: PCC 1 – Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação

A análise das superfícies de resposta permite estabelecer que o tempo de precipitação é uma variável crítica para a remoção de óxidos de alumínio em presença de DTPMP. A Figura 4.9 demonstrou que a elevação conjunta da temperatura de reação e do tempo de precipitação, considerando-se a massa percentual de reagente adicionado em seu ponto central, reduz a presença de alumínio no ácido fosfórico, onde o nível $+\alpha$ de ambas variáveis incrementaram a remoção dos óxidos dentro das faixas experimentais em estudo. Devido ao ponto de ebulição do ácido fosfórico, não são possíveis incrementos de temperatura visando verificação de um ponto de ótimo. Incrementos de tempo de precipitação também não seriam viáveis devido ao tempo de residência de clarificação das unidades industriais.

Verificou-se na Figura 4.10 que a temperatura reacional do ácido fosfórico com DTPMP exerce influência positiva na remoção dos óxidos de alumínio quando incrementada, assim como demonstra que incrementos na dosagem do reagente incrementam a precipitação de óxidos de alumínio.

Demonstrou-se na Figura 4.11 o efeito do tempo de precipitação em relação à massa de reagente adicionada. Verifica-se comportamento onde a adição do DTPMP reduz de forma clara a presença de óxidos de alumínio, sobretudo em cenários com baixos tempos de clarificação do ácido fosfórico. Em cenários com elevados tempos de clarificação, tem-se incrementos na precipitação dos óxidos de alumínio, sobretudo nos cenários em que se minimizam a dosagem de reagente. Tal cenário implica que o DTPMP propicia a precipitação imediata dos óxidos de alumínio, mas com o contato prolongado do precipitado ao ácido, ocorre a resolubilização dos fosfatos de alumínio precipitados. Tal comportamento é indicativo que o incremento da massa de DTPMP gera redução dos fosfatos de alumínio solúveis do meio, mas que longos tempos de precipitação convertem os fosfatos de alumínio precipitados em solúveis. Tal comportamento é demonstrado matematicamente através da interação das variáveis X2 e X3, conforme apresentado previamente na Tabela 4.5.

Dessa forma, num cenário industrial, em sistemas com tempo de clarificação suficiente, a adição de DTPMP para remoção de óxidos de alumínio seria desnecessária, para o ácido com teores similares ao do presente estudo. Em sistemas com baixo tempo de clarificação, existe o potencial de utilização da rota para remoção dos óxidos. Uma análise aprofundada de custos associada ao estudo do comportamento do precipitante em ácidos fosfóricos com maiores teores de óxidos de alumínio se faz necessária para implementação industrial de tal sistema.

Todos os pontos experimentais obtidos foram considerados na criação dos ajustes, conforme apresentados na Figura 4.12.

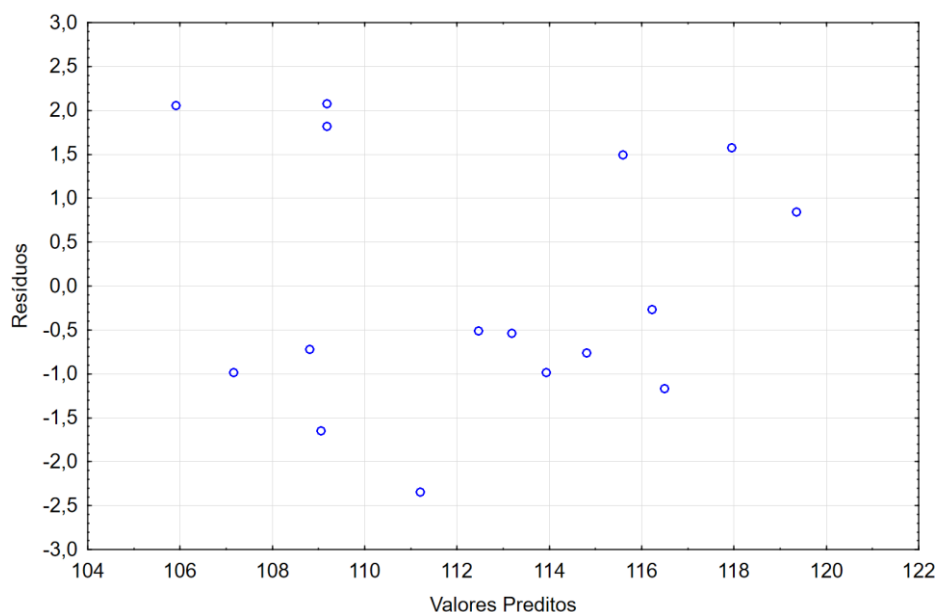


Figura 4.12: PCC 1 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Al_2O_3

A Tabela 4.6 apresenta os dados de regressão para a resposta P_2O_5/MgO .

Tabela 4.6: PCC 1 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/MgO

	Regressão tal qual		Após ajuste	
	$R^2 = 0,8980$		$R^2 = 0,8777$	
	B	Valor-p	B	Valor-p
Intersecção	59,1762	0,0000	59,5862	0,0000
X1	2,4333	0,0573	2,4333	0,0276
X1²	2,3332	0,1680	2,3332	0,1135
X2	-1,3988	0,2260	-1,3988	0,1656
X2²	0,5799	0,7103	-	-
X3	-3,6191	0,0130	-3,6191	0,0036
X3²	7,2703	0,0028	7,2703	0,0004
X1*X2	-0,9250	0,4815	-	-
X1*X3	2,9675	0,0528	2,9675	0,0247
X2*X3	-0,8550	0,5139	-	-

Com posse do ajuste apresentado na Equação (4.1), em conjunção com os dados gerados por apresentados na Tabela 4.6, é possível a criação das superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do sistema para a relação P_2O_5/MgO , apresentadas nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

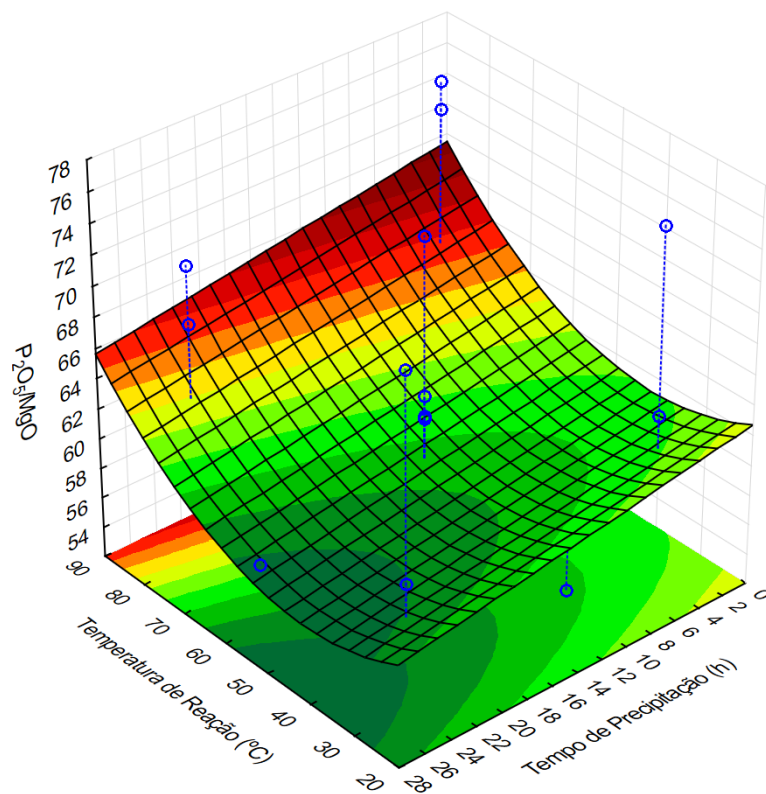


Figura 4.13: PCC 1 - Resposta P_2O_5/MgO em função do tempo de precipitação e temperatura de reação

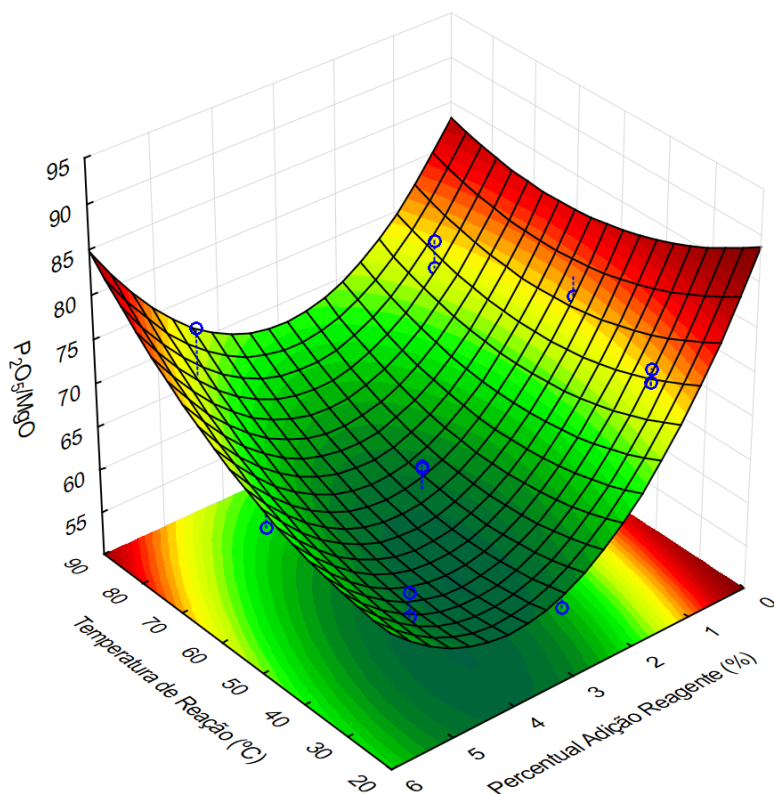


Figura 4.14: PCC 1 - Resposta P_2O_5/MgO em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação

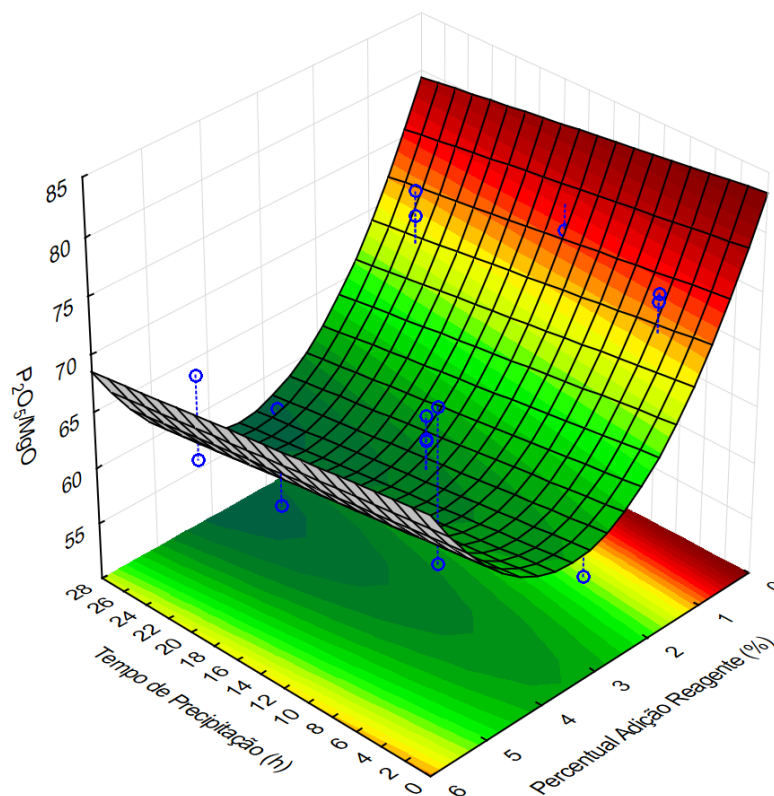


Figura 4.15: PCC 1 - Resposta P_2O_5/MgO em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação

Verifica-se que o tempo de precipitação foi a variável que exerceu menor influência na remoção de óxidos de magnésio em todas as superfícies de resposta. A análise da Figuras permite estabelecer que o DTPMP não é efetivo como reagente para precipitação de óxidos de magnésio, onde verifica-se incremento dos teores do mesmo no ácido fosfórico com o incremento percentual de sua dosagem. Tal efeito é minimizado com o incremento da temperatura reacional, mas mesmo no nível $+\alpha$ de temperatura, tem-se precipitação dos óxidos em massa equivalente à não adição de DTPMP. Um ponto contribuinte para tais efeitos é a possível presença de óxidos de magnésio no reagente em teste, já que o processo produtivo de ácidos fosfônicos tem como matéria prima principal o ácido fosfórico (HARTLEY, 1996). Existe a hipótese matemática de que baixas dosagens de DTPMP podem beneficiar a remoção dos óxidos de magnésio do ácido fosfórico, já que não se realizou experimentos sem a adição do reagente no PCC1 e o ácido fosfórico do experimento em branco apresentou correlação P_2O_5/MgO menor do que a visualizada nos níveis -1 de X3.

Todos os pontos experimentais obtidos foram considerados na criação dos ajustes, 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, considerando-se o baixo teor de óxidos de magnésio presentes no ácido, conforme apresentados na Figuras 4.16.

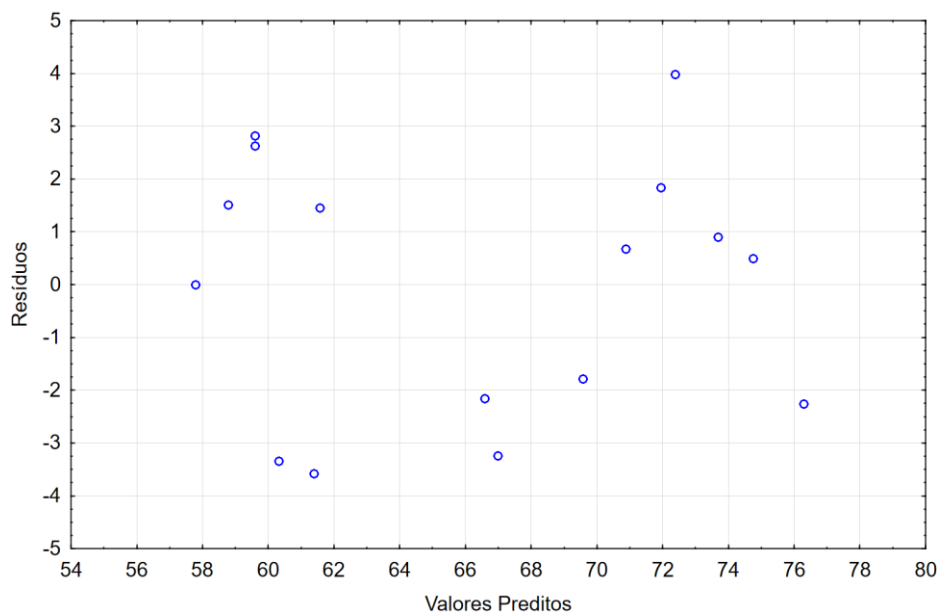


Figura 4.16: PCC 1 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/MgO

Conforme descrito no item 3.2.4. do presente trabalho, gerou-se precipitados com as reações executadas, cujos teores são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: PCC 1 – Caracterização dos precipitados formados

Variáveis				Teores				
	X1	X2	X3	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	MgO (%)
1	-1	-1	-1	5,29	3,42	16,15	0,25	0,27
2	-1	-1	1	8,54	4,30	18,29	0,45	0,38
3	-1	1	-1	15,35	6,60	15,80	0,32	0,24
4	-1	1	1	13,08	9,09	9,31	0,43	0,37
5	1	-1	-1	13,74	2,11	6,69	0,43	0,36
6	1	-1	1	11,85	3,30	6,32	0,51	0,36
7	1	1	-1	11,53	5,72	17,11	0,39	0,32
8	1	1	1	19,50	9,74	5,87	0,48	0,22
9	$-\alpha$	0	0	10,54	3,71	10,64	0,47	0,37
10	α	0	0	11,03	3,11	11,72	0,54	0,38
11	0	$-\alpha$	0	13,43	6,29	4,57	0,55	0,38
12	0	α	0	12,23	6,83	12,91	0,52	0,38
13	0	0	$-\alpha$	11,58	5,44	7,74	0,50	0,37
14	0	0	α	22,21	9,14	4,25	0,40	0,18
15	0	0	0	11,84	4,56	7,89	0,57	0,39
16	0	0	0	12,30	4,98	9,30	0,59	0,33

Com posse apenas dos teores dos precipitados gerados não é possível quantificar a eficiência da remoção dos óxidos, já que cada experimento gerou uma massa diferente de precipitado. Dessa forma, a Tabela 4.8 apresenta a massa de precipitado gerada em cada experimento, assim como a massa de cada óxido precipitado, calculada conforme os teores de cada análise. Salienta-se que todas as massas foram mensuradas em base seca, de modo que a umidade residual de cada torta não exerceu influência nas massas encontradas.

Tabela 4.8: PCC 1 – Massas precipitadas

Variáveis				Massas (g)				
	X1	X2	X3	Sólidos gerados	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
1	-1	-1	-1	10,00	0,34	1,62	0,03	0,03
2	1	-1	-1	28,01	1,20	5,12	0,13	0,11
3	-1	1	-1	10,64	0,70	1,68	0,03	0,03
4	1	1	-1	24,98	2,27	2,33	0,11	0,09
5	-1	-1	1	8,64	0,18	0,58	0,04	0,03
6	1	-1	1	29,83	0,98	1,89	0,15	0,11
7	-1	1	1	8,76	0,50	1,50	0,03	0,03
8	1	1	1	22,43	2,18	1,32	0,11	0,05
9	-α	0	0	15,75	0,58	1,68	0,07	0,06
10	α	0	0	16,01	0,50	1,88	0,09	0,06
11	0	-α	0	15,15	0,95	0,69	0,08	0,06
12	0	α	0	17,27	1,18	2,23	0,09	0,07
13	0	0	-α	35,48	1,93	2,75	0,18	0,13
14	0	0	α	31,62	2,89	1,34	0,13	0,06
15	0	0	0	14,6	0,67	1,15	0,08	0,06
16	0	0	0	14,74	0,73	1,37	0,09	0,05

A análise conjunta das Tabelas 4.7 e 4.8 demonstrou que o DTPMP de fato incrementa os teores e a massa de óxidos de ferro precipitada. Verifica-se também que, embora os precipitados apresentem teores de óxidos de alumínio e magnésio, os mesmos representam uma massa muito pequena do que foi globalmente precipitado. Pelo próprio mecanismo reacional dos ácidos fosfônicos orgânicos, sabe-se que ocorrerá precipitação de P₂O₅ sob a forma de fosfonatos de ferro e outros fosfonatos, de tal forma que tal precipitação será proporcional à massa de Fe₂O₃ precipitada. Verifica-se que a elevação da temperatura, variável X1, em média,

elevou a geração de sólidos precipitados no sistema, assim como a elevação da massa de reagente adicionado, variável X3.

Na Tabela 4.9 são apresentados os teores da água de lavagem gerada após lavagem do precipitado de cada experimento, conforme descrito no item 3.2.4.

Tabela 4.9: PCC 1 – Água de lavagem

	Variáveis			Teores	
	X1	X2	X3	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	-1	-1	-1	1,50	0,07
2	1	-1	-1	6,22	0,07
3	-1	1	-1	1,11	0,09
4	1	1	-1	0,88	0,05
5	-1	-1	1	3,19	0,07
6	1	-1	1	7,17	0,07
7	-1	1	1	0,32	0,06
8	1	1	1	6,08	0,08
9	- α	0	0	4,41	0,06
10	α	0	0	5,92	0,07
11	0	- α	0	3,70	0,06
12	0	α	0	4,09	0,06
13	0	0	- α	6,81	0,08
14	0	0	α	5,98	0,11
15	0	0	0	0,46	0,08
16	0	0	0	3,60	0,07

A análise dos teores da água de lavagem demonstra que os teores residuais de óxidos de ferro no sistema são inexpressivos e próximos aos limites de quantificação do método analítico. Tal fato, portanto, demonstra que basicamente todos os óxidos de ferro permaneceram junto ao ácido ou nos precipitados gerados.

As análises de P₂O₅ foram executadas visando possibilitar o balanço de fosfatos do sistema, assim como para verificar de forma indireta eventuais dificuldades operacionais de filtração dos precipitados gerados. Houve clara elevação do teor de P₂O₅ da água nos experimentos que geraram maior massa de precipitado, já que maiores massas de torta no filtro absorvem maiores massas proporcionais de ácido fosfórico. No entanto, mesmo nos experimentos em que houveram elevação nos teores de P₂O₅ residuais na água de lavagem, tais teores não excederam o teor típico das correntes de ácido fosfórico de reciclo das unidades industriais.

Os sólidos precipitados, quando filtrados por si só, apresentaram baixas taxas de filtração, inviáveis para um processo industrial sobretudo nos experimentos que utilizaram maiores massas de reagente. Tais taxas de filtração podem ser incrementadas com uso de polímeros floculantes, ou com a mistura da corrente de sólidos gerados ao gesso formado no reator. A massa gerada de precipitado nos experimentos é baixa quando comparada com a massa de gesso gerada nas unidades de ataque. Enquanto 1 tonelada de P_2O_5 no sistema de ataque gera aproximadamente 4,6 toneladas de gesso, o tratamento em seu cenário com maior geração de sólidos aumentaria a massa de sólidos em aproximadamente 200 kg. Tais sólidos, quando misturados ao gesso, não afetam a taxa de filtração do sistema de forma considerável. No entanto, a massa adicionada poderia reduzir a capacidade dos filtros industriais devido a incrementos na altura da torta de gesso.

4.2.2 – PCC 2 – ATMP à 40%

O PCC denominado 2 foi realizado com o ATMP, ácido aminotri(metileno fosfônico), com concentração de 40%, com resultados analíticos apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: PCC 2 - Resultados analíticos ácido fosfórico

Variáveis				Respostas						
	X1	X2	X3	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	MgO (%)	P ₂ O ₅ / MgO
Br	-	-	-	23,86	1,46	16,34	0,24	99,41	0,35	68,17
1	-1	-1	-1	24,04	1,44	16,69	0,25	96,16	0,42	57,24
2	-1	-1	1	23,55	0,56	42,05	0,23	102,39	0,51	46,18
3	-1	1	-1	24,05	1,27	18,94	0,24	100,21	0,46	52,28
4	-1	1	1	23,72	0,51	46,51	0,25	94,88	0,42	56,48
5	1	-1	-1	29,18	1,64	17,79	0,31	94,13	0,49	59,55
6	1	-1	1	27,79	0,69	40,28	0,28	99,25	0,47	59,13
7	1	1	-1	28,61	1,65	17,34	0,31	92,29	0,49	58,39
8	1	1	1	23,88	0,70	34,11	0,28	85,29	0,44	54,27
9	-α	0	0	23,23	0,82	28,33	0,29	80,10	0,48	48,40
10	α	0	0	25,62	1,07	23,94	0,32	80,06	0,49	52,29
11	0	-α	0	23,33	0,88	26,51	0,31	75,26	0,45	51,84
12	0	α	0	23,87	0,87	27,44	0,31	77,00	0,45	53,04
13	0	0	-α	26,00	1,51	17,22	0,32	81,25	0,50	52,00
14	0	0	α	24,90	0,54	46,11	0,31	80,32	0,45	55,33
15	0	0	0	25,32	0,95	26,65	0,22	115,09	0,47	53,87
16	0	0	0	24,14	0,93	25,96	0,21	114,95	0,46	52,48

Onde X1: Temperatura de reação; X2: Tempo de precipitação; X3: Massa percentual de reagente adicionado

A Tabela 4.11 apresenta os dados de regressão para a resposta P_2O_5/Fe_2O_3 no ácido fosfórico, onde verifica-se que os coeficientes de determinação (R^2) das análises demonstram que os resultados obtidos foram adequadamente representados pelos modelos matemáticos criados.

Tabela 4.11: PCC 2 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Fe_2O_3

	Regressão tal qual		Após ajuste	
	$R^2 = 0,9944$		$R^2 = 0,9929$	
	B	Valor-p	B	Valor-p
Intersecção	26,5596	0,0000	26,3939	0
X1	-1,7961	0,0026	-1,7961	0,0002
X1²	-0,3707	0,5056	-	-
X2	0,1138	0,7657	-	-
X2²	0,1363	0,8033	-	-
X3	11,4354	0,0000	11,4354	0
X3²	2,9670	0,0013	2,967	0,0001
X1*X2	-1,6663	0,0085	-1,6663	0,0014
X1*X3	-1,7088	0,0076	-1,7088	0,0012
X2*X3	-0,4388	0,3508	-	-

Com posse dos dados foi possível a criação das superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do sistema para a relação P_2O_5/Fe_2O_3 . Verificou-se que a massa de ATMP adicionada foi a variável que exerceu maior influência da redução dos teores de óxidos de ferro, gerando incremento da relação P_2O_5/Fe_2O_3 . A adição de mais reagente, portanto, necessariamente incrementa a massa removida de óxidos de ferro. A temperatura de reação exerceu influência de incremento nos teores de óxidos de ferro no ácido fosfórico, denotando que o incremento da mesma alterou os fosfatos de ferro para formas menos reativas em ATMP. Um dos mecanismos possíveis para a alteração das moléculas de fosfatos de ferro seja que o incremento da temperatura do sistema elevou o teor de P_2O_5 do meio através da evaporação de água no decorrer da reação, levando à alteração do $FeH_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ para $Fe_3H_9(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ (FRAZIER, WAERSTAD, *et al.*, 1989). As superfícies de resposta com a influência conjunta das variáveis na remoção de óxidos de ferro são apresentadas nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19.

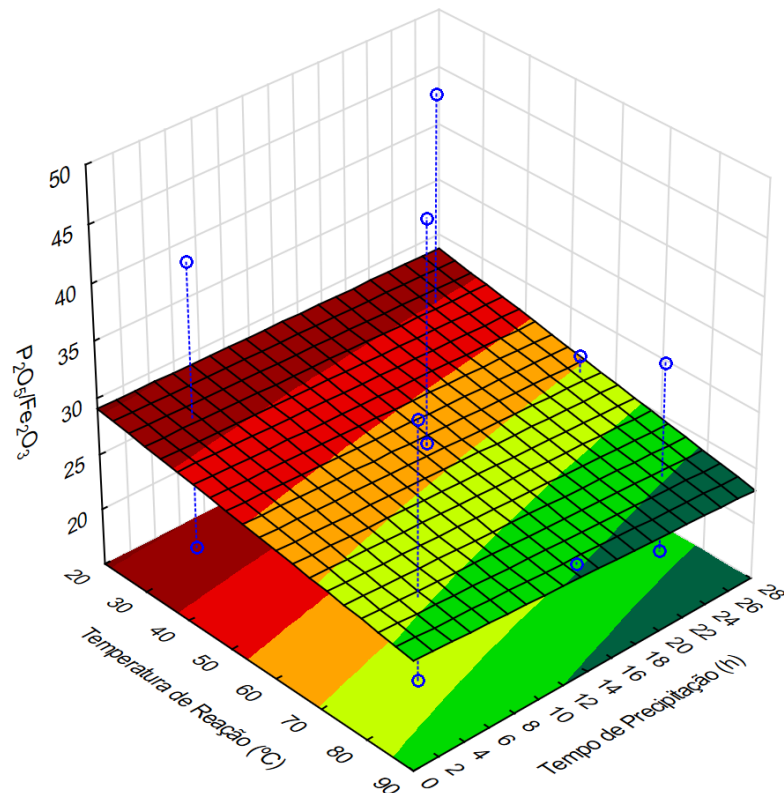


Figura 4.17: PCC 2 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função do tempo de precipitação e temperatura de reação

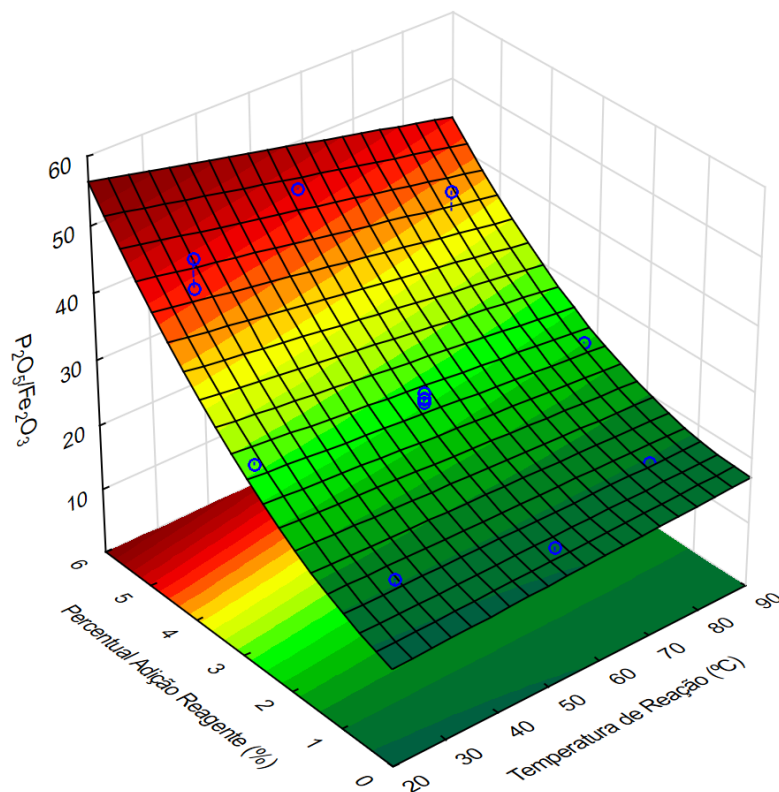


Figura 4.18: PCC 2 - Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação

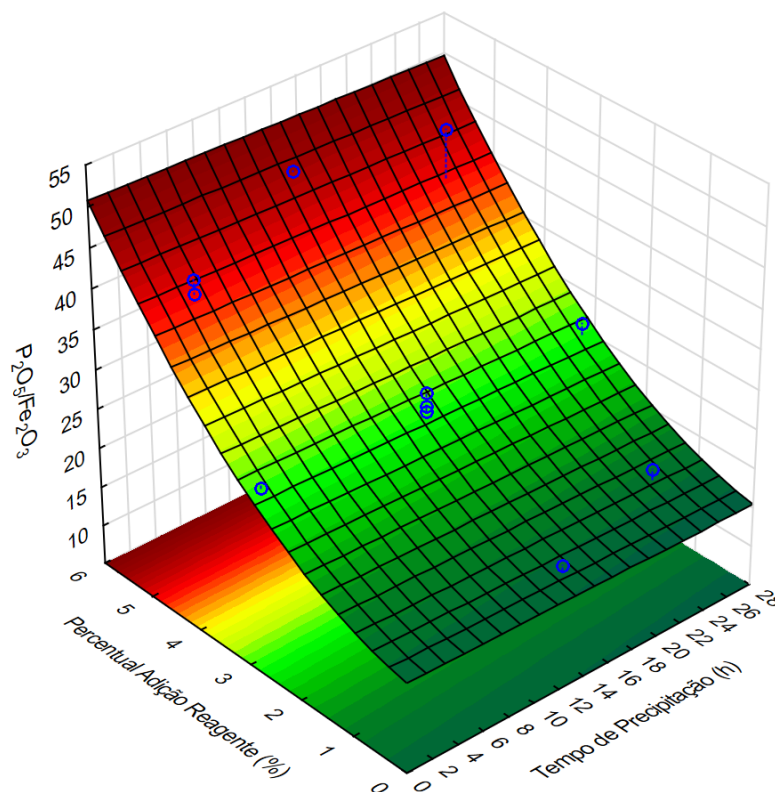


Figura 4.19: PCC 2 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação

Verificou-se que o ATMP a 40% de concentração utilizado nos ensaios apresentou elevada capacidade de redução dos teores de óxidos de ferro em ácido fosfórico. Nas temperaturas de reação próximas à região do nível $-\alpha$ em X1, sobretudo, verificou-se considerável incremento na relação P_2O_5/Fe_2O_3 com o incremento da massa de reagente adicionada, indicando que ocorreu maior precipitação dos óxidos de ferro. Tais condições reacionais são difíceis de serem obtidas a nível industrial, já que o ácido fosfórico filtrado nas rotas DH apresenta temperaturas médias entre 65 à 80°C, e resfriamento da massa gerada é inviável economicamente. Tem-se o resfriamento para regiões próximas à 50°C nos tanques de cura e nos decantadores, em níveis próximos ao ponto central, mas ainda distante do ponto ótimo encontrado.

O tempo de precipitação (X2) não exerceu influência individual no teor final de ferro, nem apresentou interação com a massa de aditivo utilizada (X3). Verifica-se influência de X2 quando associada à temperatura de reação, indicando que um maior tempo de precipitação junto à maiores temperaturas reacionais gera incrementos nos teores de Fe_2O_3 , comportamento possivelmente explicado por uma maior formação de $Fe_3H_9(PO_4)_6.6H_2O$.

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, conforme apresentados na Figura 4.20. Considerando-se que a resposta é a razão de duas análises químicas distintas, considerou-se os resíduos dentro de margens de erro satisfatórias.

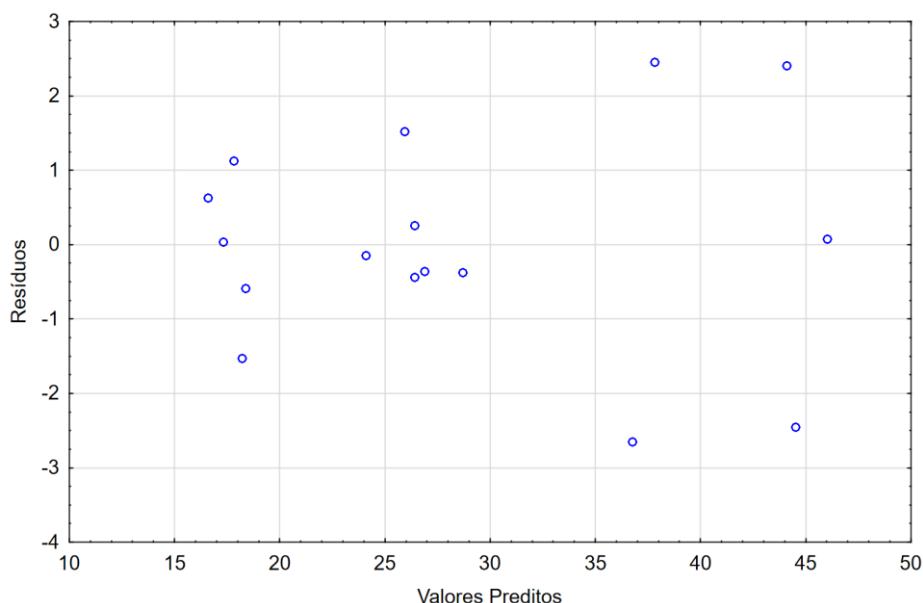


Figura 4.20: PCC 2 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Fe_2O_3

Não foram obtidos dados que indicassem correlação estatística entre as reações com ATMP e as relações P_2O_5/Al_2O_3 e P_2O_5/MgO , de modo que o reagente utilizado apresentou característica seletiva para reação com óxidos de ferro, dentre as correlações examinadas e nas condições experimentais testadas. Salienta-se que as variáveis em níveis fora do intervalo estudado não são viáveis técnica e economicamente.

Conforme descrito no item 3.2.4. do presente trabalho, gerou-se precipitados com as reações executadas, cujos teores são apresentados na Tabela 4.12 e suas respectivas massas apresentadas na Tabela 4.13. A análise conjunta das Tabelas 4.12 e 4.13 demonstra que o ATMP de fato incrementa os teores e a massa de óxidos de ferro precipitada. Verifica-se também que, embora os precipitados apresentem teores de óxidos de alumínio e magnésio, os mesmos representam uma massa muito pequena do que foi globalmente precipitado. Pelo próprio mecanismo reacional dos ácidos fosfônicos orgânicos, sabe-se que ocorrerá precipitação de P_2O_5 sob a forma de fosfonatos de ferro e outros fosfonatos, de tal forma que tal precipitação será proporcional à massa de Fe_2O_3 precipitada. Verifica-se que a elevação da temperatura, variável X1, em média, elevou a geração de sólidos precipitados no sistema, assim como a elevação da massa de reagente adicionado, variável X3.

Tabela 4.12: PCC 2 – Caracterização dos precipitados formados

	Variáveis			Teores				
	X1	X2	X3	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
1	-1	-1	-1	8,74	8,26	18,19	0,17	0,16
2	-1	-1	1	14,52	13,34	3,92	0,32	0,18
3	-1	1	-1	8,21	7,00	8,16	0,17	0,21
4	-1	1	1	13,79	7,75	6,44	0,23	0,21
5	1	-1	-1	8,15	8,18	17,74	0,33	0,19
6	1	-1	1	13,03	8,97	3,47	0,35	0,24
7	1	1	-1	8,33	8,84	15,14	0,32	0,18
8	1	1	1	9,41	8,15	2,39	0,30	0,17
9	-α	0	0	11,7	10,61	5,77	0,27	0,18
10	α	0	0	8,99	12,10	9,64	0,54	0,18
11	0	-α	0	13,01	11,35	8,69	0,42	0,17
12	0	α	0	13,77	12,88	6,25	0,39	0,18
13	0	0	-α	3,47	3,65	28,24	0,26	0,16
14	0	0	α	15,86	9,81	3,95	0,44	0,22
15	0	0	0	7,00	6,42	5,96	0,34	0,17
16	0	0	0	8,43	8,33	6,93	0,38	0,17

Tabela 4.13: PCC 2 – Massas precipitadas

	Variáveis			Massas (g)				
	X1	X2	X3	Sólidos gerados	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
1	-1	-1	-1	7,02	0,58	1,28	0,01	0,01
2	-1	-1	1	21,03	2,81	0,82	0,07	0,07
3	-1	1	-1	9,99	0,70	0,82	0,02	0,02
4	-1	1	1	68,35	5,30	4,40	0,16	0,16
5	1	-1	-1	8,28	0,68	1,47	0,03	0,03
6	1	-1	1	46,84	4,20	1,63	0,16	0,16
7	1	1	-1	8,75	0,77	1,32	0,03	0,03
8	1	1	1	49,50	4,03	1,18	0,15	0,15
9	-α	0	0	26,95	2,86	1,56	0,07	0,07
10	α	0	0	18,48	2,24	1,78	0,10	0,10
11	0	-α	0	19,28	2,19	1,68	0,08	0,08
12	0	α	0	19,09	2,46	1,19	0,07	0,07
13	0	0	-α	7,59	0,28	2,14	0,02	0,02
14	0	0	α	77,44	7,60	3,06	0,34	0,34
15	0	0	0	37,05	2,38	2,21	0,13	0,13
16	0	0	0	28,72	2,39	1,99	0,11	0,11

Na Tabela 4.14 são apresentados os teores da água de lavagem gerada após lavagem do precipitado de cada experimento.

Tabela 4.14: PCC 2 – Água de lavagem

	Variáveis			Teores	
	X1	X2	X3	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	-1	-1	-1	2,04	0,05
2	-1	-1	1	7,41	0,06
3	-1	1	-1	2,44	0,07
4	-1	1	1	7,94	0,09
5	1	-1	-1	2,31	0,05
6	1	-1	1	9,54	0,06
7	1	1	-1	2,67	0,07
8	1	1	1	6,99	0,06
9	- α	0	0	3,68	0,06
10	α	0	0	4,00	0,06
11	0	- α	0	4,76	0,07
12	0	α	0	5,51	0,06
13	0	0	- α	1,31	0,07
14	0	0	α	9,12	0,07
15	0	0	0	5,46	0,06
16	0	0	0	4,82	0,07

A análise dos teores da água de lavagem demonstra que os teores residuais de óxidos de ferro no sistema são inexpressivos e próximos aos limites de quantificação do método analítico. Tal fato, portanto, demonstra que basicamente todos os óxidos de ferro permaneceram junto ao ácido ou nos precipitados gerados.

As análises de P₂O₅ foram executadas de modo a possibilitar o balanço de fosfatos do sistema, assim como para verificar de forma indireta eventuais dificuldades operacionais de filtração dos precipitados gerados. Houve clara elevação do teor de P₂O₅ da água nos experimentos que geraram maior massa de precipitado, já que maiores massas de torta no filtro absorvem maiores massas proporcionais de ácido fosfórico. No entanto, mesmo nos experimentos em que houve elevação nos teores de P₂O₅ residuais na água de lavagem, tais teores não excederam o teor típico das correntes de ácido fosfórico de reciclo das unidades industriais, fato que demonstra que os experimentos não alterariam os teores típicos das correntes do filtro. Gerou-se maiores massas precipitadas do que quando comparado ao uso do

DTPMP, porém também houve considerável incremento na massa de Fe_2O_3 removida do ácido fosfórico.

Os experimentos com maior geração de sólidos precipitáveis geraram baixas taxas de filtração, o que seria impraticável em processos industriais. Dessa forma, as considerações para mitigação dos efeitos negativos à taxa de filtração com uso de DTPMP também se fazem válidas para uso do ATMP.

4.2.3 – PCC 3 – Mistura de Poliacrilatos e Ácidos Fosfônicos

O PCC 3 foi realizado com a utilização de uma mistura proprietária quelante, produzida à base de ácidos fosfônicos diversos e polímeros com base de poliacrilatos. Na Tabela 4.15 são apresentadas as análises químicas do ácido fosfórico para todos os pontos do PCC 3, onde as análises são apresentadas tais quais, com variações devido à perda de umidade. Na Tabela 4.16 são apresentados os dados de regressão para a resposta $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ no ácido fosfórico, onde os coeficientes de determinação (R^2) das análises demonstram que os resultados obtidos foram adequadamente representados pelos modelos matemáticos criados.

Tabela 4.15: PCC 3 - Resultados analíticos ácido fosfórico

Variáveis				Respostas						
	X1	X2	X3	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	$\text{P}_2\text{O}_5 /$ Fe_2O_3	Al_2O_3 (%)	$\text{P}_2\text{O}_5 /$ Al_2O_3	MgO (%)	$\text{P}_2\text{O}_5 /$ MgO
Br	-	-	-	23,86	1,46	16,34	0,24	99,41	0,35	68,17
1	-1	-1	-1	24,22	1,39	17,42	0,26	93,15	0,32	77,59
2	-1	-1	1	23,70	1,31	18,09	0,25	94,80	0,31	80,10
3	-1	1	-1	24,25	1,44	16,84	0,26	93,27	0,33	75,24
4	-1	1	1	23,66	1,32	17,92	0,24	98,58	0,32	77,59
5	1	-1	-1	30,85	1,76	17,53	0,32	96,41	0,38	65,34
6	1	-1	1	31,15	1,75	17,80	0,32	97,34	0,37	67,11
7	1	1	-1	31,56	1,77	17,83	0,33	95,64	0,37	67,11
8	1	1	1	27,39	1,50	18,26	0,28	97,82	0,34	73,03
9	$-\alpha$	0	0	23,67	1,37	17,28	0,25	94,68	0,32	77,59
10	α	0	0	30,56	1,77	17,27	0,32	95,50	0,37	67,11
11	0	$-\alpha$	0	25,15	1,41	17,84	0,32	78,59	0,35	70,94
12	0	α	0	24,11	1,36	17,73	0,33	73,06	0,35	70,94
13	0	0	$-\alpha$	26,16	1,50	17,44	0,31	84,39	0,35	70,94
14	0	0	α	25,23	1,37	18,42	0,32	78,84	0,32	77,59
15	0	0	0	25,67	1,47	17,46	0,34	75,50	0,34	73,03
16	0	0	0	25,05	1,42	17,64	0,33	75,91	0,33	75,24

Onde X1: Temperatura de reação; X2: Tempo de precipitação; X3: Massa percentual de reagente adicionado

Tabela 4.16: PCC 3 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Fe_2O_3

	Regressão tal qual		Após ajuste	
	$R^2 = 0,9607$		$R^2 = 0,9601$	
	B	Valor-p	B	Valor-p
Intersecção	17,5678	0,0000	17,5678	0,0000
X1	0,1005	0,0359	0,1005	0,0235
X1 ²	-0,1847	0,0137	-0,1847	0,0077
X2	-0,0116	0,7658	-	-
X2 ²	0,1231	0,0613	0,1231	0,0434
X3	0,3281	0,0001	0,3280	0,0000
X3 ²	0,2106	0,0077	0,2106	0,0040
X1*X2	0,1888	0,0054	0,1888	0,0026
X1*X3	-0,1313	0,0254	-0,1313	0,0157
X2*X3	0,0713	0,1595	0,0713	0,1291

Com posse foi possível a criação das superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do sistema para a relação P_2O_5/Fe_2O_3 , conforme apresentado nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23.

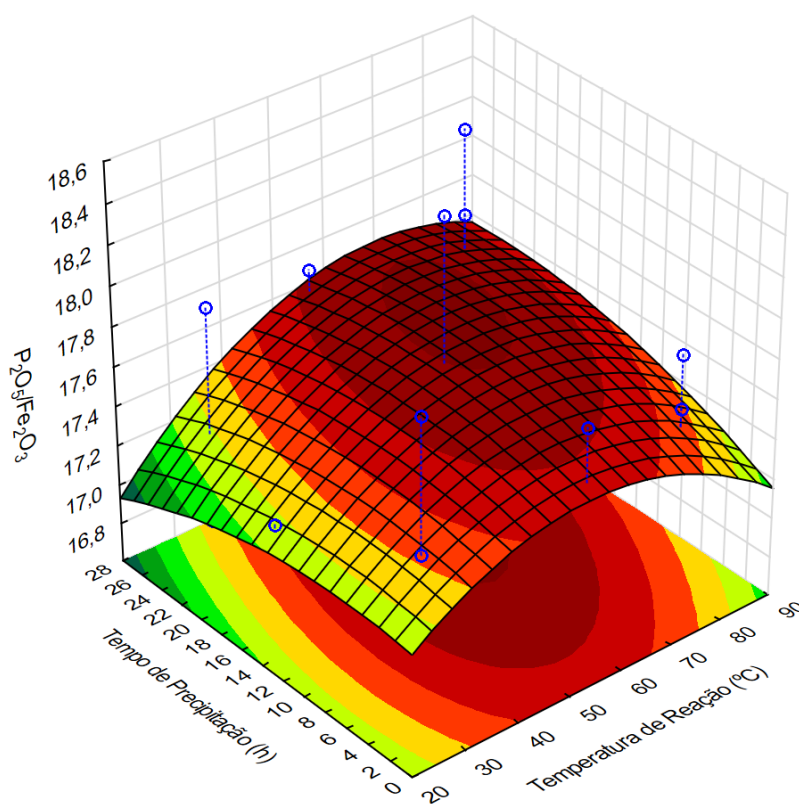


Figura 4.21: PCC 3 – Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função do tempo de precipitação e temperatura de reação

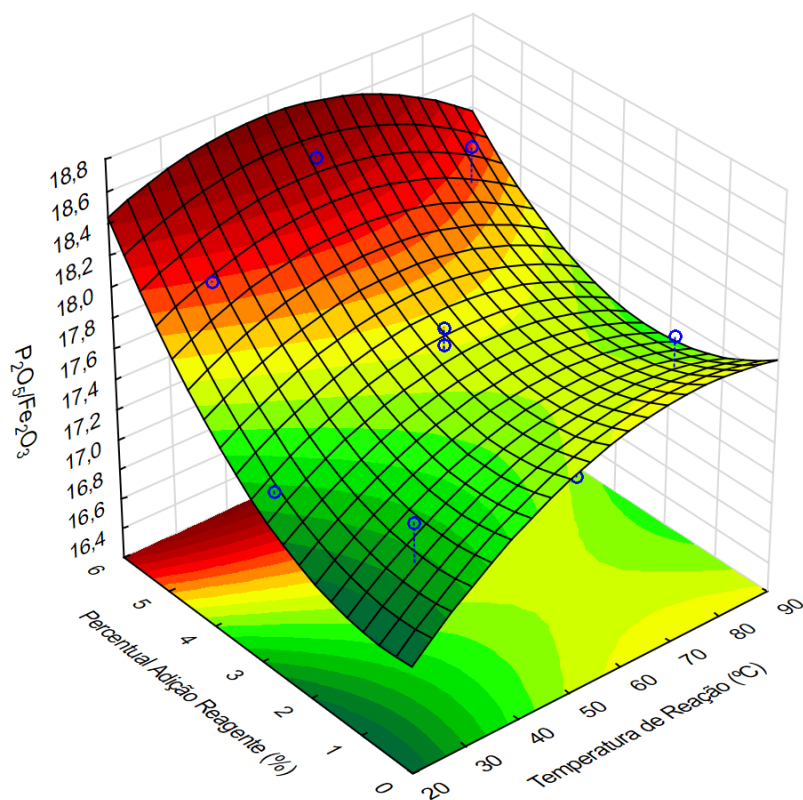


Figura 4.22: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação

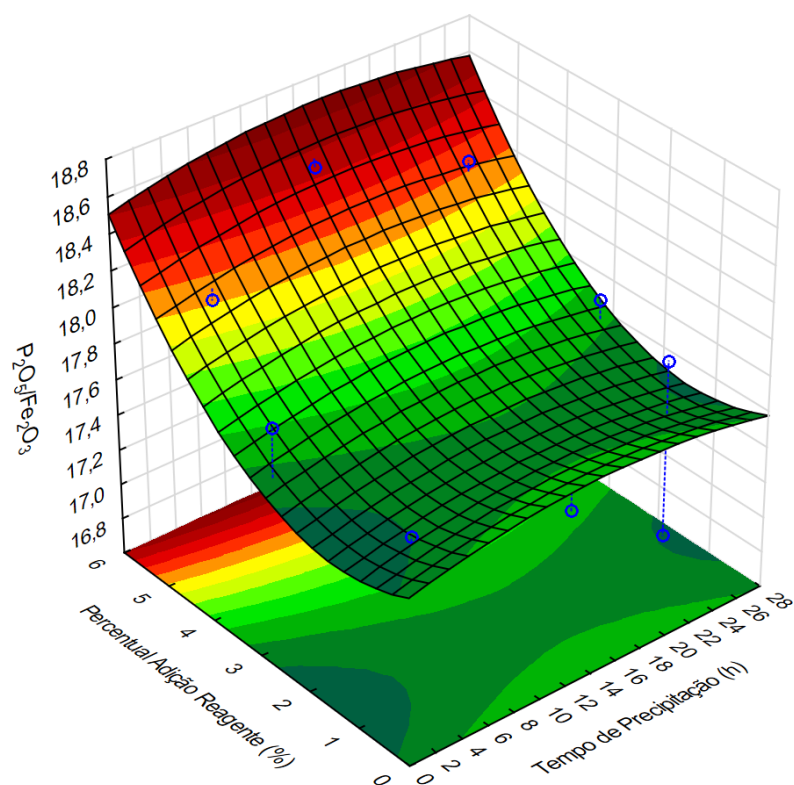


Figura 4.23: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação

Verificou-se que todas as variáveis em estudo exerceram influência na redução dos teores de óxidos de ferro em ácido fosfórico, embora com pequeno impacto no valor global da variável. Tal característica é resultante da mistura de ácidos fosfônicos e dispersantes utilizados, que combinam seus efeitos visando efeito quelante. No entanto, como cada composto está em pequena concentração no produto utilizado, seus efeitos são reduzidos quando o objetivo é reduzir apenas um contaminante presente no ácido. Dessa forma, o composto utilizado no PCC3 não apresentou viabilidade como agente sequestrante de óxidos de ferro.

Aumentos na variável X1 geraram incrementos na eficiência da remoção de óxidos de ferro até temperaturas próximas ao ponto central dos experimentos, e posterior redução da mesma em temperaturas acima do ponto central. Tal comportamento se dá pela presença de poliacrilatos na formulação, já que tais compostos usualmente não suportam temperaturas elevadas. Incrementos na variável X2 geraram pequenos aumentos na remoção de óxidos de ferro no meio, sendo a variável que menos influenciou no sistema. A variável X3, tais quais nos demais experimentos, gerou incrementos na remoção de óxidos de ferro quando é aumentada.

Todos os pontos experimentais obtidos foram considerados na criação dos ajustes, 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, conforme apresentados na Figura 4.24.

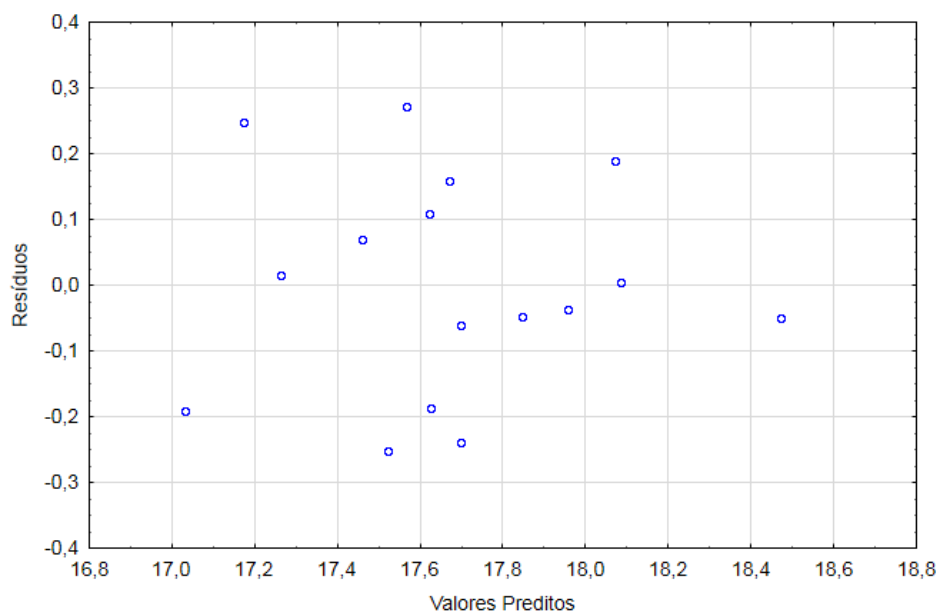


Figura 4.24: PCC 3 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Fe_2O_3

A Tabela 4.17 apresenta os dados de regressão para a resposta P_2O_5/Al_2O_3 .

Tabela 4.17: PCC 3 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Al_2O_3

	Regressão tal qual		Após ajuste	
	$R^2= 0,9485$		$R^2= 0,9369$	
	B	Valor-p	B	Valor-p
Intersecção	73,7461	0,0000	73,7461	0,0000
X1	0,7475	0,4839	-	-
X1²	13,7622	0,0001	13,7622	0,0000
X2	-0,3103	0,7673	-	-
X2²	2,1349	0,1883	2,1349	0,0821
X3	0,2605	0,8035	-	-
X3²	5,6296	0,0079	5,6296	0,0003
X1*X2	-0,5239	0,6756	-	-
X1*X3	-0,4797	0,7012	-	-
X2*X3	0,6144	0,6245	-	-

Com posse do ajuste apresentado na Equação (4.1), em conjunção com os dados gerados apresentados na Tabela 4.17, é possível a criação das superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do sistema para a relação P_2O_5/Al_2O_3 , conforme apresentado nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27.

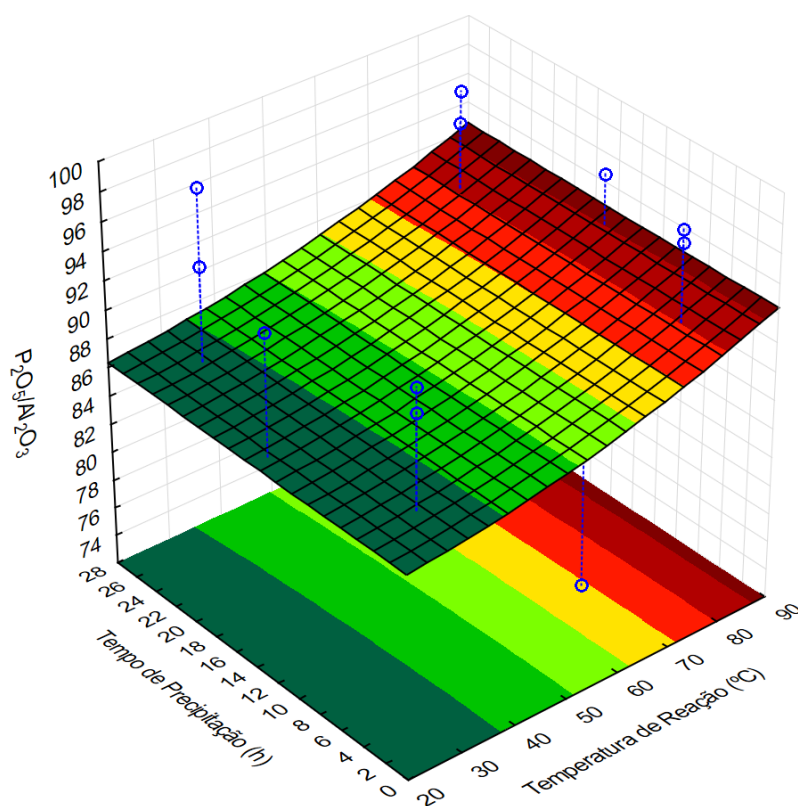


Figura 4.25: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função do tempo de precipitação e temperatura de reação

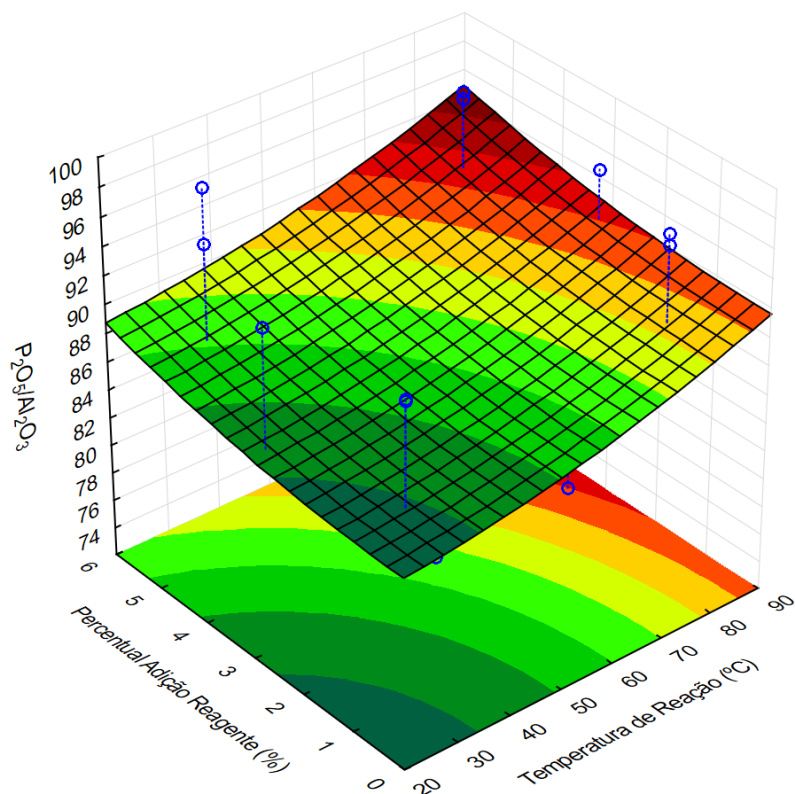


Figura 4.26: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação

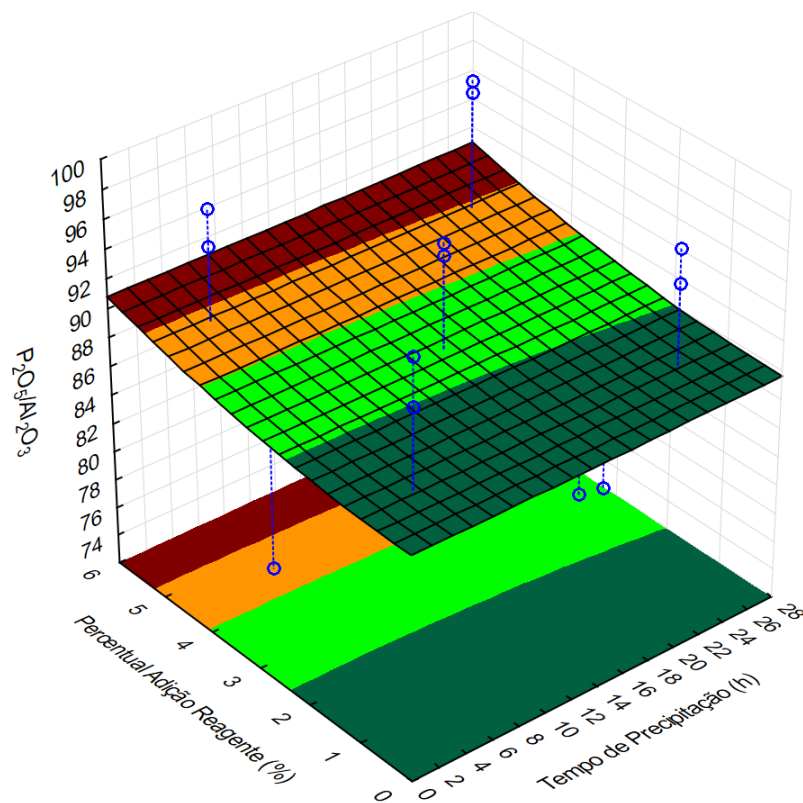


Figura 4.27: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Al_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação

Verificou-se que todas as variáveis em estudo se mostraram significativas em seus termos quadráticos. Não foram verificados efeitos lineares significativos, nem interações entre as mesmas. Todos os termos significativos incrementaram a capacidade de remoção de óxidos de alumínio do ácido fosfórico. No entanto, tal incremento é baixo quando se considera o custo do reagente para uma aplicação industrial, e testes em ácidos fosfóricos com maiores teores de alumínio se fazem necessários para se validar uma rota potencial industrial.

Todos os pontos experimentais obtidos foram considerados na criação dos ajustes, já que a correlação dos resíduos em relação aos valores preditos demonstrou que os pontos estão aleatoriamente distribuídos, conforme apresentados na Figura 4.28. Embora os dados apresentaram elevado coeficiente de determinação (R^2), os resíduos encontrados foram relativamente elevados, porém dentro de margens de erro satisfatórias quando se considera o valor obtido nas análises de alumínio em comparação com o erro analítico do método. As respostas foram definidas por razões entre duas análises químicas, de modo que pequenos desvios analíticos geram elevação nos resíduos.

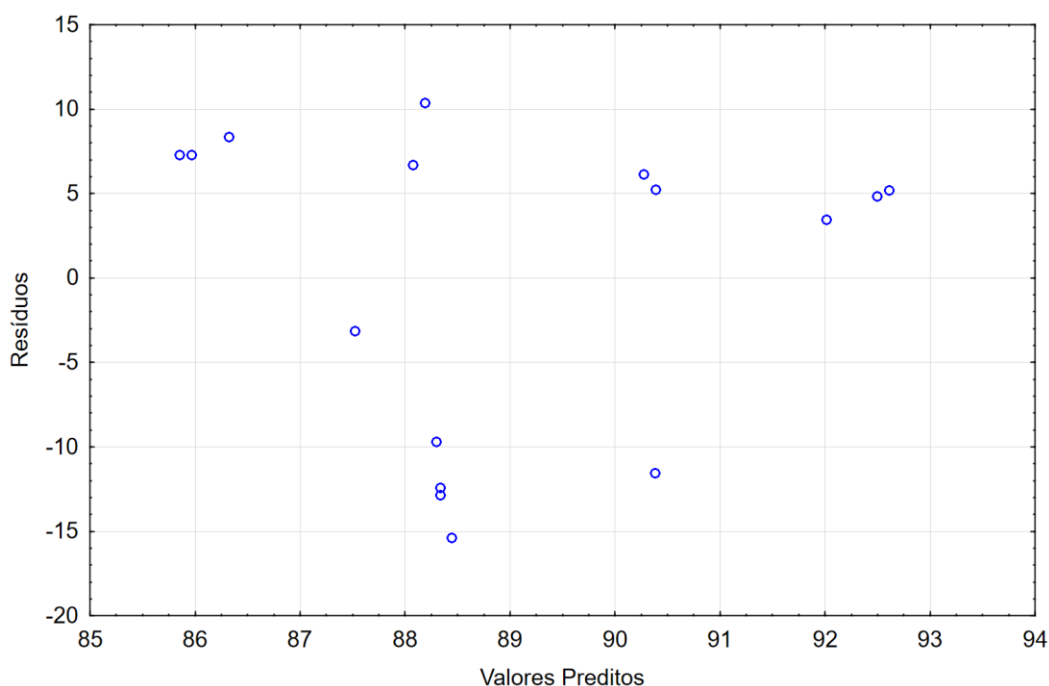


Figura 4.28: PCC 3 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Al_2O_3

A Tabela 4.18 apresenta os dados de regressão para a resposta P_2O_5/MgO , que, em posse do modelo apresentado na Equação 4.1, é possível a criação das superfícies de resposta que mapeiam o comportamento do sistema, apresentadas nas Figuras 4.29, 4.30 e 4.31.

Tabela 4.18: PCC 3 - Análises estatísticas e construção dos modelos quadráticos - P_2O_5/MgO

	Regressão tal qual		Após ajuste	
	$R^2 = 0,9646$		$R^2 = 0,9399$	
	B	Valor-p	B	Valor-p
Intersecção	73,4558	0,0000	73,7632	0,0000
X1	-4,5463	0,0000	-4,5463	0,0000
X1²	-0,3612	0,5608	-	-
X2	0,2504	0,5627	-	-
X2²	-1,2111	0,0846	-1,2111	0,0551
X3	1,8652	0,0038	1,8652	0,0006
X3²	0,7960	0,2238	-	-
X1*X2	1,5677	0,0180	1,5677	0,0065
X1*X3	0,3541	0,4938	-	-
X2*X3	0,5005	0,3430	-	-

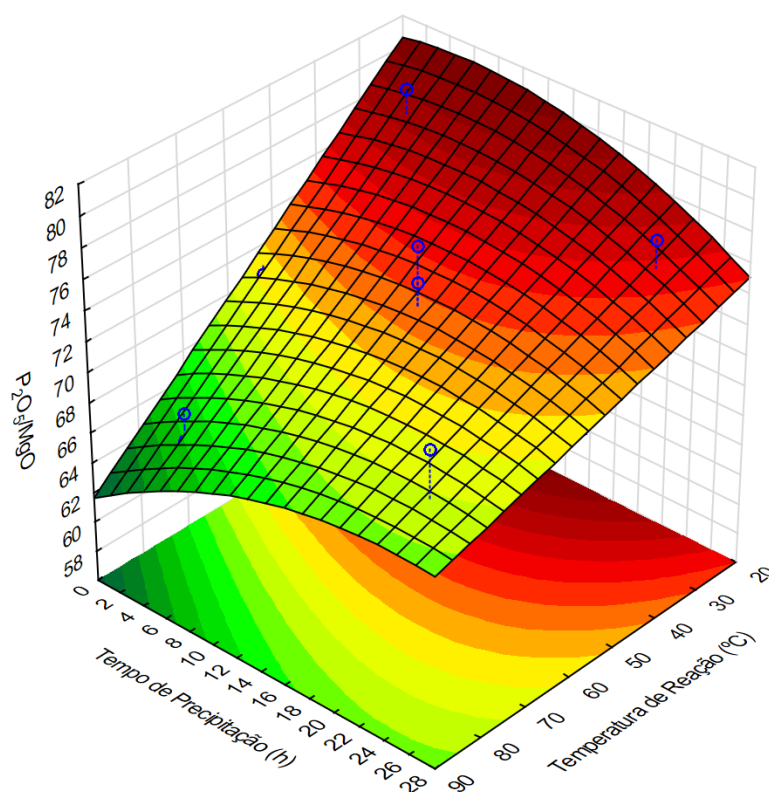


Figura 4.29: PCC 3 - Resposta P_2O_5/MgO em função do tempo de precipitação e temperatura de reação

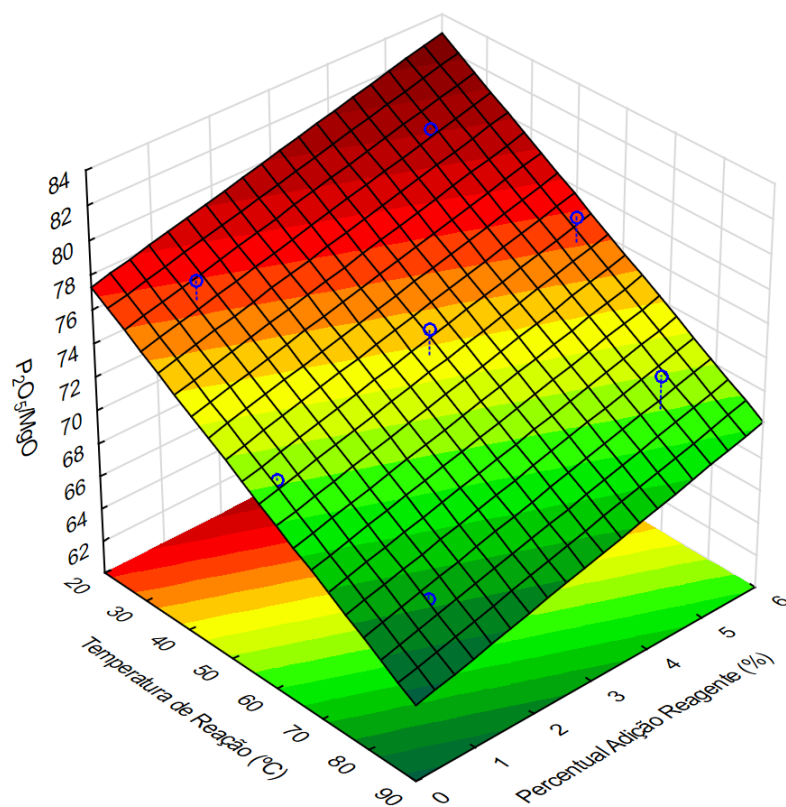


Figura 4.30: PCC 3 - Resposta P_2O_5/MgO em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação

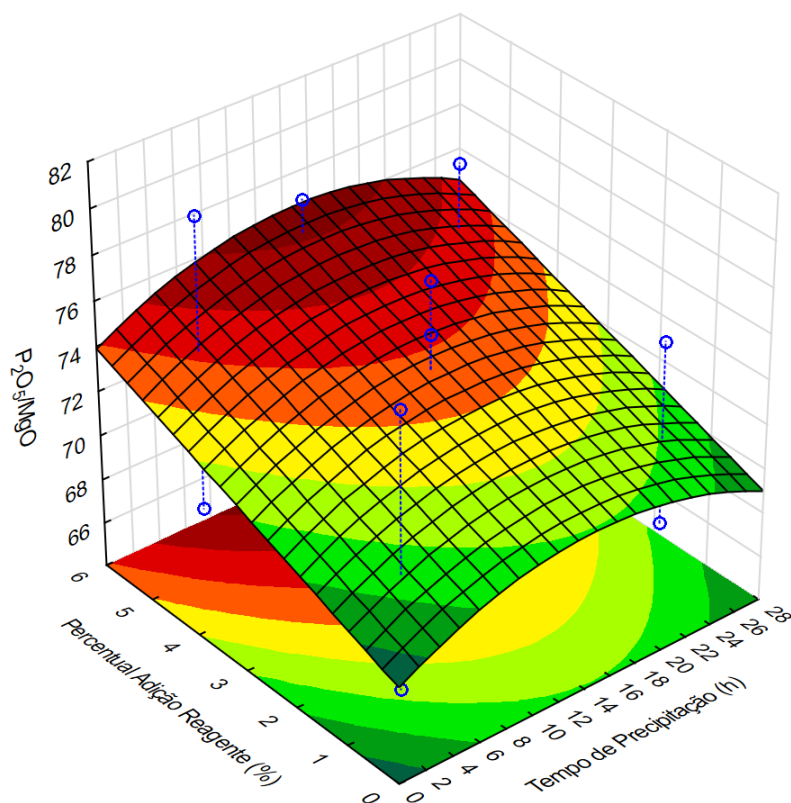


Figura 4.31: PCC 3 - Resposta P_2O_5/MgO em função da massa percentual de reagente adicionado e tempo de precipitação

Verificou-se que todas as variáveis em estudo alteraram precipitação de óxidos de magnésio, e que a temperatura de reação (X1) foi a mais significativa nesse quesito. Reduções de temperatura de reação impactaram positivamente na relação P_2O_5/MgO , possivelmente através da precipitação gerada pela redução da temperatura. Tem-se que a condição normal de temperatura de processo do ácido fosfórico na rota DH não beneficiaria tal precipitação, e rotas de resfriamento para o ácido nessa etapa do processo não são viáveis. Da mesma forma, o incremento do tempo de precipitação (X2) reduziu a precipitação dos óxidos de magnésio, efeito ocasionado pela ressolubilização da fração previamente precipitada. Finalmente, assim como em todos os experimentos prévios, o incremento da dosagem de reagente (X3) incrementou a remoção de óxidos de magnésio. No entanto, a redução dos teores foi baixa quando se considera o custo do reagente para uma aplicação industrial, e testes em ácidos fosfóricos com maiores teores de magnésio se fazem necessários para se validar uma rota potencial.

Todos os pontos experimentais obtidos foram considerados nos ajustes devido ao elevado coeficiente de determinação (R^2) dos experimentos. Em adição, a correlação dos resíduos em relação aos valores preditos demonstrou que os pontos estão aleatoriamente distribuídos, conforme apresentados na Figura 4.32. Devido aos baixos teores de óxidos de magnésio encontrados, e considerando-se o erro analítico dos métodos experimentais, classifica-se que os resíduos encontrados estão dentro de margens de erro satisfatórias

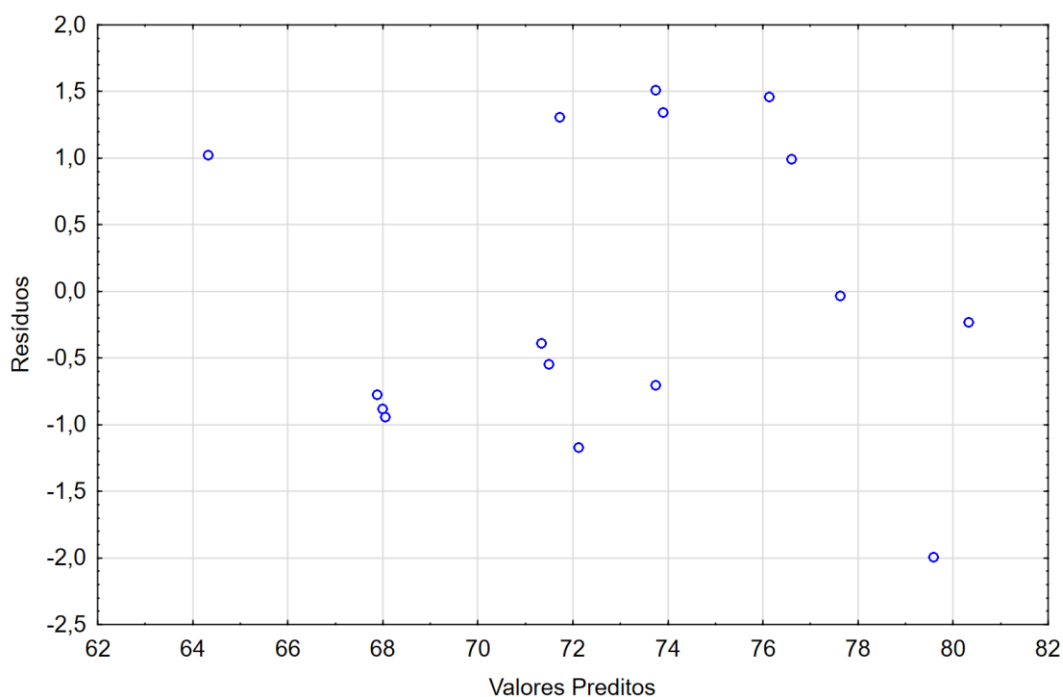


Figura 4.32: PCC 3 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/MgO

Conforme descrito no item 3.2.4. do presente trabalho, gerou-se precipitados com as reações executadas, cujos teores são apresentados na Tabela 4.19 e suas respectivas massas apresentadas na Tabela 4.20. A análise conjunta das Tabelas demonstra que o reagente utilizado de fato incrementa os teores e as massas de óxidos de ferro, alumínio e magnésio precipitadas. Verificou-se que a elevação da temperatura, variável X1, em média, elevou a geração de sólidos precipitados no sistema, assim como a elevação da massa de reagente adicionado, variável X3. A variável X2, o tempo de precipitação, reduziu as massas geradas de precipitados, indicando que ocorreu ressolubilização dos precipitados gerados pelo ataque. No entanto, as massas totais precipitadas são muito baixas para que o reagente tenha ação efetiva na redução dos contaminantes presentes no ácido, sobretudo nesse estágio do processo. Pela característica e composição do reagente, o mesmo pode ser efetivo como inibidor de incrustações em sistemas de concentração, já que ocorreu a precipitação de todos os óxidos em estudo. Porém, devido à presença de dispersantes na formulação, tem-se a hipótese de que tais precipitados não irão se depositar em equipamentos em taxa tão acentuada quanto a usual. A Tabela 4.21 apresenta os teores da água de lavagem gerada após lavagem do precipitado de cada experimento, conforme descrito no item 3.2.4.

Tabela 4.19: PCC 3 – Caracterização dos precipitados formados

	Variáveis			Teores				
	X1	X2	X3	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
1	-1	-1	-1	3,29	2,04	28,32	0,02	0,14
2	-1	-1	1	10,93	4,48	11,63	0,11	0,17
3	-1	1	-1	2,6	1,9	30,01	0,03	0,01
4	-1	1	1	8,2	4,59	13,57	0,03	0,3
5	1	-1	-1	1,32	0,73	29,44	0,02	0,14
6	1	-1	1	3,98	2,31	15,42	0,07	0,14
7	1	1	-1	1,36	4,09	29,42	0,03	0,02
8	1	1	1	5,11	3,66	15,81	0,03	0,3
9	- α	0	0	4,19	2,01	19,68	0,03	0,04
10	α	0	0	2,22	0	24,52	0,03	0,09
11	0	- α	0	6,91	4,48	20,22	0,03	0,15
12	0	α	0	4,69	2,9	23,35	0,05	0,15
13	0	0	- α	1,21	0,85	31,66	0,03	0
14	0	0	α	7,75	4,15	14,01	0,03	0,35
15	0	0	0	4,99	3,69	21,21	0,03	0,15
16	0	0	0	5,67	4,11	21,38	0,03	0,11

Tabela 4.20: PCC 3 – Massas precipitadas

Variáveis				Massas (g)				
	X1	X2	X3	Sólidos gerados	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
1	-1	-1	-1	4,21	0,09	1,19	0,00	0,01
2	-1	-1	1	13,24	0,59	1,54	0,01	0,02
3	-1	1	-1	4,8	0,09	1,44	0,00	0,00
4	-1	1	1	12,5	0,57	1,70	0,00	0,04
5	1	-1	-1	4,65	0,03	1,37	0,00	0,01
6	1	-1	1	10,81	0,25	1,67	0,01	0,02
7	1	1	-1	6,22	0,25	1,83	0,00	0,00
8	1	1	1	9,91	0,36	1,57	0,00	0,03
9	-α	0	0	11,66	0,23	2,29	0,00	0,00
10	α	0	0	11,01	0,00	2,70	0,00	0,01
11	0	-α	0	6,14	0,28	1,24	0,00	0,01
12	0	α	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
13	0	0	-α	5,11	0,04	1,62	0,00	0,00
14	0	0	α	13,23	0,55	1,85	0,00	0,05
15	0	0	0	7,65	0,28	1,62	0,00	0,01
16	0	0	0	7,03	0,29	1,50	0,00	0,01

Tabela 4.21: PCC 3 – Água de lavagem

Variáveis				Teores	
	X1	X2	X3	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	-1	-1	-1	1,00	0,06
2	-1	-1	1	2,84	0,11
3	-1	1	-1	1,11	0,09
4	-1	1	1	3,41	0,07
5	1	-1	-1	1,45	0,1
6	1	-1	1	0,39	0,09
7	1	1	-1	1,27	0,08
8	1	1	1	2,65	0,08
9	-α	0	0	2,01	0,06
10	α	0	0	2,06	0,07
11	0	-α	0	2,12	0,05
12	0	α	0	1,87	0,07
13	0	0	-α	0,99	0,09
14	0	0	α	3,82	0,08
15	0	0	0	2,00	0,06
16	0	0	0	2,07	0,08

A análise dos teores da água de lavagem demonstra que os teores residuais de óxidos de ferro no sistema são inexpressivos e próximos aos limites de quantificação do método analítico. Tal fato, portanto, demonstra que basicamente todos os óxidos de ferro permaneceram junto ao ácido ou nos precipitados gerados. As análises de P_2O_5 demonstram que não ocorreram dificuldades da filtração em nenhum dos experimentos, devido sobretudo à baixa massa gerada de precipitados.

4.2.4 – PCC 4 – ATMP à 27%

O PCC denominado 4 foi realizado com o ATMP, ácido aminotrimetileno fosfônico, com concentração de 27%, fornecido por um segundo fornecedor consultado. O mesmo apresenta como principais diferenças em relação ao reagente utilizado no PCC2 o seu teor e sua capacidade como quelante, além de ser obtido através da utilização de outra rota de processo. Tais diferenças impactam consideravelmente no custo do mesmo, justificando-se o estudo de sua capacidade de purificação de ácido fosfórico. A Tabela 4.22 apresenta as análises químicas do ácido fosfórico para todos os pontos experimentais do PCC 4.

Tabela 4.22: PCC 4 - Resultados analíticos ácido fosfórico

Variáveis				Respostas						
	X1	X2	X3	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	$P_2O_5 /$ Fe_2O_3	Al_2O_3 (%)	$P_2O_5 /$ Al_2O_3	MgO (%)	$P_2O_5 /$ MgO
Br	-	-	-	23,86	1,46	16,34	0,24	99,41	0,35	68,17
1	-1	-1	-1	24,05	1,39	17,30	0,29	82,93	0,39	63,67
2	-1	-1	1	23,18	0,75	30,91	0,28	82,79	0,29	85,62
3	-1	1	-1	24,32	1,34	18,15	0,30	81,07	0,28	88,68
4	-1	1	1	23,24	0,77	30,18	0,29	80,14	0,27	91,96
5	1	-1	-1	28,60	1,60	17,88	0,31	92,26	0,27	91,96
6	1	-1	1	26,23	0,95	27,61	0,29	90,45	0,28	88,68
7	1	1	-1	28,40	1,67	17,01	0,34	83,53	0,30	82,77
8	1	1	1	28,34	1,00	28,34	0,33	85,88	0,31	80,10
9	$-\alpha$	0	0	23,40	0,98	23,88	0,29	80,69	0,26	95,50
10	α	0	0	35,28	1,56	22,62	0,35	100,80	0,33	75,24
11	0	$-\alpha$	0	24,74	1,06	23,34	0,30	82,47	0,29	85,62
12	0	α	0	24,04	1,07	22,47	0,28	85,86	0,27	91,96
13	0	0	$-\alpha$	25,75	1,47	17,52	0,32	80,47	0,25	99,32
14	0	0	α	24,63	0,81	30,41	0,30	82,10	0,25	99,32
15	0	0	0	24,03	1,22	19,70	0,31	77,52	0,23	107,96
16	0	0	0	25,06	1,09	22,99	0,31	80,84	0,25	99,32

Onde X1: Temperatura de reação; X2: Tempo de precipitação; X3: Massa percentual de reagente adicionado

A Tabela 4.23 apresenta os dados de regressão para a resposta P_2O_5/Fe_2O_3 no o ácido fosfórico. Os dados gerados apresentados possibilitam a criação da superfície de resposta que mapeia o comportamento do sistema, conforme apresentado na Figura 4.33.

Tabela 4.23: PCC 4 - Análises estatísticas e construção dos ajustes quadráticos - P_2O_5/Fe_2O_3

	Regressão tal qual		Após ajuste	
	$R^2 = 0,9704$		$R^2 = 0,9590$	
	B	Valor-p	B	Valor-p
Intersecção	21,9892	0,0000	22,5058	0,0000
X1	-0,6482	0,1620	-0,6481	0,0795
X1²	0,4688	0,4525	-	-
X2	-0,1008	0,8125	-	-
X2²	0,2617	0,6695	-	-
X3	5,5949	0,0000	5,5949	0,0000
X3²	0,9007	0,1737	0,9007	0,0883
X1*X2	-0,0327	0,9482	-	-
X1*X3	-0,5709	0,2823	-	-
X2*X3	0,0033	0,9947	-	-

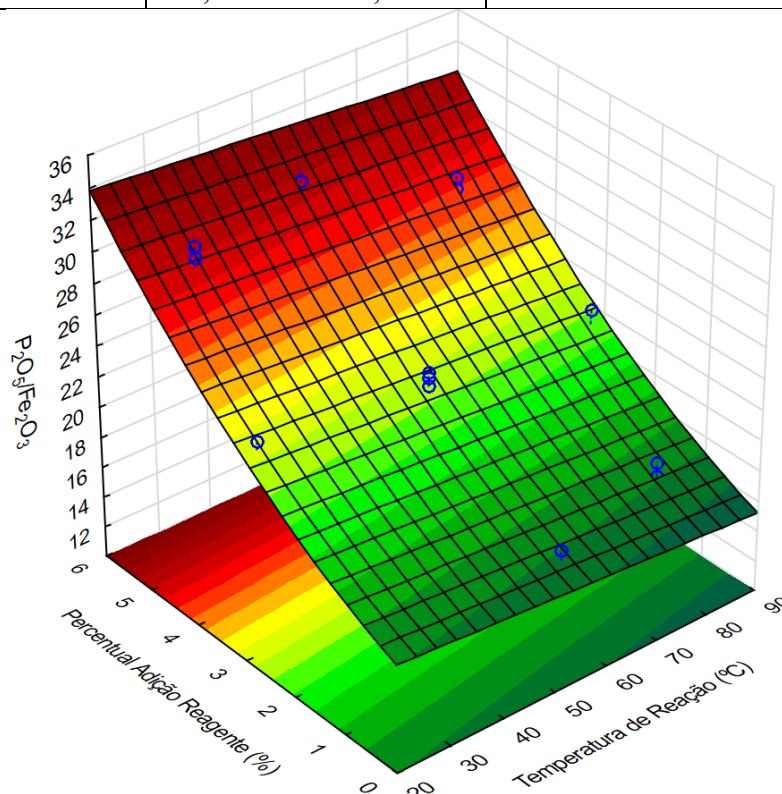


Figura 4.33: PCC 3 - Resposta P_2O_5/Fe_2O_3 em função da massa percentual de reagente adicionado e temperatura de reação

Verificou-se que a massa de ATMP adicionada (X3) foi a variável que exerceu maior influência da redução dos teores de óxidos de ferro, o que reflete no incremento da relação

P_2O_5/Fe_2O_3 . A adição de mais reagente, portanto, necessariamente incrementa a massa removida de óxidos de ferro, tal qual verificado nos demais experimentos. O incremento da temperatura de reação incrementou os teores de óxidos de ferro no ácido fosfórico, denotando que o incremento da mesma alterou os fosfatos de ferro para formas menos reativas em ATMP, tal qual verificado no PCC2. O tempo de precipitação (X2) não exerceu influência nos teores finais de ferro, e não foram observadas interações significativas das variáveis em estudo. Conforme esperado, o ATMP utilizado apresentou menor eficiência na remoção de óxidos de ferro em ácido fosfórico, quando comparado com o utilizado no PCC2. 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, conforme apresentados na Figura 4.28.

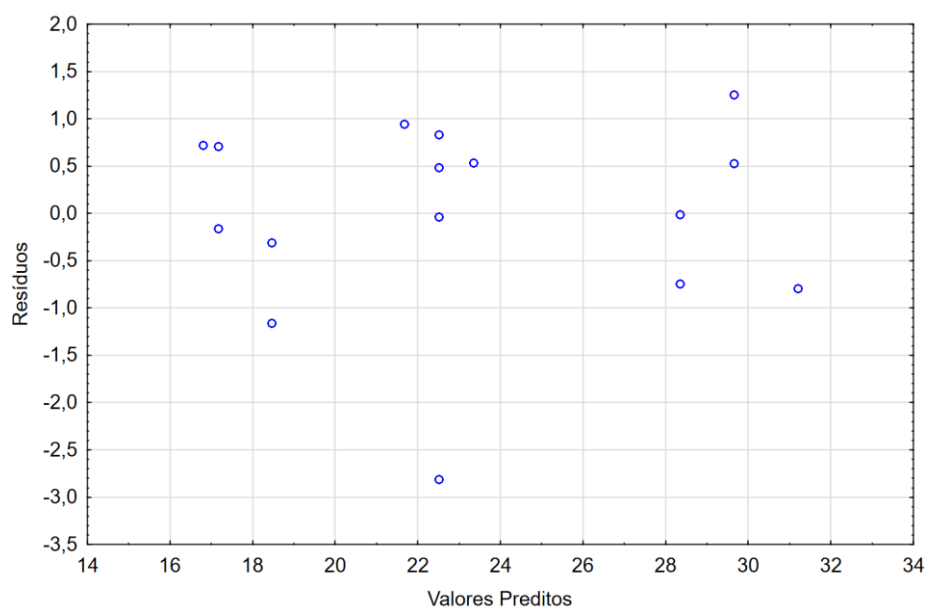


Figura 4.34: PCC 4 - Distribuição de resíduos em relação aos valores preditos, P_2O_5/Fe_2O_3

Não foram obtidos dados que indicassem correlação estatística entre as reações com ATMP e as relações P_2O_5/Al_2O_3 e P_2O_5/MgO , indicando que o reagente utilizado apresentou característica seletiva para reação com óxidos de ferro, dentre as correlações examinadas, tal qual verificado no PCC2.

Conforme descrito no item 3.2.4. do presente trabalho, gerou-se precipitados com as reações executadas, cujos teores são apresentados na Tabela 4.24 e suas massas geradas na Tabela 4.25.

Tabela 4.24: PCC 4 – Caracterização dos precipitados formados

Variáveis				Teores			
	X1	X2	X3	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
1	-1	-1	-1	15,6	10,57	0,21	0,32
2	-1	-1	1	12,45	10,6	0,12	0,26
3	-1	1	-1	15,99	10,85	0,38	0,14
4	-1	1	1	11,64	9,42	0,09	0,13
5	1	-1	-1	18,61	11,77	0,68	0,19
6	1	-1	1	17,11	11,35	0,31	0,17
7	1	1	-1	18,28	2,97	0,26	0,14
8	1	1	1	16,12	11,98	0,35	0,14
9	- α	0	0	22,51	12,54	0,21	0,2
10	α	0	0	14,96	10,97	0,37	0,13
11	0	- α	0	17,53	10,89	0,48	0,17
12	0	α	0	20,94	14,17	0,27	0,14
13	0	0	- α	6,18	7,26	0,32	0,2
14	0	0	α	11,73	11,45	0,15	0,2
15	0	0	0	15,93	13,78	0,18	0,2
16	0	0	0	15,89	13,41	0,17	0,2

Tabela 4.25: PCC 4 – Massas precipitadas

Variáveis				Massas (g)			
	X1	X2	X3	Sólidos gerados	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
1	-1	-1	-1	3,20	0,34	0,01	0,01
2	-1	-1	1	30,73	3,26	0,04	0,08
3	-1	1	-1	1,99	0,22	0,01	0,00
4	-1	1	1	27,24	2,57	0,02	0,04
5	1	-1	-1	2,74	0,32	0,02	0,01
6	1	-1	1	22,87	2,60	0,07	0,04
7	1	1	-1	9,63	0,29	0,03	0,01
8	1	1	1	16,34	1,96	0,06	0,02
9	- α	0	0	21,05	2,64	0,04	0,04
10	α	0	0	8,10	0,89	0,03	0,01
11	0	- α	0	4,78	0,52	0,02	0,01
12	0	α	0	10,57	1,50	0,03	0,01
13	0	0	- α	1,34	0,10	0,00	0,00
14	0	0	α	26,87	3,08	0,04	0,05
15	0	0	0	10,15	1,40	0,02	0,02
16	0	0	0	10,03	1,35	0,02	0,02

A análise conjunta das Tabelas 4.24 e 4.25 demonstra que o ATMP de fato incrementa os teores e a massa de óxidos de ferro precipitada. Verificou-se também que, embora os precipitados apresentem teores de óxidos de alumínio e magnésio, os mesmos representam uma massa muito pequena do que foi globalmente precipitado. Pelo mecanismo reacional dos ácidos fosfônicos orgânicos, sabe-se que ocorrerá precipitação de P_2O_5 sob a forma de fosfonatos de ferro e outros fosfonatos, de modo proporcional à massa de Fe_2O_3 precipitada. A elevação da temperatura, variável X1, em média, elevou a geração de sólidos precipitados no sistema, assim como a elevação da massa de reagente adicionado, variável X3.

A Tabela 4.26 apresenta os teores da água de lavagem gerada na lavagem do precipitado gerado à cada experimento.

Tabela 4.26: PCC 4 – Água de lavagem

Variáveis				Teores	
	X1	X2	X3	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)
1	-1	-1	-1	1,49	0,04
2	-1	-1	1	7,37	0,06
3	-1	1	-1	0,44	0,04
4	-1	1	1	8,43	0,1
5	1	-1	-1	1,88	0,04
6	1	-1	1	6,27	0,07
7	1	1	-1	3,36	0,06
8	1	1	1	7,36	0,08
9	$-\alpha$	0	0	7,01	0,08
10	α	0	0	3,94	0,05
11	0	$-\alpha$	0	5,05	0,06
12	0	α	0	4,57	0,07
13	0	0	$-\alpha$	1,58	0,02
14	0	0	α	8,66	0,08
15	0	0	0	5,91	0,06
16	0	0	0	6,44	0,07

A análise dos teores da água de lavagem demonstra que os teores residuais de óxidos de ferro no sistema são inexpressivos e próximos aos limites de quantificação do método analítico. Tal fato, portanto, demonstra que basicamente todos os óxidos de ferro permaneceram junto ao ácido ou nos precipitados gerados. Os experimentos com maior geração de sólidos precipitáveis geraram taxas de filtração muito baixas, tais quais o que seria impraticável em processos industriais, tais quais obtidas nos planejamentos anteriores.

4.2.5 – Considerações Finais

Dos planejamentos experimentais realizados, verificou-se que os ATMP testados apresentaram maior desempenho no quesito remoção de ferro, conforme apresentado na Tabela 4.27, mesmo que não se tenha observado de forma estatisticamente significativa a redução dos outros óxidos no ácido fosfórico.

Tabela 4.27: Comparativo entre os tratamentos

Experimento	Relação P_2O_5/Fe_2O_3			
	PCC1	PCC2	PCC3	PCC4
1	17,74	16,69	17,42	17,30
2	23,48	42,05	18,09	30,91
3	18,04	18,94	16,84	18,15
4	25,01	46,51	17,92	30,18
5	18,65	17,79	17,53	17,88
6	22,91	40,28	17,80	27,61
7	17,89	17,34	17,83	17,01
8	24,30	34,11	18,26	28,34
9	20,31	28,33	17,28	23,88
10	21,33	23,94	17,27	22,62
11	20,05	26,51	17,84	23,34
12	19,88	27,44	17,73	22,47
13	17,63	17,22	17,44	17,52
14	26,04	46,11	18,42	30,41
15	20,57	26,65	17,46	19,70
16	20,80	25,96	17,64	22,99

Na Tabela 4.28 são apresentados os principais itens relacionados aos dois tratamentos que utilizaram ATMP, o PCC2 e o PCC4, comparando seus desempenhos na remoção de ferro do ácido fosfórico. Visando possibilitar comparação efetiva entre os planejamentos, definiu-se o índice de desempenho relativo como a razão percentual entre a relação P_2O_5/Fe_2O_3 dos PCC2 e PCC4. Na Tabela, verificou-se que o tratamento efetuado no PCC2 foi mais eficaz para remoção dos óxidos de ferro, conforme analisado nos subitens anteriores. Em média, o desempenho de remoção de ferro no tratamento 2 foi 20% superior ao encontrado no PCC 4. No entanto, o ATMP utilizado no PCC2 apresenta teores de 40% em massa, enquanto o do PCC4 apresenta 27% em massa, uma diferença relativa de 48%. Dessa forma, tem-se que a remoção de óxidos de ferro obtida não foi proporcional à diferença dos teores entre os ácidos.

O custo de aquisição do ATMP do PCC 2 é três vezes superior ao do utilizado no PCC4, de forma que o último é mais viável para um teste industrial.

Tabela 4.28: Comparativo entre os PCC2 e PCC4

Experimento	PCC2			PCC4			Desempenho relativo
	P ₂ O ₅ total	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ /Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ total	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ /Fe ₂ O ₃	
1	24,04	1,44	16,69	24,05	1,39	17,30	96%
2	23,55	0,56	42,05	23,18	0,75	30,91	136%
3	24,05	1,27	18,94	24,32	1,34	18,15	104%
4	23,72	0,51	46,51	23,24	0,77	30,18	154%
5	29,18	1,64	17,79	28,60	1,60	17,88	99%
6	27,79	0,69	40,28	26,23	0,95	27,61	146%
7	28,61	1,65	17,34	28,40	1,67	17,01	102%
8	23,88	0,70	34,11	28,34	1,00	28,34	120%
9	23,23	0,82	28,33	23,40	0,98	23,88	119%
10	25,62	1,07	23,94	35,28	1,56	22,62	106%
11	23,33	0,88	26,51	24,74	1,06	23,34	114%
12	23,87	0,87	27,44	24,04	1,07	22,47	122%
13	26,00	1,51	17,22	25,75	1,47	17,52	98%
14	24,90	0,54	46,11	24,63	0,81	30,41	152%
15	25,32	0,95	26,65	24,03	1,22	19,70	135%
16	24,14	0,93	25,96	25,06	1,09	22,99	113%

Conforme verificado nos experimentos, a massa gerada de sólidos nos experimentos com ATMP, apresentada na Figura 4.35, gera baixa taxa de filtração. Nos experimentos cuja massa adicionada de reagente (X3) com níveis superiores a +1, a lavagem da torta apresentou durações de até 8 horas, rompimentos do elemento filtrante e diversas dificuldades operacionais. Testes posteriores indicaram também que a separação completa dos fosfonatos de ferro gerados por decantação não era possível sem auxiliares químicos ou outras operações unitárias, tal qual apresentado na Figura 4.36, que apresenta resultado de teste de proveta após 30 horas de repouso. Tais resultados inviabilizariam testes industriais, já que a separação dos fosfonatos formados e sua filtração junto ao gesso seriam partes essenciais da rota de processos para teste. Dessa forma, utilizou-se polímeros à base de ácido acrílico, conforme apresentado na Figura 4.37, que apresenta bateria de testes de polímeros aniônicos de cargas diversas. Testou-se polímeros catiônicos, aniônicos e neutros, de diversos tamanhos de cadeia e diversas cargas, definindo-se que polímeros aniônicos com cargas de 40% ou mais apresentavam melhor desempenho de floculação, e possibilitaram separação dos fosfonatos de ferro gerados.

Verificou-se também a influência do polímero definido junto ao sulfato de cálcio, determinando-se que não havia problemas de compatibilidade de sua adição ao ácido fosfórico industrial.

Dessa forma, gerou-se a base teórica para implementação industrial do uso de ATMP como sequestrante de ferro.



Figura 4.35: PCC 2 – Sólidos gerados no experimento 6

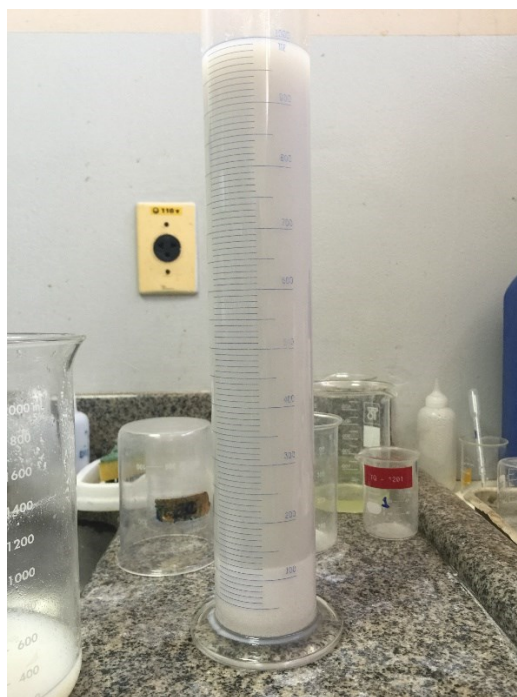


Figura 4.36: Teste de sedimentação após 30 horas



Figura 4.37: Seleção e testes de flocculantes: 1 - polímero aniônico de alta carga, 2 - polímero aniônico de baixa carga; 3 - polímero aniônico de média carga; a – após dosagem do polímero; b – após 60 s de adição

4.4 – Testes Industriais

Visando balizamento do teste industrial, realizou-se teste em escala piloto, com utilização de unidade completa com produção de ácido fosfórico através de rota DH, que foi operada por 5 dias, 24 horas por dia. Os resultados obtidos, assim como os principais dados de processo, foram replicados nos testes industriais descritos a seguir, de modo que uma descrição pormenorizada dos mesmos não se faz necessária.

Foram adquiridas 50 toneladas do aditivo ATMP a 27%, que foram divididos em dois lotes iguais, e utilizados em dois testes industriais diferentes, cujos objetivos eram testar rotas distintas de adição de ATMP no processo industrial de produção de ácido fosfórico. Os testes industriais foram realizados em unidade produtiva de tecnologia *Prayon*, com capacidade de projeto de 900 toneladas por dia de P_2O_5 . Ambos os testes estão descritos nos itens a seguir.

4.1 – Teste Industrial 1

O primeiro teste industrial foi realizado num período de dois dias, onde foram adotadas as seguintes premissas:

- Dosagem de aditivo ao reator, conforme metodologia adotada no teste piloto, para verificação da capacidade de remoção de ferro do produto, associada à verificação de possíveis alterações de hábito cristalino dos cristais de gesso formados no reator. Definiu-se como o ponto de dosagem o vaso de ácido de reciclo. Dessa forma, o ATMP já é dosado em mistura com o ácido de reciclo, homogeneizando-se o reagente à massa circulante da unidade. A dosagem ao reator visa também verificação de possíveis alterações cinéticas, seja pela alteração do percentual de sólidos devido ao ATMP, ou por outros mecanismos reacionais, de modo a assegurar que o processo seja seguro para a unidade.
- Baixa dosagem do reagente ATMP, visando verificação de efeitos na unidade e de sua eficácia para remoção industrial de óxidos de ferro.
- Dosagem do polímero definido no estudo de bancada no decantador da unidade, para remoção dos fosfonatos de ferro gerados e seu consequente retorno ao reator. Do reator, o fosfonato precipitado é alimentado ao filtro e removido junto ao gesso. Definiu-se que a dosagem do polímero seria iniciada anteriormente à dosagem do ATMP, de modo que quando as partículas de fosfonatos de ferro fossem alimentadas ao decantador, o mesmo já estaria na carga aniônica necessária para a eficaz precipitação e remoção dos óxidos de ferro.
- Alimentação de concentrados fosfáticos em composições similares aos utilizados nos testes de bancada.
- Demais parâmetros operacionais mantidos dentro dos parâmetros usuais da unidade, controlados conforme carga da unidade, perdas de P_2O_5 e teores.

O fluxograma simplificado da rota adotada no teste, o ponto de dosagem e o isotanque do ATMP são apresentados nas Figuras 4.38, 4.39 e 4.40, respectivamente.

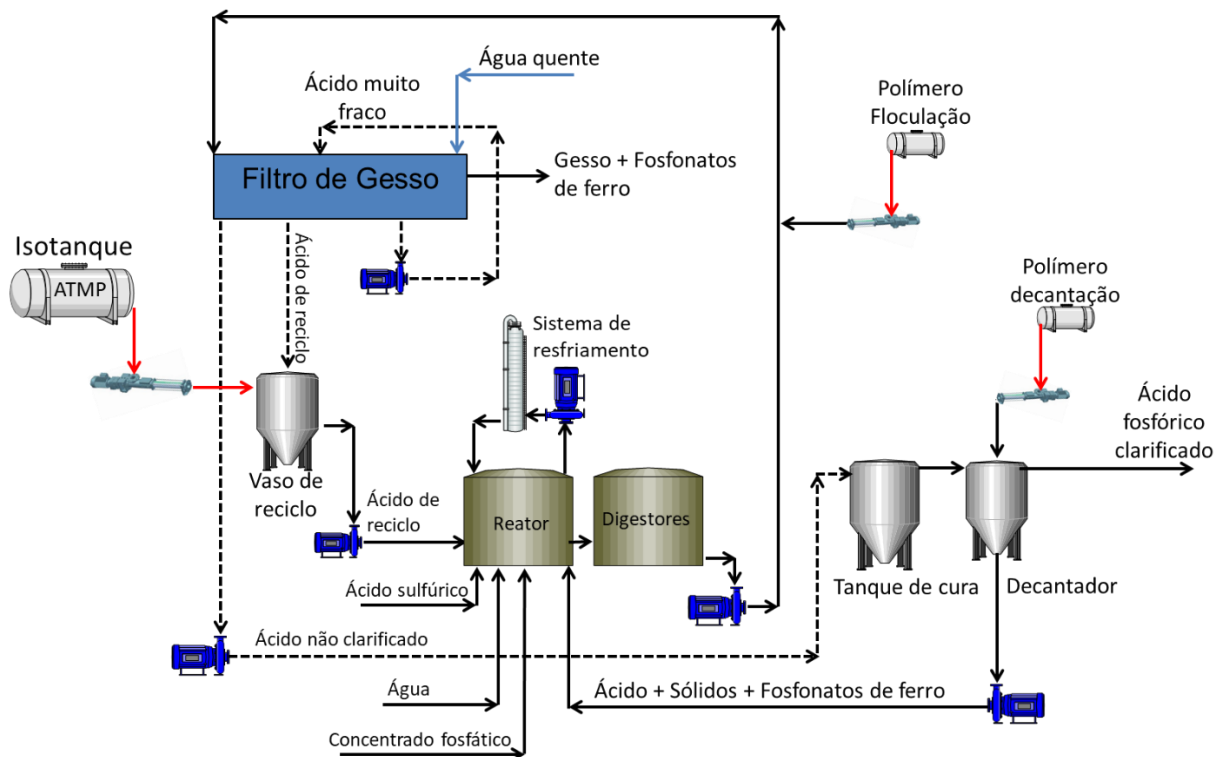


Figura 4.38: Fluxograma simplificado do teste industrial (do autor)



Figura 4.39: Vaso de reciclo, com demarcação do ponto de dosagem (do autor)



Figura 4.40: Isotankue e sistema de dosagem (do autor)

A operação com o ATMP foi estável, com apenas uma paralisação na dosagem inferior a 60 minutos. Não houveram interferências negativas da dosagem do ATMP na unidade quando o mesmo foi dosado ao reator em relação à capacidade da unidade, conforme apresentada na Figura 4.41, onde se verificou que não ocorreram reduções da carga alimentada de concentrado fosfático e, por consequência, na massa produzida.

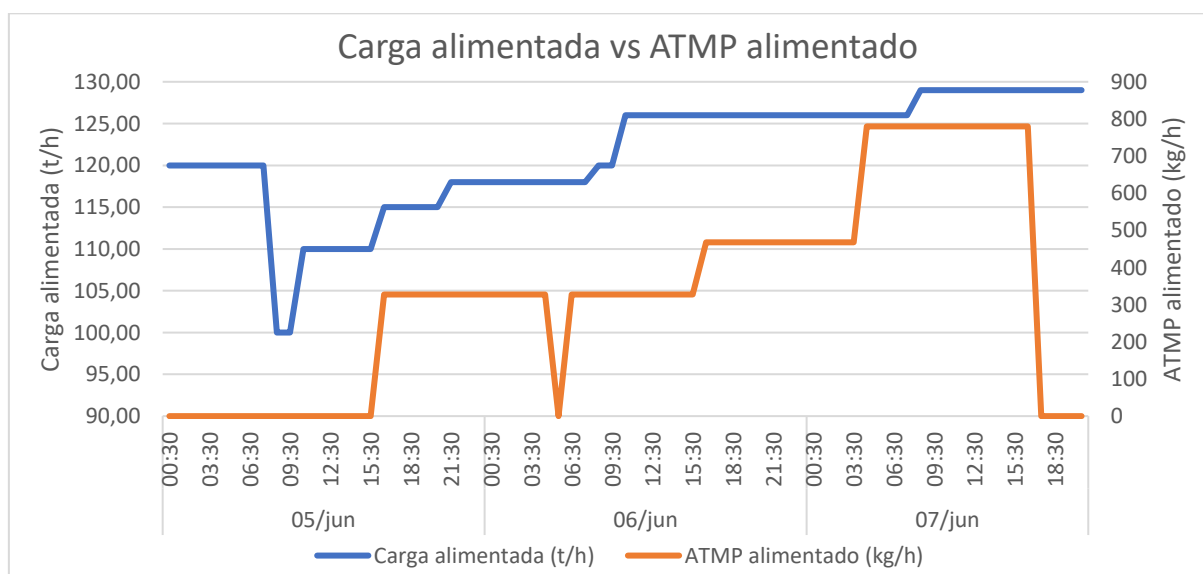


Figura 4.41: Carga alimentada de concentrado fosfático vs ATMP alimentado

A dosagem de ATMP foi consideravelmente abaixo da necessária para efetiva remoção de grande massa de óxidos de ferro, conforme premissas do teste. A Figura 4.42 apresenta o incremento da dosagem em relação à massa de ácido fosfórico produzida, variável X3 dos planejamentos experimentais, onde verificou-se que a dosagem utilizada na maior dosagem do teste foi de 0,47%.

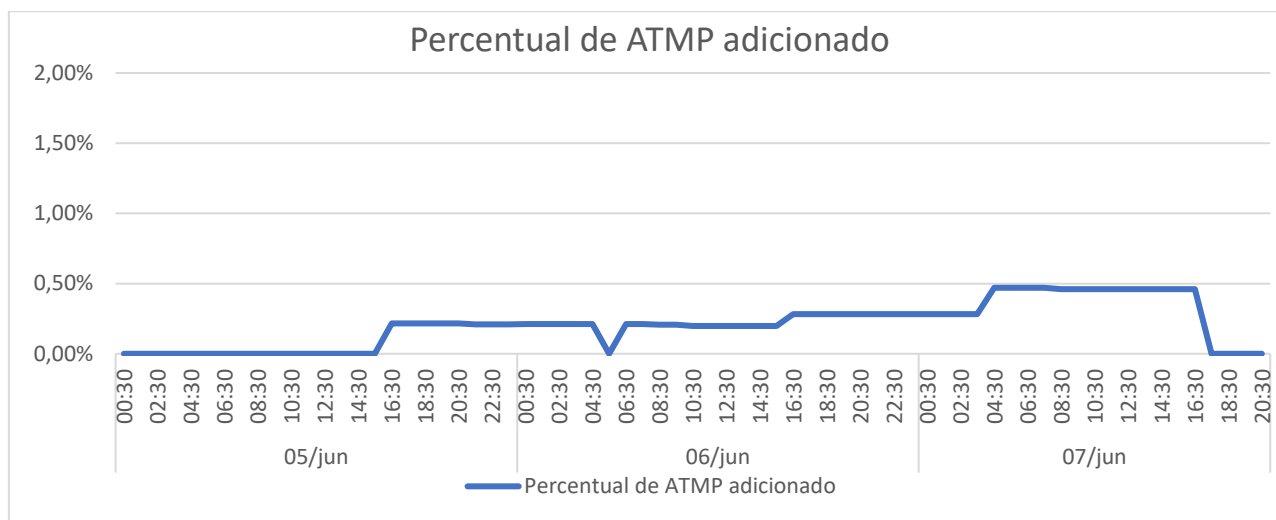


Figura 4.42: Percentual de ATMP alimentado no decorrer do teste

O ATMP é um precipitante, o que poderia causar elevada precipitação de sólidos nos compartimentos do reator e digestor. No entanto, tal incremento não foi observado para a dosagem utilizada, conforme apresentado na Figura 4.43, indicando que a massa adicional formada de sólidos foi muito pequena quando comparada com a massa já existente no sistema.

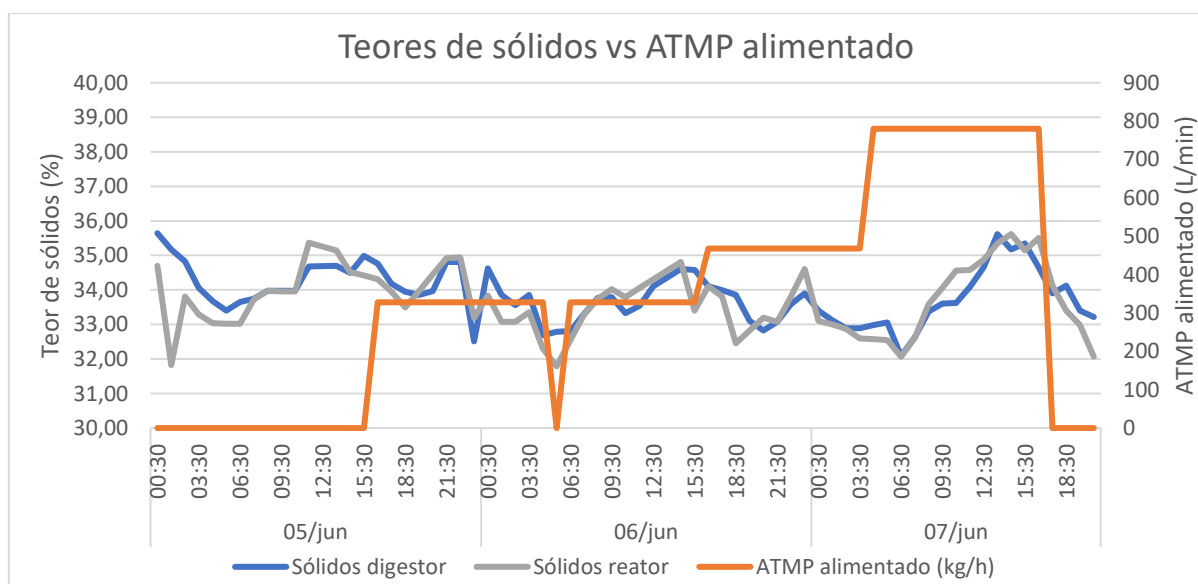


Figura 4.43: Carga alimentada vs ATMP alimentado

A adição do ATMP também não alterou a densidade da polpa fosfórica do reator ou do digestor, assim como as densidades dos ácidos após filtração da polpa, conforme apresentado na Figura 4.44.

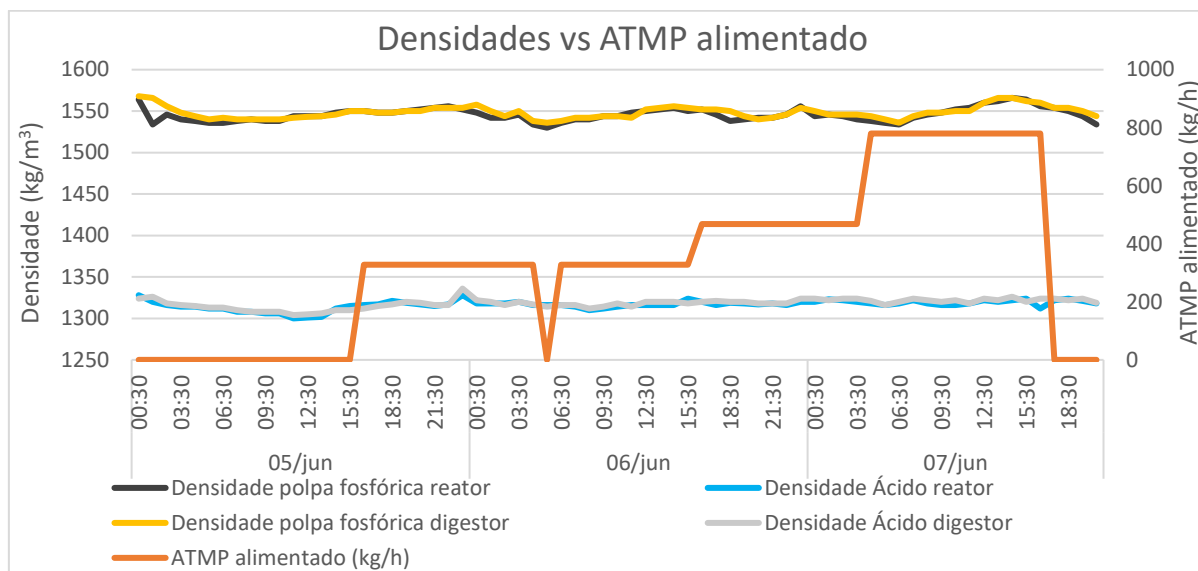


Figura 4.44: Densidades vs ATMP alimentado

A Figura 4.45 apresenta o acompanhamento de densidades da corrente de lama do decantador, mensurada em ponto de amostragem de fluxo da mesma em seu retorno ao reator. Tal acompanhamento visa a determinação do incremento do teor de sólidos na mesma, já que um precipitante adicional, mesmo que adicionado ao reator, poderia impactar na massa de sólidos a ser precipitada.

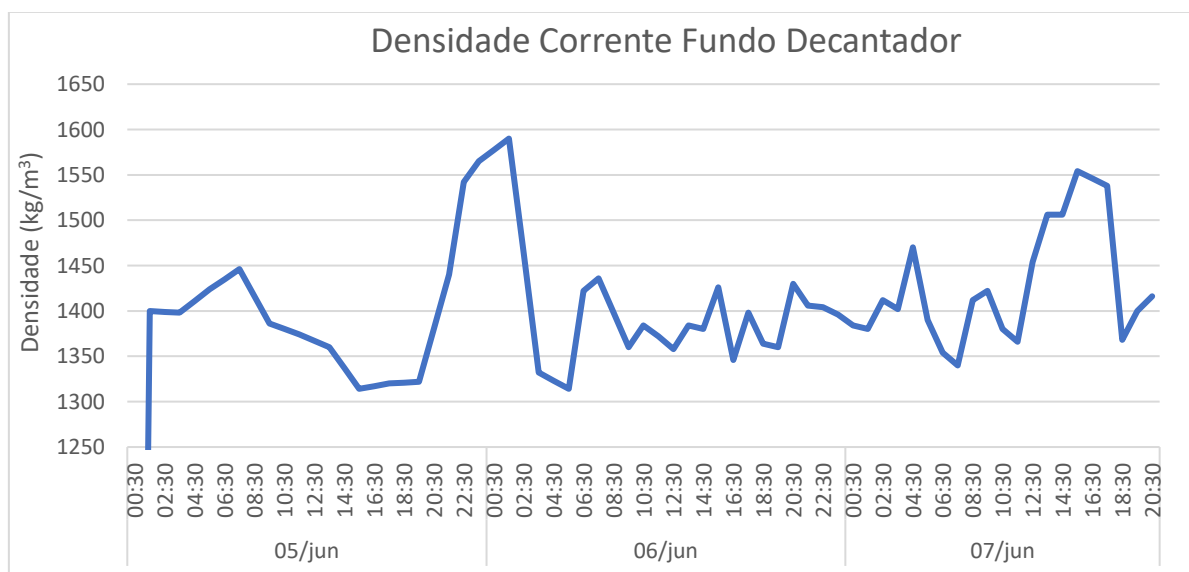


Figura 4.45: Densidade fluxo de fundo do decantador vs ATMP alimentado

Verificou-se dois pontos de incremento da densidade no decorrer do teste. O primeiro incremento, dia 05/06 a partir das 19:30, se deu antes das partículas de fosfonatos de ferro serem alimentadas ao decantador, já que o tempo de residência dos três digestores e do tanque de cura supera o tempo em que o ATMP estava sendo dosado. A dosagem do ATMP foi iniciada as 16:00, e os fosfonatos de ferro formados seriam alimentados no decantador em concentração suficiente para alterar o teor de sólidos do mesmo aproximadamente 2:10 do dia 06/06, conforme a análise de tempos de residência dos equipamentos da unidade. Dessa forma, o primeiro incremento de densidade se deve à decantação acelerada de sulfato de cálcio presente no ácido não clarificado após inserção do polímero no decantador. O segundo incremento de densidade da corrente ocorreu no último dia de teste, devido à ação do polímero nos fosfonatos de ferro formados pelo ATMP. Visando a redução da densidade, elevou-se a vazão das bombas de fundo do decantador, de modo que a densidade da corrente se reduziu.

Devido ao tempo de residência da unidade, as análises químicas foram acompanhadas não só até a finalização da dosagem do ATMP, encerrado dia 07/06 às 16:30, mas também durante a eliminação de fosfonatos do sistema, o que se deu até aproximadamente às 11:00 do dia 09/06. Houve prolongamento desse tempo devido a parada da unidade, que ocorreu dia 07/06 às 21:00 por evento não relacionado ao teste. Devido à parada da unidade, as análises desse período não foram executadas.

A Figura 4.46 apresenta o acompanhamento dos teores de ferro nas diversas correntes da unidade no decorrer do teste, onde considerou-se os teores do mesmo no concentrado fosfático alimentado, denominada no gráfico polpa 70%, e como saídas possíveis o ácido clarificado à saída do decantador, e o gesso. Salienta-se que, a fim de padronizar os teores de ferro do ácido produzido com relação à massa de água do ácido fosfórico, os mesmos foram normalizados, considerando-se o menor teor de P_2O_5 encontrado no ácido clarificado no decorrer do período em análise.

A análise da Figura 4.46 permite a verificação de que, ao início do teste, não se percebeu alterações consideráveis nos teores de ferro em nenhuma das correntes. Tal efeito se deu pelo elevado tempo de residência do sistema até que o ATMP tivesse ação no sistema, assim como pela baixa dosagem praticada ao início do teste industrial. Dia 07/06 ocorreu o incremento do teor de ferro no ácido clarificado, sem haver o incremento do ferro na alimentação da unidade e nem a queda do mesmo no gesso gerado. Tal incremento foi acompanhado do incremento do teor de sólidos no mesmo, conforme demonstrado na Figura 4.45, onde a densidade da corrente elevou-se para 1.550 kg/m^3 , associado à parada de uma das bombas de fundo do decantador, o

que indica que parte dos fosfonatos de ferro gerados saíram pelo transbordo do decantador, elevando assim o teor de ferro do ácido. Salienta-se que os fosfonatos de ferro são inertes nos processos subsequentes, de forma que mesmo com a presença dos mesmos, os efeitos adversos causados pela presença de ferro são mitigados.

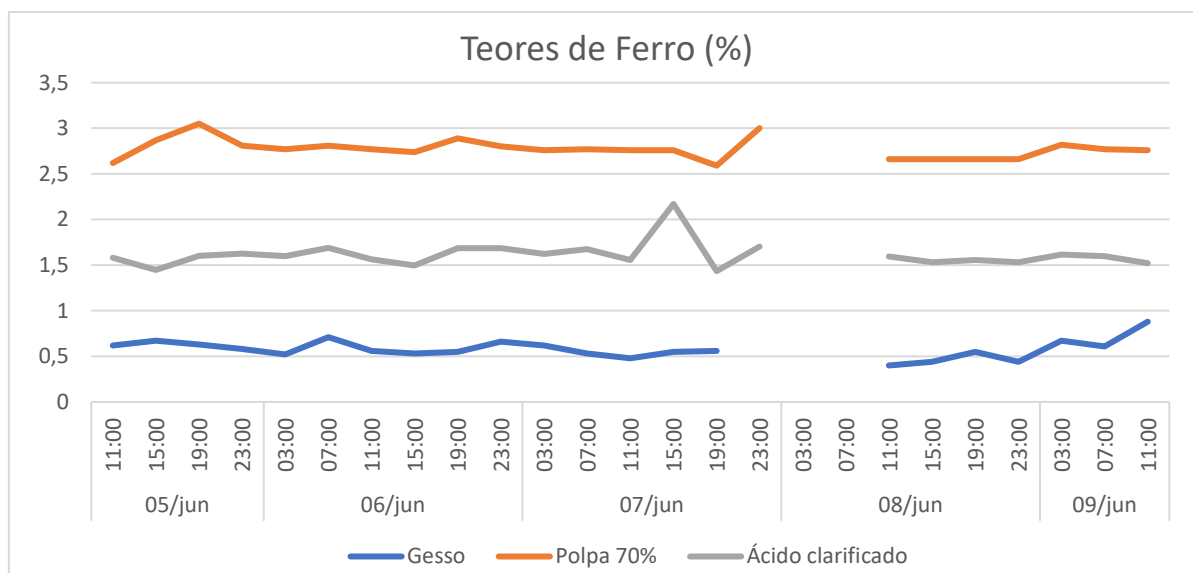


Figura 4.46: Teores de ferro nas correntes de entrada e saída

Dia 08/06, às 19:00, iniciou-se a saída dos fosfonatos de ferro formados no sistema no gesso, onde verificou-se o incremento da massa de ferro removida e a manutenção do teor de ferro no ácido clarificado, mesmo com o incremento do teor de ferro alimentado ao sistema através do concentrado fosfático em polpa 70%. O teor de ferro no gesso chegou à 0,88% no dia 09/06, valor consideravelmente acima do histórico analítico da unidade. Dessa forma, constata-se que mesmo com a limitação da remoção dos fosfonatos de ferro formados no sistema, e com a baixa dosagem de ATMP praticada, o aditivo apresentou eficiência de remoção de ferro do ácido fosfórico.

A adição de ATMP não afetou a eficiência industrial da unidade, conforme histórico de perdas apresentado na Figura 4.47. No entanto, os fosfonatos de ferro geraram uma falsa leitura de perda por inatacado na amostra de gesso do dia 09/06 às 11:00. Como o fosfonato de ferro contém fósforo insolúvel, o mesmo é quebrado no procedimento analítico para análise das frações insolúveis de P_2O_5 , incrementando assim o valor resultante da análise. Para cada 111,69 gramas de ferro removidas pela rota, são removidas 92,91 gramas fósforo provenientes do aditivo, e o balanço de massa indica que a perda por inatacado real dessa amostra foi de 0,28%. Portanto, a perda apresentada na análise não foi real, já que se trata de P_2O_5 adicionado através

do aditivo. Tal fato é corroborado pela análise de Fe_2O_3 da mesma amostra, apresentado na Figura 4.46.

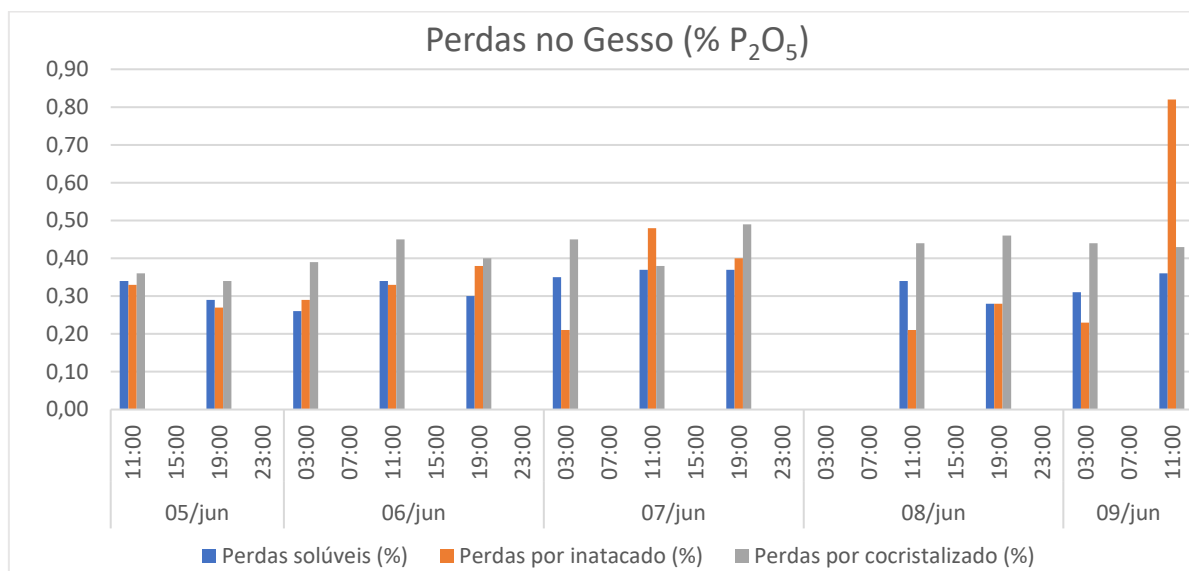


Figura 4.47: Perdas de P_2O_5 no gesso

O teste também não afetou a qualidade, filtrabilidade, permeabilidade e porosidade do gesso gerado. Em bancada e em escala piloto, verificou-se que o ATMP age como modificador de hábito cristalino, incrementando os diâmetros de partícula do CaSO_4 . Industrialmente, como a dosagem foi consideravelmente menor do que o utilizado em bancada, não se pode correlacionar estatisticamente o incremento de diâmetro de partícula com a dosagem de ATMP devido à complexidade dos processos de cristalização. No entanto, verificou-se incremento da presença de partículas distribuídas nos diâmetros de partículas entre 80 e 100 μm enquanto se aumentou a dosagem de ATMP no sistema, conforme apresentado na Figura 4.48, que apresenta as distribuições granulométricas do gesso ao início do teste, em comparação com a distribuição no decorrer do mesmo. Dessa forma, embora industrialmente verificou-se tendência de incremento granulométrico do gesso com a adição de ATMP, testes adicionais são necessários com o aditivo para se confirmar tal tendência. A Figura 4.49 apresenta algumas das imagens de microscopia feitas nas amostras de gesso, demonstrando que a geometria padrão dos cristais de gesso se manteve no decorrer do teste e que, embora as imagens demonstrem padrão de crescimento cristalino com o incremento de ATMP, a análise por microscopia é dependente da seção analisada da lamina, e deve apenas ser considerada como indicativo de tendência.

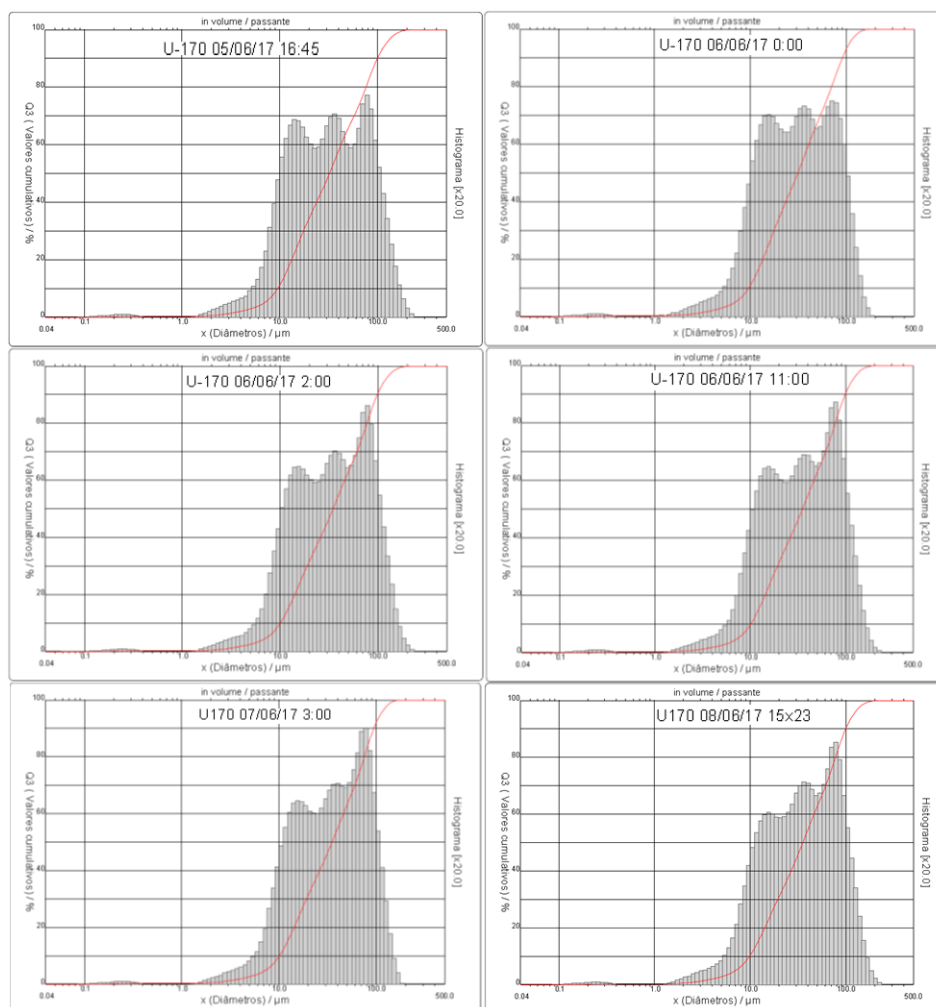
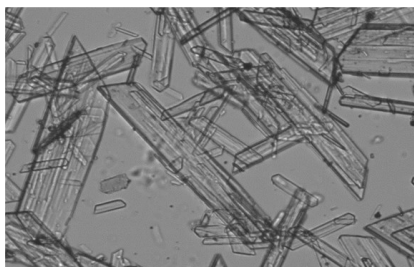
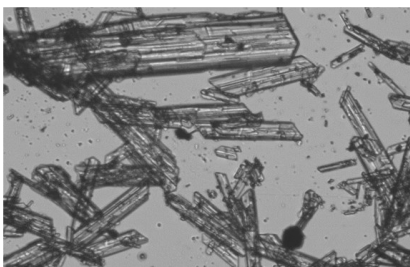


Figura 4.48: Distribuição granulométrica das amostras de gesso

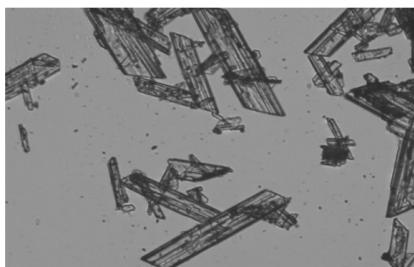
05/06/2017 – sem aditivo



06/06/2017 – com aditivo



07/06/2017 – com aditivo



09/06/2017 – amostra com maior teor de ferro

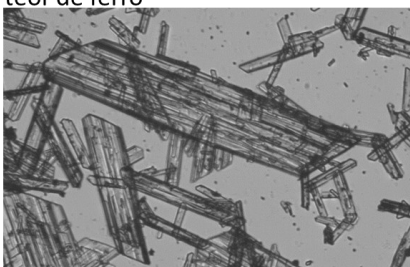


Figura 4.49: Imagens por microscopia

Finalmente, visando a validação de possíveis perdas de taxa de filtração pelo teste, executou-se *Leaf Tests* na rotina do teste industrial. Os testes foram realizados conforme metodologia padrão, com a utilização de 1.000 mL de polpa fosfórica, e 500 mL utilizados em cada lavagem. Os resultados dos mesmos indicaram constância na taxa de filtração no decorrer do teste.

O primeiro teste industrial com o ATMP demonstrou que seu uso não comprometeu a operação da unidade e apresentou indicativos claros de sua eficiência como sequestrante de ferro. No entanto, o teste demonstrou a vulnerabilidade da unidade quanto ao sistema de clarificação em situações onde se incrementa a geração de sólidos através de mecanismos adicionais, tal qual o usado no teste. Dessa forma, algumas ações preventivas foram tomadas para a execução do segundo teste industrial, e estão descritas no subitem 4.2 do presente trabalho.

4.2 – Teste Industrial 2

O segundo teste industrial do aditivo foi realizado no período de 11 a 15/07/2017, com adição do ATMP ao tanque de cura, em fluxo descrito na Figura 4.50. O teste foi concebido com a dosagem do aditivo após a filtração do gesso, de forma que fosse mais similar à rota desenvolvida em bancada. Essa rota demonstrou em escala piloto mais eficácia de remoção de ferro, possivelmente ocasionada pela redução do volume reacional, já que um menor volume favorece o contato entre as moléculas em reação. Em adição, a rota minimiza os problemas de decantação encontrados no primeiro teste, já que todas as partículas de fosfonato de ferro são formadas no tanque de cura e removidas no decantador, de modo que não ocorre separação granulométrica que direcione apenas as partículas finas ao decantador. Outro fator importante para a rota é que no tanque de cura ocorre a aglomeração da fração sólida de fosfonato presente no ácido, aumentando a faixa da distribuição granulométrica média. No entanto, a adição de ATMP fora do reator minimizaria possíveis efeitos de modificação de hábito cristalino do mesmo, já que apenas o precipitado formado é retornado ao reator para remoção no filtro. Foram utilizadas para esse teste as seguintes premissas adicionais:

- Dosagem do ATMP realizada no vaso de alimentação do tanque de cura, possibilitando adequada uniformização do aditivo ao ácido fosfórico alimentado, conforme ponto demarcado na Figura 4.51.

- Dosagem maior do aditivo ATMP do que quando comparado com o primeiro teste, já que os dados anteriores indicaram segurança operacional no incremento da adição.
- Dosagem do polímero desenvolvido na etapa de bancada ao decantador, para remoção do fosfonato de ferro e retorno do mesmo para o reator. Do reator, os fosfonatos precipitados são alimentados ao filtro e removidos junto ao gesso. Definiu-se que a dosagem do polímero seria iniciada com grande antecedência em relação à dosagem do ATMP, de modo que quando as partículas de fosfonatos de ferro fossem alimentadas ao decantador, o mesmo já estaria na carga aniônica necessária para a eficaz precipitação e remoção dos óxidos de ferro.
- Incremento da dosagem de polímero de 5 ppm para 10 ppm ao decantador, visando incremento da carga aniônica e melhor precipitação dos sólidos. Para uma alteração gradual, elevou-se a dosagem de polímero através de rampa antecedendo a dosagem de ATMP.
- Demais parâmetros operacionais mantidos dentro dos parâmetros usuais da unidade, controlados conforme carga da unidade, perdas de P_2O_5 e teores das correntes e contaminantes.

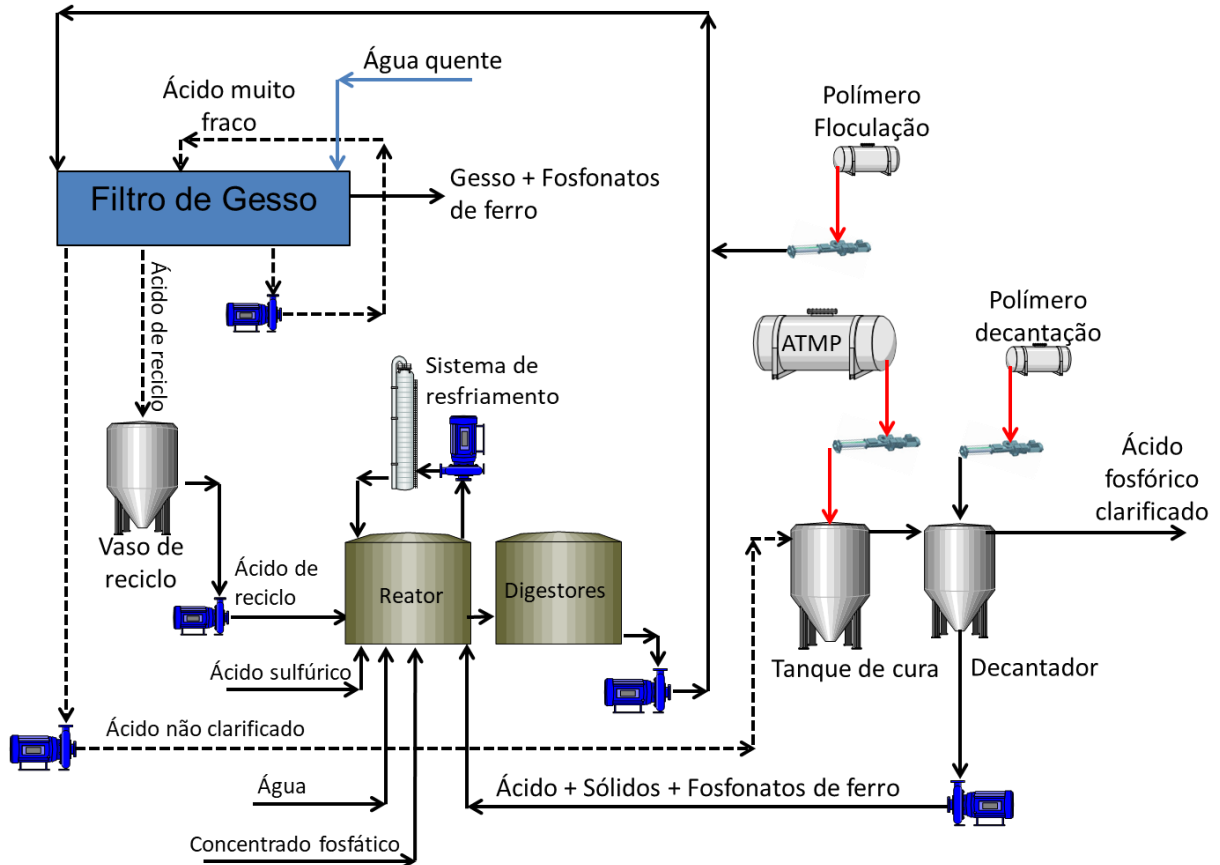


Figura 4.50: Fluxograma do segundo teste industrial



Figura 4.51: Ponto de alimentação do ATMP ao tanque de cura

Iniciou-se o teste pela adição do polímero ao decantador, de modo que a carga aniônica do mesmo fosse condicionada para a remoção de sólidos do sistema. Dessa forma, o teste foi iniciado dia 11/07, às 11:50, com a adição de 5 ppm do polímero, vazão calculada e mantida no decorrer do teste com base na vazão de produção de ácido fosfórico à saída do filtro. Às 09:00 h do dia 12/07, a dosagem de polímero foi elevada para 10 ppm para verificação de possíveis impactos do incremento na geração de sólidos, assim como para incrementar o condicionamento da carga aniônica do decantador.

O sistema de clarificação operou com a dosagem de polímero, sem inserção de ATMP no tanque de cura até as 06:30 h do dia 13/07, quando a mesma foi iniciada. Não ocorreram anormalidades na dosagem por todo o período, assim como não ocorreram incrementos da densidade do fluxo da bomba de fundo do decantador no período de 43 horas que se operou apenas com o polímero. Definiu-se utilizar sistema de rampa para incremento da dosagem de ATMP durante o teste, visando-se evitar alterações bruscas no sistema de clarificação e na unidade, assim como se evitar possíveis aterramentos no decantador ou tanque de cura. Na Figura 4.52 apresenta-se a curva de dosagem em relação ao estoque disponível de ATMP, indicando que o teste com a dosagem do aditivo ocorreria das 06:30 até às 20:20, aproximadamente. Na Figura 4.53 apresenta-se o consumo percentual de ATMP em relação à massa de ácido alimentada no tanque de cura no decorrer do teste, onde verificou-se considerável incremento de dosagem quando comparado ao primeiro teste industrial. No

entanto, o consumo ainda foi inferior ao ponto central dos experimentos em bancada, já que se tinha estoque limitado de ATMP para realização de teste industrial.

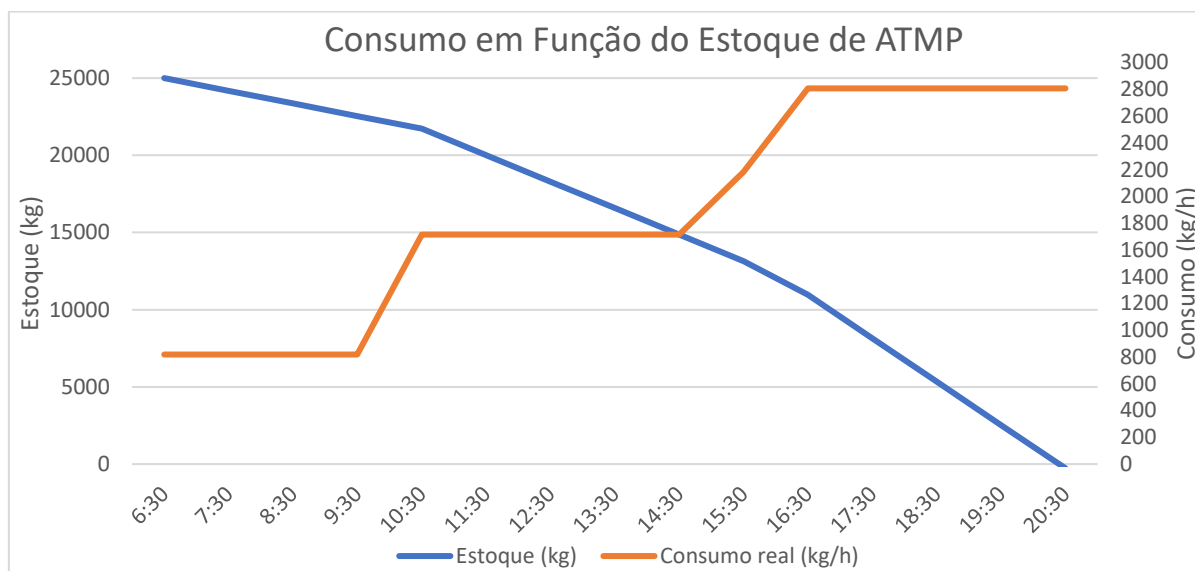


Figura 4.52: Consumo vs estoque de ATMP

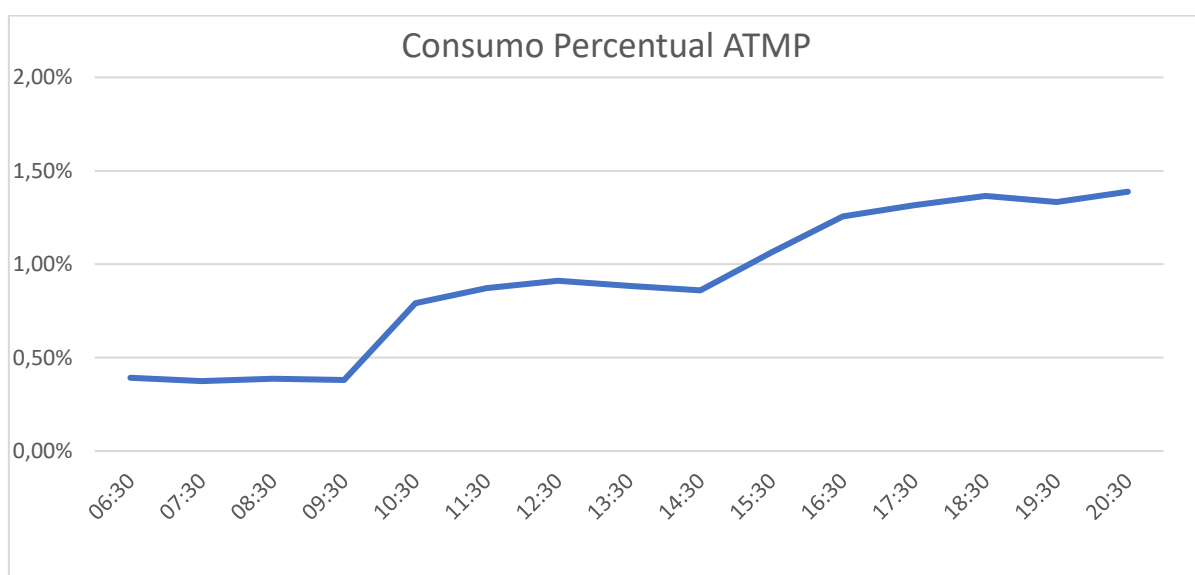


Figura 4.53: Consumo percentual de ATMP

Durante a dosagem ao tanque de cura, já ao seu início, conseguiu-se visualizar a formação de fosfonatos de ferro no ácido, e tais formações foram aumentando com o incremento da dosagem. A Figura 4.54 apresenta a superfície do tanque as 10:30, onde as partículas brancas são os fosfonatos de ferro formados. Verificou-se também aspecto de coloração diferente no ácido, estando o mesmo com tonalidade mais clara que o usual para o

tanque. Tal diferença se dá pelas partículas pequenas de fosfonatos, em suspensão no ácido. Na Figura 4.55, tem-se a superfície do tanque às 16:00, com visível incremento da massa de partículas em suspensão. Mesmo com o incremento do percentual de sólidos no tanque, não ocorreu incremento da amperagem do agitador do mesmo, e nem alterações na dinâmica de agitação do tanque.



Figura 4.54: Superfície do tanque às 10:30, com aproximação

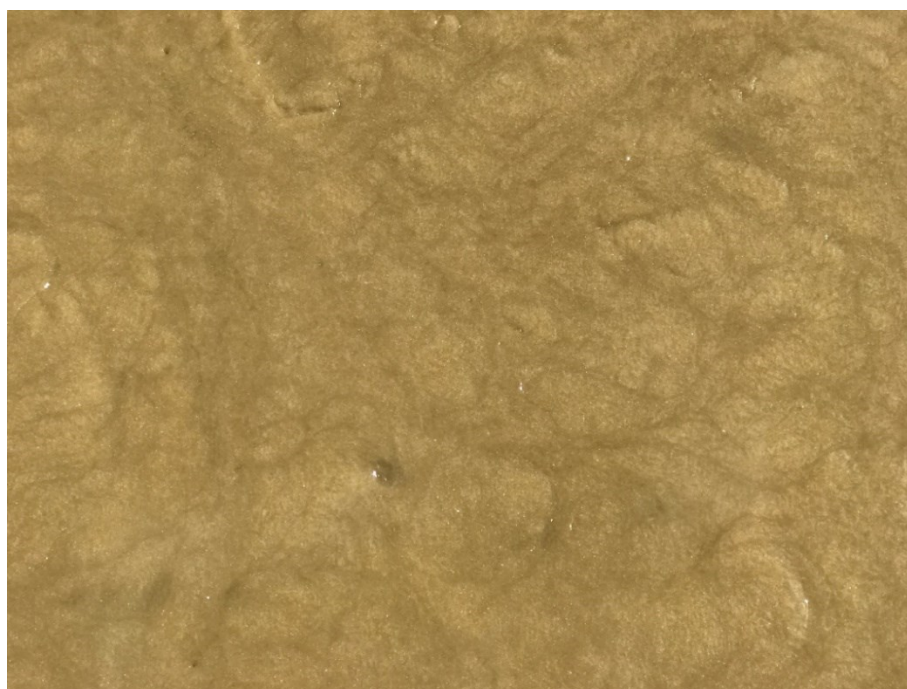


Figura 4.55: Superfície do tanque às 16:00, sem aproximação

Após mistura no tanque de cura, o ácido com as partículas de fosfonatos começou a ser alimentado ao decantador. A Figura 4.56 apresenta os sólidos de fosfonato de ferro ao serem alimentados ao decantador, em processo de floculação, onde se verifica eficácia do polímero em flocular o material alimentado. Na região central-inferior da Figura localiza-se a região central do decantador, próximo ao seu ponto de alimentação.



Figura 4.56: Floculação dos fosfonatos de ferro no decantador

Mesmo com o pré-condicionamento do decantador com a dosagem prévia do polímero, parte dos fosfonatos formados ainda saíram pelo transbordo do decantador, conforme apresentado na Figura 4.57, de modo que a dosagem de polímero em um eventual teste subsequente deverá ser aumentada. No decorrer do teste, quando se percebeu que os fosfonatos estavam escoando na região superior do decantador, a dosagem do polímero foi aumentada para até 30 ppm, o que reduziu o arraste de fosfonatos para o ácido clarificado. O fluxo das bombas de fundo do decantador foi acompanhado integralmente no decorrer do teste. Como a dosagem do ATMP foi incrementada através da rampa apresentada, a presença do fosfonato residual também apresentou esse comportamento, respeitando-se os tempos de residência dos equipamentos da unidade. Dessa forma, visualizou-se a presença de fosfonatos na corrente de retorno ao reator à partir das 14:00 do dia 13/07, incremento e estabilização durante a noite do dia 13/07 e manhã do dia 14/07, e queda progressiva que durou até o dia 15/07. Tal efeito

também foi visualizado no acompanhamento de torque do raspador do decantador, já que uma maior presença de sólidos no decantador necessariamente irá incrementar o torque necessário para remoção dos mesmos da base do equipamento.



Figura 4.57: Saída de fosfonatos de ferro junto ao ácido clarificado

Na Figura 4.58 é apresentado o aspecto físico da lama no retorno do decantador, coletado na alimentação da mesma ao reator, onde verificou-se elevada presença de fosfonatos, e que as partículas se mantiveram floculadas e estáveis mesmo após a decantação e o bombeamento para o reator. Através da elevada presença de fosfonatos de ferro nas amostras coletadas, notou-se que o processo de clarificação do ácido foi eficaz, efetivamente direcionando os sólidos gerados para o reator, de modo que sejam eliminados junto ao gesso formado. O torque mensurado durante todo o período de acompanhamento da unidade, contemplando o período do dia 11/07 a 15/07, é apresentado na Figura 4.59. Verificou-se na figura o incremento do torque em relação aos seus valores típicos no período que compreende das 15:30 do dia 13/06 até as 13:30 do dia 14/06, período que corresponde ao pico de remoção dos fosfonatos de ferro gerados. Porém, mesmo com o incremento visualizado, o valor máximo do torque encontrado foi de 8,44 N.m, valor consideravelmente inferior ao limite de desarme do raspador, de 20 N.m. Tal dado é indicativo de que o decantador, para o perfil de sólidos formados no processo de sequestro de óxidos de ferro, está superdimensionado, e comportaria dosagens maiores de ATMP com a dosagem adequada de polímero. Salienta-se que os valores verificados no acompanhamento a cada 24 horas se refere à passagem do raspador na região

com maior influência da sucção das bombas de fundo, de forma que essa redução de torque é cíclica e inerente ao processo.



Figura 4.58: Lama de retorno do decantador

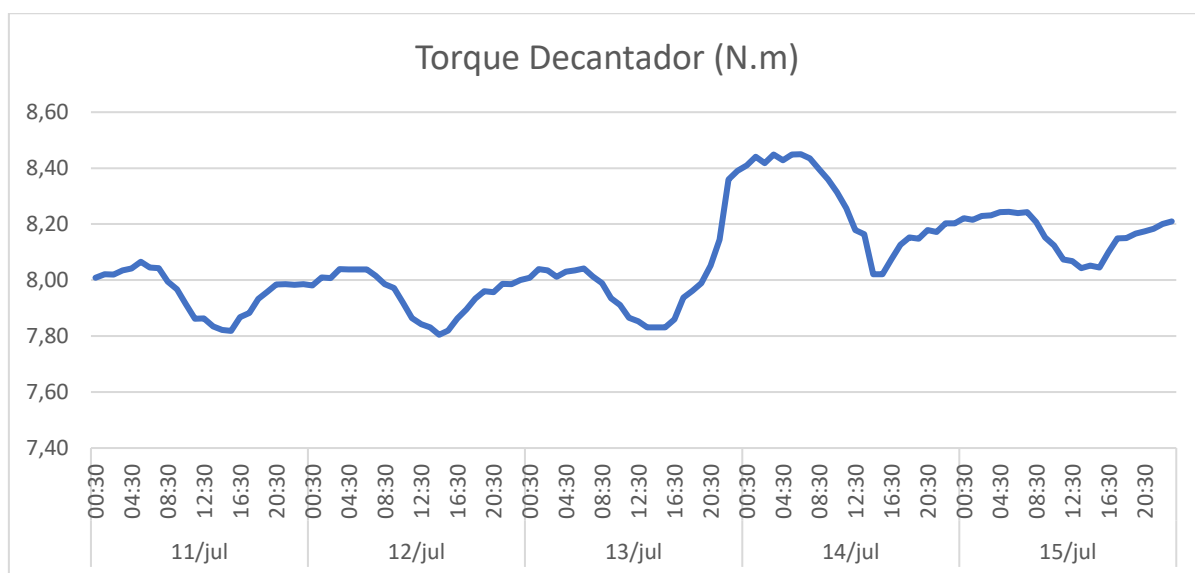


Figura 4.59: Torque do raspador do decantador

Devido ao tempo de residência da unidade, as análises químicas foram acompanhadas não só até a finalização da dosagem do ATMP, mas também acompanhadas durante a eliminação de fosfonatos do sistema, o que se deu no dia 15/07. A Figura 4.60 apresenta o

acompanhamento dos teores de ferro nas diversas correntes da unidade no decorrer do teste, onde considerou-se os teores do mesmo na polpa à 70% de sólidos de concentrado fosfático alimentada, no ácido não clarificado, no ácido clarificado à saída do decantador, na corrente de fundo do decantador e no gesso. Salienta-se que, a fim de padronizar os teores de ferro do ácido produzido com relação à massa de água do ácido fosfórico, os mesmos foram normalizados, considerando-se como padrão um teor de 25% de P_2O_5 . A análise da Figura 4.61 permite a clara verificação da eficácia do ATMP para remoção dos óxidos de ferro no sistema. A evidência mais clara de tal efeito é o incremento do teor de ferro na corrente das bombas de fundo do decantador. O fluxo de retorno do decantador ao reator é usualmente rico em gesso, o que dilui os teores do ácido presente no mesmo. Dessa forma, por efeito de diluição, a corrente de retorno do ácido tende a ter teores mais baixos de ferro do que os dos ácidos não clarificado e clarificado. Tal tendência se mantém até o início da dosagem do ATMP, quando se verifica brusco incremento dos teores de Fe_2O_3 nas análises, se mantendo até o quase esgotamento dos fosfonatos de ferro no sistema e retornando aos teores usuais a partir das 23:00 h do dia 14/07. O efeito do aditivo também é visível no teor de ferro do gesso, que sofre picos conforme os fosfonatos são eliminados junto ao gesso e, também é visível na diferença de teores entre os ácidos clarificado e não clarificado. Como remove-se gesso do ácido não clarificado na decantação, os teores do ácido clarificado tendem a aumentar, e isso inclui os óxidos de ferro presentes. Com a dosagem do ATMP, percebe-se que o ácido clarificado apresentou teor de ferro inferior ao ácido não clarificado, tendência que foi revertida quando se encerrou a dosagem e foi finalizado o efeito do ATMP na unidade.

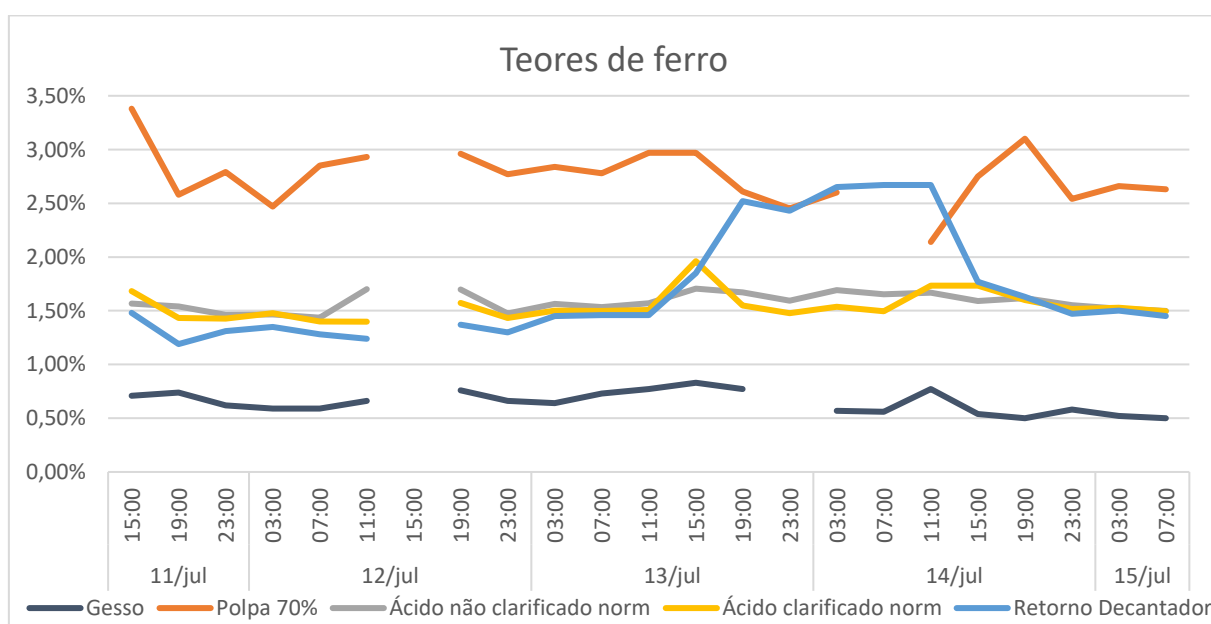


Figura 4.60: Teores de ferro nas correntes do sistema

Objetivando caracterização do sólido precipitado sendo reciclado ao reator, analisou-se os mesmos separadamente do ácido, em metodologia em que a amostra foi filtrada e lavada, cujos resultados estão expressos na Tabela 4.29.

Tabela 4.29: Teores dos sólidos precipitados

Parâmetro	Teor (%)
P ₂ O ₅ total	9,23
Fe ₂ O ₃	7,71
Al ₂ O ₃	0,06
MgO	0,02
CaO	17,74

A adição de ATMP não afetou a eficiência industrial da unidade, conforme histórico de perdas apresentado na Figura 4.61, e conforme explicitado no teste anterior.

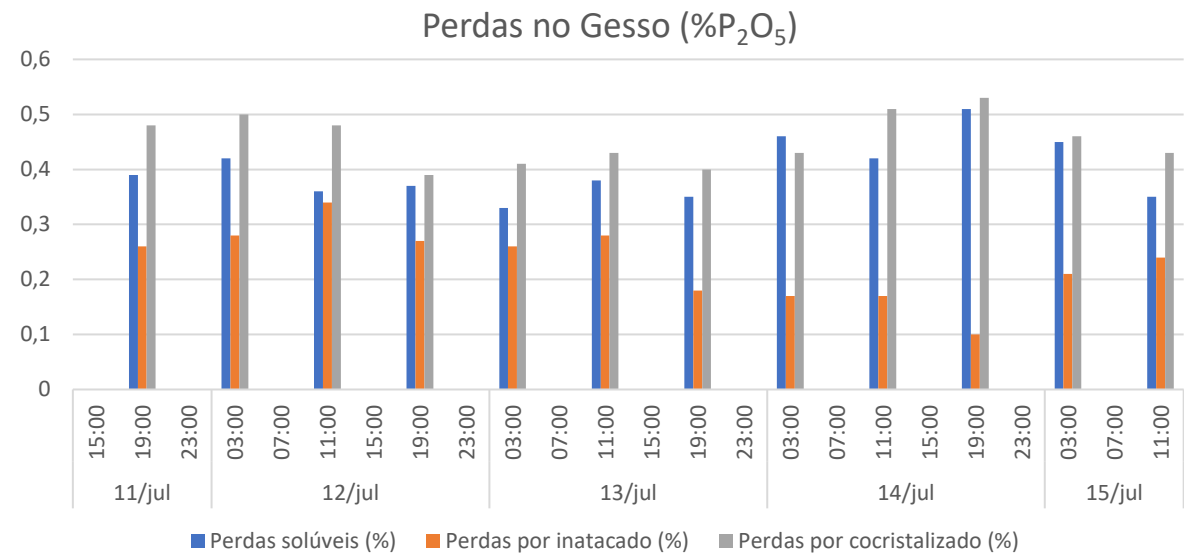


Figura 4.61: Perdas de P₂O₅ no gesso

Verificou-se também que, conforme apontado na revisão teórica do presente trabalho, o ATMP aumentou a proporção de P₂O₅ disponível no ácido fosfórico diluído produzido. Como a rota reacional quebra as moléculas de fosfatos de ferro e produz como subproduto o ácido fosfórico, o P₂O₅ efetivamente disponível sofre incremento. Tal efeito pode ser verificado na Figura 4.62, que compara o ácido antes do tratamento, na alimentação do tanque de cura, com o ácido após tratamento, coletado à saída do decantador. No gráfico, são apresentados dados de

percentual de disponibilidade de P_2O_5 , que é a divisão do teor de P_2O_5 disponível na amostra pelo P_2O_5 total na mesma, o que coloca todas as análises na mesma base de cálculo. Tal diferença é percebida sobretudo das 19:00 do dia 13/07 até as 11:00 do dia 14/07. O incremento do P_2O_5 disponível é vantajoso para toda a cadeia de produção de fertilizantes fosfatados, e tal incremento é ainda maior quando se utiliza maiores dosagens de ATMP para reação em ácido fosfórico.

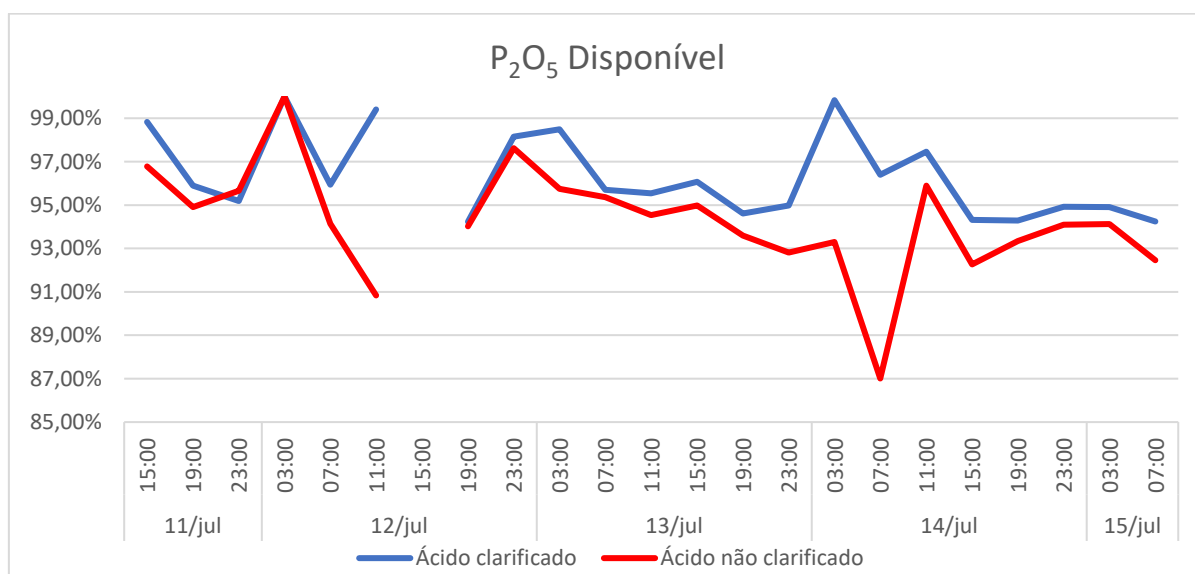


Figura 4.62: P_2O_5 disponível

O segundo teste industrial com o ATMP demonstrou que o mesmo não comprometeu a operação da unidade e apresentou indicativos claros de sua eficiência como sequestrante de ferro, validando-se a rota desenvolvida no presente trabalho.

Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões

Conclui-se que é tecnicamente viável a remoção dos óxidos de ferro presentes em ácido fosfórico diluído e concentrado. Tais rotas possuem vantagens inerentes quando comparadas com a remoção de óxidos de ferro nos processos de concentração mineral, sobretudo no que tange a massa a ser processada e as perdas de P_2O_5 . Foi possível na execução do trabalho a remoção de massas de óxidos de ferro próximas a 80% das existentes nos ácidos diluídos, fato que pode alterar de forma significativa o cenário industrial atual, incluindo a viabilização de reservas minerais hoje tidas como inviáveis. Dado o escopo do trabalho realizado, dividiu-se a conclusão nos subitens 5.1 a 5.6 do presente trabalho.

5.1 – Mapeamento de Rotas Potenciais

O mapeamento de rotas potenciais possibilitou determinar quais foram os reagentes mais aplicáveis nas condições testadas. Para o ácido fosfórico diluído, verificou-se que os ácidos fosfônicos foram os reagentes mais eficientes para remoção de óxidos de ferro, sobretudo o ATMP. Não foram verificados efeitos positivos na utilização de sais de potássio e outros reagentes em ácido diluído. Para as reações com sais de potássio, o teor de água livre no ácido fosfórico diluído leva à formação de $Fe_3KH_8(PO_4)_6 \cdot 4H_2O$, que se mostrou solúvel no meio (FRAZIER, WAERSTAD, *et al.*, 1989).

Para o ácido concentrado, verificou-se como rotas mais eficientes a utilização de sais de potássio diversos, forçando a precipitação do composto X, $Fe_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$. Tal rota apresenta como desvantagem inerente a precipitação de P_2O_5 associado aos óxidos de ferro. No entanto, o composto X é solúvel em CNA, e pode ser utilizado para mistura em TSP e SSP, sendo essa uma rota viável para aproveitamento do composto. Sua utilização depende da estrutura de clarificação presente nos sistemas de ácido concentrado existente nas unidades industriais, assim como da rota de processo desenvolvida para adição do composto nas formulações de fertilizantes fosfatados. Verificou-se potencial de utilização de $KMnO_4$ como reagente para ácido concentrado, cujo produto foi ácido fosfórico com coloração roxa. Tal ácido gerou, em testes preliminares, MAP com coloração diferente da usual, e trabalhos junto aos consumidores para validação da aceitação do produto seriam necessários antes de criação de rota industrial.

5.2 – DTPMP

O DTPMP se mostrou eficaz como sequestrante de ferro em ácido fosfórico. O incremento máximo encontrado na relação P_2O_5/Fe_2O_3 nos experimentos foi de 59,4%. Na prática, normalizando-se os teores de P_2O_5 do ácido, reduziu-se o teor de Fe_2O_3 de 1,46% para 0,91%, uma alteração considerada significativa. Tal redução foi obtida através da adição de 5,57% de reagente em relação à massa de ácido fosfórico diluído, no experimento 14 do PCC1.

Por apresentar 5 cadeias de ácido fosfônico em sua molécula, tem-se como fato que o reagente possui potencial quelante talvez ainda maior que o verificado no ATMP. Verificou-se nos experimentos que incremento nos tempos de precipitação utilizados do presente trabalho poderiam beneficiar a remoção de óxidos de ferro do ácido fosfórico diluído, e estudos adicionais se fazem necessários para se determinar e otimizar o potencial do DTPMP para a remoção de óxidos de ferro em ácido fosfórico.

5.3 – ATMP

O ATMP se mostrou eficaz como sequestrante de ferro em ácido fosfórico. O incremento máximo encontrado na relação P_2O_5/Fe_2O_3 nos experimentos foi de 184,6%. Normalizando-se os teores de P_2O_5 do ácido, reduziu-se o teor de Fe_2O_3 de 1,46% para 0,51%, uma redução significativa. Tal redução foi obtida através da adição de 5% de reagente em relação à massa de ácido fosfórico diluído, no experimento 4 do PCC2.

Por razões econômicas, optou-se por continuar-se os estudos com o ATMP utilizado no PCC4 que, embora menos efetivo por apresentar menor teor, apresentou maior custo benefício. Tal avaliação se fez necessária já que o custo médio do reagente é elevado quando comparado à margem de venda típica do ácido fosfórico. Um dos métodos possíveis para redução de custos da rota é a recuperação dos fosfonatos de ferro gerados, onde trabalhos prévios indicam viabilidade técnica de reaproveitamento parcial dos mesmos através da alteração do pH da solução, gerando-se a solubilização parcial dos fosfonatos presentes no meio (UNIVERSITY OF FLORIDA, 2001). Tal rota, no entanto, ainda requer ser estudada em bancada, com posterior criação de método industrial de reaproveitamento.

Tem-se o potencial de redução de consumo de ATMP também através do mapeamento das condições cinéticas que favorecem a reação do mesmo com os fosfatos de ferro. Conforme apresentado na revisão bibliográfica, o ATMP pode reagir com uma ou duas moléculas

contendo óxidos de ferro. No entanto, ainda não se conhece as condições cinéticas que favorecem a reação com duas moléculas de ferro em detrimento a reação com uma molécula apenas. Tal estudo tem o potencial de reduzir o consumo do reagente em até 50%, conforme a faixa reacional que se utilizou no presente trabalho.

5.4 – Mistura de Poliacrilatos Associados à Ácidos Fosfônicos

A mistura de poliacrilatos associados à ácidos fosfônicos se mostrou pouco efetiva na remoção de contaminantes do ácido fosfórico. Embora verificou-se potencial de redução dos teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO , as massas removidas foram pequenas para ter-se viabilidade de utilização industrial do produto.

5.5 – Testes Industriais

Através dos resultados dos dois testes industriais, verificou-se viabilidade industrial das rotas de redução do teor de ferro em ácido fosfórico através do uso do ácido aminotri(metileno fosfônico) (ATMP) como potencial sequestrante de ferro para ácido fosfórico. As rotas industriais desenvolvidas possuem aplicabilidade para outros reagentes com capacidade de complexação de óxidos de ferro, e desenvolvimentos futuros podem se beneficiar das mesmas.

Testes industriais de maior duração se fazem necessários para se verificar o potencial do ATMP como inibidor de incrustações nos sistemas de concentração e na qualidade dos fertilizantes produzidos com uso da rota. Com a redução dos óxidos de ferro presentes no ácido já na etapa de ataque, tem-se a minimização de precipitáveis em sua concentração, sendo essa uma rota potencial de incremento de campanha nos trocadores de calor. Verificou-se o incremento do P_2O_5 disponível presente no ácido fosfórico produzido no decorrer dos testes industriais, o que viabilizaria incrementos de teor de P_2O_5 solúvel nos fertilizantes produzidos, assim como a redução dos tempos de cura na produção de TSP.

5.6 – Considerações Finais

A rotas desenvolvidas requerem maiores estudos para uso industrial continuado, por se tratar de um método ainda não utilizado industrialmente no mundo. Como o ATMP é um ácido orgânico, produto da reação de ácido fosforoso, amônia e formaldeído, ele apresenta um valor

agregado maior do que o ácido fosfórico, com um consequente elevado custo de aplicação industrial. Dessa forma, a rota deve ser otimizada financeiramente, já que a cadeia produtiva de fertilizantes não consegue absorver grandes elevações de custos, sobretudo com utilização de concentrados fosfáticos oriundos de rochas ígneas. Para viabilização econômica da rota proposta, recomenda-se o desenvolvimento de trabalhos futuros com ênfase no estudo cinético das reações executadas, sobretudo no que tange a definição da ordem das reações de remoção dos óxidos de ferro.

Trabalhando-se na hipótese de utilização de outros ácidos fosfônicos orgânicos, tem-se diversos reagentes ainda não amplamente testados, tais como o HEDP, que podem apresentar maior potencial de redução de óxidos de ferro em ácido fosfórico. Tem-se também o potencial desenvolvimento de outros reagentes seletivos aos óxidos de ferro, de menor custo em relação aos ácidos fosfônicos orgânicos, assim como rotas de separações físicas e magnéticas no ácido fosfórico, ainda pouco exploradas. A alteração do estado de oxidação dos óxidos de ferro presentes no ácido fosfórico também se apresenta como rota a ser desenvolvida, já que tal mudança pode incrementar a capacidade de remoção dos mesmos, e torna-los mais suscetíveis à reações com reagentes como ácido oxálico e outros ácidos.

A indústria do fosfato tem, portanto, grandes desafios subsequentes no que tange à qualidade das reservas minerais, associadas ao crescente custo de exploração das mesmas. Com o incremento dos teores de contaminantes e queda dos teores de P_2O_5 , a indústria nacional necessariamente deverá desenvolver rotas de purificação de seus produtos, de forma a permanecer competitiva e com capacidade de manufaturar produtos dentro das especificações requeridas agronomicamente.

Referências Bibliográficas

ABNT. **Ácido fosfórico para uso industrial (inclusive alimentar) - Determinação do teor de alumínio pelo método de absorção atômica - Método de ensaio**. São Paulo: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1989.

ABNT. **Acido Fosfórico Para Uso Industrial - Determinação do Teor de Magnésio Pelo Método de Absorção Atômica**. São Paulo: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1990.

ALBUQUERQUE, G. D. A. S. C. **A Produção de Fosfato no Brasil: Uma Apreciação Histórica das Condicionantes Envolvidas**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1996. ISBN 0103-6319.

ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, A.; LOPES, A. S. **Os Adubos e a Eficiência das Adubações**. 3ª. ed. São Paulo: ANDA Associação Nacional para Difusão de Adubos, 1998.

ANDA. ANDA. **Associação Nacional para Difusão de Adubos**, 03 fev. 2018. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00&ver=por>>.

BEATON, J. **Efficient Fertilizer Use Manual**. [S.l.]: Mosaic, 2006.

BECKER, P. **Phosphates and Phosphoric Acid: Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process**. 2ª. ed. New York: Marcel Dekker, INC, 1989.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

CNA. **Balanço 2016 Perspectivas 2017**. [S.l.]: Confederação da Agricultura e Pecuária no Brasil, 2016.

CONAB. **Indicadores da Agropecuária**. Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília. 2017.

DNPM. **Balanço Mineral Brasileiro 2009**. Brasília, DF. 2010.

FRAZIER, A. W. et al. Phase System Fe₂O₃-K₂O-P₂O₅-H₂O at 25°C. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2, 1989.

GILMOUR, R. **Phosphoric Acid - Purification, Uses, Technology, and Economics**. Boca Raton: CRC Press, 2014. <https://doi.org/10.1201/b16187>

HARTLEY, F. R. **The Chemistry of Organophosphorus Compounds**. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.

HILAKOS, S. W. **Jacob's New Process For Removing Iron From Phosphoric Acid**. Clearwater: 39th Annual Clearwater Conference. 2015.

IFA. **Fertilizer Outlook 2017 – 2021**. Marrakech : International Fertilizer Association (IFA) , 2017.

IFDC. **IFDC Fertilizer Analytical Manual**. [S.l.]: IFDC, 1996.

IHS. Chemical Economics Handbook - Phosphoric Acid. **IHS Markit**, 2015. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/phosphoric-acid-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 2018 fev. 01.

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 Indústria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil**. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, p. 244. 1999.

LEAL FILHO, L. **Aspectos Relevantes da Flotação de Fosfatos Ígneos**. [S.l.]. 2013.

LOBO, V. **O Mercado e o Desafio da Indústria de Fertilizantes no Brasil**. [S.l.], p. 17. 2008.

LOPES, ; GUILHERME, L. R.. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos**. São Paulo: ANDA, 2000.

LOPES, A. S. **Solos sob Cerrado: Manejo da Fertilidade para a Produção Agropecuária**. São Paulo: ANDA, 1994.

LOUIE, D. K. **Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing**. Ontario: DKL Engineering, 2005.

LUZ, A. B. D.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. D. **Tratamento de Minérios**. 4ª Edição. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2004.

MAPA. Decreto nº 4.954 de 14 de Janeiro de 2004, p. 35, Janeiro 2004.

MAPA. **Instrução Normativa MAPA 5/2007**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2007.

MAPA. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2014.

MB CATALISADORES. **Processos de Fabricação de Ácido Sulfúrico**. [S.l.]. 1999.

MCKETTA, J. J. **Encyclopedia of Chemical Processing and Design**. Michigan. 1982.

MECS. **Ácido Sulfúrico - Treinamento Operacional**. [S.l.]. 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.

MOSAIC FERTILIZANTES. **Caracterização por MEV de fosfatos**. Araxá. 2009.

- NAHAS, E. **Ciclo do Fósforo: Transformações Microbianas**. Jaboticabal: FUNEP, 1991.
- PORTAL BRASIL. Agronegócio deve ter crescimento de 2% em 2017. **Portal Brasil**, 2016. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/12/agronegocio-deve-ter-crescimento-de-2-em-2017>>. Acesso em: 01 jun. 2017.
- 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/agronj2003.2930>
- SAITO, M.; CAMISASSA, I. **Tipologia de Apatita do Minério Sílico-Carbonatado da Mina do Barreiro, Araxá/MG**. Araxá. 2013.
- SINDEN, J. Effect of Rock Quality on TSP and SSP Production. **Phosphorus & Potassium**, 1993. 27-32.
- SLACK, A. V. **Phosphoric Acid, Part 1**. New York: Marcel Dekker, INC, v. 1, 1968.
- SMITH, P. A. **Phosphoric Acid/Wet Process: What Process?** Engis: Prayon Developpment S.A., 1988.
- SMITH, P. A. **What is a High Grade Phosphate?** 3rd International Fertilizer Seminar. [S.l.]: [s.n.], 1991.
- SMITH, P. A. **Basic Philosophy of Phosphoric Acid Production**. Amman. 1993.
- SMITH, P. A. **Dihydrate Crystal Morphology**. Paul Smith & Associates. [S.l.], p. 20. 2006.
- 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. A. **Superphosphate: Its History, Chemistry, and Manufacture**. Washington. D.C.: [s.n.], 1964.
- UNITED NATIONS, D. O. E. A. S. A. P. D. **World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables**. New York: [s.n.], 2017.
- UNIVERSITY OF FLORIDA. **Decreasing Iron Content in Wet-Process Phosphoric Acid**. Bartow: FIPR, 2001.
- VALE FERTILIZANTES. **Araxá Reserv Audit**. Araxá: Internal Report, 2010.
- VALE FERTILIZANTES. **Apresentação Institucional**. Vale Fertilizantes S.A. Uberaba. 2011.