

BC

FD-1319

WALTER VALERY JUNIOR

**PROCESSO DE BENEFICIAMENTO
PARA OBTENÇÃO DE UMA CARGA
MINERAL NOBRE A PARTIR DO
FOSFOGESSO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mineral.

CONSULTA
FD-1319

São Paulo, 1992

WALTER VALERY JUNIOR

Eng^o de Minas, Escola Politécnica da USP, 1986

**PROCESSO DE BENEFICIAMENTO
PARA OBTENÇÃO DE UMA
CARGA MINERAL NOBRE A PARTIR
DO FOSFOGESSO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mineral.

Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves

Depto. Engenharia de Minas da EPUSP

São Paulo, 1992

9103-81

Dedico este trabalho aos
meus pais e à minha
esposa Patrícia.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus agradecimentos a todas as pessoas que possibilitaram a execução deste trabalho e que tenham colaborado para a realização do mesmo.

- À Serrana S.A., especialmente ao engo. Ricardo Neves de Oliveira pela orientação no início de minha carreira profissional e colaboração fundamental na concepção e primeiros estudos deste trabalho; aos engos. Robert Gellert Paris Junior e Roberto Busato Belger por permitirem a continuidade de minha especialização.

- Ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, orientador do trabalho, pelas críticas, opiniões, amizade e forte influência em minha formação na área mineral.

- Ao Professor e grande amigo Fábio José Prati cujas opiniões foram e serão sempre de muita importância.

- Ao Professor José Luiz Beraldo pelos comentários, orientação e influência em minha carreira.

- Ao Professor Laurindo de Salles Leal Filho pela contribuição com críticas e observações.

- Ao engo. Salomão Solino Evelin pela orientação durante o transcorrer dos trabalhos experimentais na fase semi-industrial.

- Ao engo. Sérgio Túlio Antunes sobretudo pelas discussões construtivas.

- Aos técnicos Carmen Lúcia Galera de Azevedo, Celso Luiz Vendramin, Dircon Lemos da Cunha e toda equipe do Centro de Tecnologia Mineral e Usina 310 da Serrana.

- Ao estagiário, hoje engenheiro, Diógenes Jerônimo pela participação em campanhas de amostragem, ensaios laboratoriais e tratamento de dados.

- Ao geólogo Richard Luiz Marguti e Donizete Aparecido Marcos pelo apoio nos trabalhos de geologia, topografia e desenho.

- Aos colegas Flávio Henrique Torres, Dirce Rodrigues de Lara e Regiane C. Tavares pelo apoio nas pesquisas e na organização da bibliografia.

- À Maria de Fátima Vieira Bicas, Luisa Ballabio Cruz e Rosângela da Silva pelo esforço e dedicação na edição do texto.

SUMÁRIO

	página
SUMÁRIO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
NOTA SOBRE A REDAÇÃO	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - INTRODUÇÃO	4
2.2 - FASES DE CRISTALIZAÇÃO DO SULFATO DE CÁLCIO	6
2.3 - GESSO NATURAL E ANIDRITA NATURAL	11
2.3.1 - Ocorrência	11
2.3.2 - Reservas	12
2.3.3 - Lavra e processamento	15
2.3.4 - Produção mundial de gesso natural	18
2.4 - GESSO E ANIDRITA COMO SUBPRODUTOS	21
2.5 - O FOSFOGESSO	23
2.5.1 - Processos de fabricação de ácido fosfórico por via úmida	23
2.5.2 - Produção de fosfogesso	31
2.6 - O FOSFOGESSO DE JACUPIRANGA	34
3. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA MATÉRIA PRIMA: CONCENTRADOS DE ROCHA FOSFÁTICA E FOSFOGESSO	38
3.1 - IMPUREZAS NOS CONCENTRADOS DE ROCHA FOSFÁTICA	39
3.2 - REATIVIDADE DOS CONCENTRADOS DE ROCHA FOSFÁTICA E MORFOLOGIA CRISTALINA DO FOSFOGESSO	42
3.2.1 - Cristais aciculares	47

3.2.2 - Cristais tubulares mono-dispersos	47
3.2.3 - Cristais compactos	48
3.2.4 - Agregados policristalinos	49
3.3 - IMPUREZAS NO FOSFOGESSO	49
3.3.1 - Impurezas solúveis	50
3.3.2 - Impurezas insolúveis	51
3.3.3 - Impurezas co - cristalizadas no fosfogesso	52
3.3.4 - Sais de cálcio de fluoretos metálicos complexos	61
3.4 - PRINCIPAIS IMPUREZAS DO FOSFOGESSO E SUA INFLUÊNCIA DO PONTO DE VISTA DE APLICAÇÃO	64
3.4.1 - Mica	65
3.4.2 - Ferro	65
3.4.3 - P205 insolúvel	66
3.4.4 - P205 solúvel	67
3.4.5 - Sílica	68
3.4.6 - Matéria orgânica	68
3.4.7 - Flúor	68
3.4.8 - Metais alcalinos	69
3.5 - CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO FOSFOGESSO BRUTO RECÉM - PRODUZIDO DE JACUPIRANGA	69
3.5.1 - Procedimento de amostragem	73
3.5.2 - Propriedades gerais	73
3.5.3 - Composição química	77
3.5.4 - Composição mineralógica	77
3.5.5 - Análises granulométricas	78
3.5.6 - Análise de alvura	80
3.5.7 - Microscopia: medição dos tamanhos de cristais	83
3.6 - CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO FOSFOGESSO BRUTO DO DEPÓSITO	86
3.6.1 - Trabalhos de pesquisa e cubagem	87
3.6.2 - Canaletas de amostragem	89
3.6.3 - Sondagem a trado	90
3.6.4 - Composição química	92
3.6.5 - Composição mineralógica	101
3.6.6 - Análises granulométricas	101
3.6.7 - Microscopia: medição dos tamanhos de cristais	102
3.6.8 - Cubagem do depósito	102
4. TRABALHO EXPERIMENTAL	106
4.1 - EXPERIÊNCIAS EM LABORATÓRIO	106
4.1.1 - 1o. produto	109
4.1.2 - 2o. produto	112
4.1.3 - 3o. e 4o. produtos	121
4.1.4 - 5o. e 6o. produtos	127

4.1.5 - 7o. ao 10o. produtos	138
4.2 - PRODUÇÃO DE FOSFOGESSO EM ESCALA PILOTO	147
4.3 - ENSAIOS EM ESCALA SEMI-INDUSTRIAL	154
4.3.1 - Circuito 1	155
4.3.2 - Circuito 2	170
4.3.3 - Circuito 3	175
5. RESULTADOS	181
6. CONCLUSÕES	185
ANEXO A - Fotomicrografias do fosfogesso recém - produzido e de suas frações granulométricas	188
ANEXO B - Tratamento estatístico dos resultados de análises químicas do depósito de fosfogesso por faixas de profundidade e por furos	199
ANEXO C - Fotografias com detalhes do processo de beneficiamento de fosfogesso (circuito 3)	212
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	228

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	Difratogramas típicos das fases dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) e anidrita II (CaSO_4).....	10
FIGURA 2:	Forma do cristal de fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, minoclínico).....	44
FIGURA 3:	Estrutura do cristal de fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	45
FIGURA 4:	Análise termodiferencial do $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (curva A), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (curva B) e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ (curva C).....	60
FIGURA 5:	Vista da fábrica de ácido fosfórico da Serrana em Jacupiranga/SP.....	71
FIGURA 6:	Saída do fosfogesso recém - produzido do processo de fabricação de ácido fosfórico.....	72
FIGURA 7:	Solubilidade do fosfogesso bruto recém - produzido em função da temperatura.....	76
FIGURA 8 :	Curva de distribuição granulométrica do passanteacumulado por determinação óptica (Malvern) e por peneiramento da amostra do fosfogesso bruto recém - produzido.....	81
FIGURA 9 :	Medidor de alvura Photovolt 575.....	82
FIGURA 10:	Distribuições de frequências de comprimento (c); largura (l) e da relação comprimento/largura (c/l) dos cristais de fosfogesso bruto recém - produzido.....	85
FIGURA 11:	Planta topográfica simplificada do depósito de fosfogesso da Serrana Fosfatados S.A. em Jacupiranga-SP.....	88
FIGURA 12:	Interpretação do método de disposição e idade do fosfogesso e operação da disposição ao longo do talude da pilha.....	98

FIGURA 13: Curvas de distribuições granulométricas do passante acumulado via determinação óptica (curvas A e B), peneiramento (curvas A1 e B1) das amostras do furo 1 (curvas A e A1) e do poço (curvas B e B1) na mesma profundidade (2 a 4 m).....104

FIGURA 14: Procedimento experimental adotado nos ensaios de laboratório para determinação preliminar da rota de processo para o beneficiamento de fosfogesso.....108

FIGURA 15: Fotomicrografias do 1o. produto e da folha de papel confeccionada com o 1o. produto, aumento 200 vezes.....111

FIGURA 16: Conjunto para testes de ciclonagem composto por bomba centrífuga Denver 1 x 1/4" e hidrociclone AKW de 40 mm.....115

FIGURA 17: Curva de distribuição granulométrica do passante acumulado por determinação óptica (Malvern) e peneiramento do 2o. produto.....119

FIGURA 18: Fotomicrografias do 2o. produto, aumento 100 vezes e do papel confeccionado com o 2o. produto, aumento 200 vezes.....120

FIGURA 19: Curva de distribuição granulométrica do passante acumulado por determinação óptica (Malvern) e peneiramento do 3o. produto.....123

FIGURA 20: Curva de distribuição granulométrica do passante acumulado por determinação óptica (Malvern) e peneiramento do 4o. produto.....124

FIGURA 21: Fotomicrografia do 3o. produto (aumento 100 vezes).....125

FIGURA 22: Fotomicrografias do 4o. produto com aumento de 100 vezes e do papel confeccionado com o 4o. produto, aumento 200 vezes.....126

FIGURA 23: Curvas de distribuição granulométrica do passante acumulado por determinação óptica (Malvern) e peneiramento do 5o. produto.....134

FIGURA 24:	Curvas de distribuição granulométrica (Malvern e peneiramento) do 6o. produto.....	135
FIGURA 25:	Fotomicrografias do 5o. produto, aumento 100 vezes e do papel confeccionado com o 5o. produto, aumento 200 vezes.....	136
FIGURA 26:	Fotomicrografias do 6o. produto, aumento 100 vezes e do papel confeccionado com o 6o. produto, aumento 200 vezes.....	137
FIGURA 27:	Curvas de distribuição granulométrica (Malvern e peneiramento) do 7o. produto.....	140
FIGURA 28:	Curvas de distribuições granulométricas (Malvern e peneiramento) do 8o. produto.....	141
FIGURA 29:	Curvas de distribuições granulométricas (Malvern e peneiramento) do 9o. produto.....	142
FIGURA 30:	Curvas de distribuições granulométricas (Malvern e peneiramento) do 10o. produto.....	143
FIGURA 31:	Fotomicrografias do 7o. produto e 8o. produto, aumento 100 vezes.....	144
FIGURA 32:	Fotomicrografias do 9o. produto, aumento 100 vezes e do papel confeccionado com o 9o. produto, aumento 200 vezes.....	145
FIGURA 33:	Fotomicrografias do 10o. produto, aumento 100 vezes e do papel confeccionado com o 10o. produto, aumento 200 vezes.....	146
FIGURA 34:	Fluxograma do circuito piloto.....	149
FIGURA 35:	Hidrociclones de classificação (4") e deslamagem (40 mm) do circuito piloto.....	150
FIGURA 36:	Células Serrana de flotação pneumática, unidade " rougher " e " scavenger " com diâmetro de 0,30 m.....	152
FIGURA 37:	Fluxograma do circuito 1, escala semi - industrial.....	156
FIGURA 38:	Fluxograma simplificado com balanço metalúrgico do circuito 1.....	160
FIGURA 39:	Gráfico da variação de K_2O (flogopita) ao longo das operações unitárias do processo no circuito 1.....	161

FIGURA 40:	Gráfico da variação de Fe_2O_3 (magnetita) ao longo das operações unitárias do processo no circuito 1.....	162
FIGURA 41:	Gráfico da variação de P_2O_5 (apatita não reagida) ao longo das operações unitárias do processo no circuito 1.....	163
FIGURA 42:	Gráfico da variação de alvura ao longo das operações unitárias do processo no circuito 1.....	164
FIGURA 43:	Fluxograma do circuito 2.....	171
FIGURA 44:	Fluxograma do circuito 3.....	176
FIGURA 45:	Balanco de massas do circuito 3 por medidas de vazão e ajustado por produção.....	183

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Fases do sistema $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e suas principais características físico-químicas.....	9
TABELA 2:	Reservas mundiais de gipsita em milhões de t.....	13
TABELA 3:	Produção mundial de gesso por países - de 1978 a 1987 (1.000 t).....	19
TABELA 4:	Principais tipos de processos comerciais de fabricação de ácido fosfórico via úmida.....	29
TABELA 5:	Produção mundial de fertilizantes fosfatados (equivalentes em toneladas de P_2O_5) à partir de ácido fosfórico e estimativa da produção de fosfogesso de 1982 a 1986 (1.000 t) (1).....	32
TABELA 6:	Produção e aplicações do fosfogesso bruto de Jacupiranga.....	35
TABELA 7:	Composição aproximada de rochas fosfáticas de diversas procedências.....	40
TABELA 8:	Possíveis substitutos do íon SO_4^{2-} no cristal de fosfogesso e seus tamanhos aproximados em Angstrom (Å).....	55
TABELA 9:	Possíveis substitutos do íon Ca^{2+} no cristal de fosfogesso e seus raios iônicos em Angstrom (Å).....	62
TABELA 10:	Alguns sais de cálcio de fluoretos metálicos complexos.....	63
TABELA 11:	Características do concentrado de rocha fosfática utilizado no período de amostragem do fosfogesso bruto recém-produzido.....	75
TABELA 12:	Características do ácido fosfórico produzido no período de amostragem do fosfogesso bruto recém-produzido.....	75
TABELA 13:	Composição química do fosfogesso bruto recém-produzido.....	77

TABELA 14:	Composição mineralógica do fosfogesso bruto recém-produzido.....	78
TABELA 15:	Análise granulométrica por peneiramento e distribuição de teores por frações para o fosfogesso bruto recém-produzido.....	79
TABELA 16:	Medidas de alvura das frações granulométricas do fosfogesso bruto recém-produzido.....	83
TABELA 17:	Resultados de análises de $P_{20}O_5$, índice de acidez e umidade das canaletas C1, C2, C3, C4 e C5.....	91
TABELA 18:	Resultados de análises de índice de acidez e umidade dos furos F1 a F8.....	93
TABELA 19:	Resultados de análises químicas dos furos F1 a F8 de amostras correspondentes a profundidades de 2 a 4 m, 8 a 10 m e 18 a 20 m.....	95
TABELA 20:	Resultados de análises do depósito (médias e desvios-padrão) para as áreas entre os furos F1 a F6, F7 a F8 (deposição mais recente) e F1 a F8 (global).....	99
TABELA 21:	Resultados de análises de compostos solúveis na área de deposição mais recente (furos 7 e 8).....	100
TABELA 22:	Composição mineralógica do fosfogesso bruto do depósito (composição das amostras dos furos F1 a F8).....	101
TABELA 23:	Medição dos tamanhos de cristais do fosfogesso bruto do depósito.....	105
TABELA 24:	Análises de controle para as principais impurezas do fosfogesso.....	109
TABELA 25:	Características do 1o. produto.....	110
TABELA 26:	Distribuição granulométrica e de teores do 1o. produto.....	113
TABELA 27:	Condições de ensaio e resultados da ciclonagem para geração do 2o. produto.....	116
TABELA 28:	Características do 2o. produto.....	117

TABELA 29:	Características do 3o. e 4o. produtos.....	121
TABELA 30:	Condições e resultados dos ensaios preliminares de flotação em bancada.....	132
TABELA 31:	Características do 5o. e 6o. produtos.....	133
TABELA 32:	Características do 7o. ao 10o. produtos.....	139
TABELA 33:	Parâmetros de operação e resultados obtidos com o circuito 1 de beneficiamento do fosfogesso em escala semi-industrial.....	165
TABELA 34:	Resultados comparativos entre o circuito pneumático e mecânico de flotação testados no circuito 1.....	168
TABELA 35:	Parâmetros de operação e resultados obtidos com o circuito 2 durante o período de operação em 2 turnos (setembro e outubro de 1989).....	173
TABELA 36:	Parâmetros de operação e resultados obtidos com o circuito 2 durante o período de operação em 3 turnos (novembro de 1989 a início de fevereiro de 1990).....	174
TABELA 37:	Parâmetros de operação e resultados obtidos com o circuito 3 no período de março a abril de 1990.....	177
TABELA 38:	Parâmetros de operação e resultados obtidos com o circuito 3 no período de julho de 1990 a abril de 1991.....	178
TABELA 39:	Valores de recuperação por produção (massa produzida / massa alimentada) calculado à partir da massa transportada (peso de caminhões) e da massa alimentada (medida no tapete de alimentação) no período de julho de 1990 a março de 1991.....	184

NOTA SOBRE A REDAÇÃO

Na redação deste trabalho, foram utilizados alguns termos em inglês por não haver tradução satisfatória. São alguns exemplos: rougher, scavenger, underflow, overflow, apex, vortex, lattice, U.R. (unreacted), etc.

As unidades utilizadas foram as do SIU e para as análises granulométricas por peneiramento foi adotada a série Tyler.

A designação dos tamanhos ou faixas granulométricas é feita pelo número da malha precedido de um sinal (+) ou (-), respectivamente, significando retido ou passante. Por exemplo, a notação - 200 + 325 # significa a fração granulométrica passante na malha 200 e retida na 325. Também foram usadas as notações d50, d90 e d10 significando diâmetros nos quais são passantes, respectivamente 50%, 90% e 10% do material.

As diluições de polpa, indicadas por porcentagem de sólidos ou % sol. correspondem a porcentagem em peso.

As limitações do editor de texto utilizado (wordstar 4.0) obrigaram a adoção de alguns artifícios gráficos para a representação de:

- dimensão em Angstrom: Å
- dimensão micrômetro: µm
- fórmulas químicas em algumas tabelas feitas pelo Lotus 1,2,3: P205, Ca²⁺, etc.
- notação de (média +/- desvio-padrão) para os intervalos de confiança.

Algumas tabelas não apresentam acentuação ou cedilha por terem sido feitas com a planilha eletrônica Lotus 1,2,3 que não dispõe de tais recursos.

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um processo de beneficiamento para obtenção de uma carga mineral nobre a partir de fosfogesso, o subproduto da fabricação de ácido fosfórico.

O processo desenvolvido com o fosfogesso da Serrana S.A. localizada em Jacupiranga, Estado de São Paulo, mostrou ser possível a remoção de impurezas (silicatos, óxidos, etc.) e a adequação dos tamanhos de partículas através, de operações que incluem classificação por ciclones, flotação, peneiramento, espessamento e filtração.

No mundo todo são gerados volumes expressivos do subproduto fosfogesso caracterizando-o como sério problema ambiental.

Das 350 mil toneladas anualmente geradas pela Serrana, apenas uma parte é utilizada em aplicações pouco nobres ou de baixo valor de comercialização como aditivo para fabricação de cimento (260 mil t/ano) e corretivo de solos (20 mil t/ano).

O processo aqui apresentado possibilita a obtenção de um fosfogesso com alto grau de pureza viabilizando sua aplicação como carga mineral para a indústria de papel e, posteriormente para as indústrias de plásticos, borrachas, tintas, etc.

Os resultados industriais com a utilização do fosfogesso puro em papéis mostram a possibilidade de se aumentar a quantidade de carga sem perder as características mecânicas, e com ganhos de alvura e produtividade.

A nova aplicação como carga está num estágio bastante promissor e do ponto de vista econômico e ambiental é muito interessante.

ABSTRACT

This work presents the development of the beneficiation process to attain a superior mineral filler from phosphogypsum, the by-product of acid phosphoric production.

The process developed with Serrana S.A. phosphogypsum, located in Jacupiranga, São Paulo state, has shown it is possible to remove impurities (silicates, oxides, etc.) and to improve particle size distribution by operations such as wet classification in hydrocyclones, froth flotation, screening, thickening and filtering.

All over the world, done to expressive quantities generated, phosphogypsum is considered a serious environmental problem.

Only part of 350 thousands t/year Serrana phosphogypsum is used as cement retarder and for soil amendment, which have low market values.

The process here presented yields a high purity phosphogypsum for utilisation as mineral filler in the paper industry and also plastic, rubber and paint industries.

Industrial results have shown that is possible to increase the level of filler, increasing productivity, whiteness and mechanical properties of the final paper.

This new application as filler is in a very promising stage and on behalf of economic and environmental views it is quite interesting.

1. INTRODUÇÃO

O fosfogesso é um subproduto da fabricação de ácido fosfórico, que por sua vez é matéria-prima para a produção de fertilizantes.

A maior parte da produção mundial de fertilizantes é feita através do ácido fosfórico obtido pelo processo via úmida. Neste processo, o concentrado de rocha fosfática reage com o ácido sulfúrico produzindo ácido fosfórico e o subproduto, sulfato de cálcio, ou fosfogesso, normalmente separado por filtragem.

Devido aos expressivos volumes envolvidos, o fosfogesso representa no mundo todo um sério problema ambiental, pois requer áreas cada vez maiores para sua disposição.

Atualmente, existem algumas aplicações para o fosfogesso tal qual ele é gerado no processo de fabricação de ácido fosfórico. Destacam-se as aplicações na fabricação de cimento, na agricultura e na construção civil para a produção de placas divisórias, forros, etc.

Tais aplicações, além de representarem um volume pequeno comparado ao volume de fosfogesso disponível, são muito pouco nobres e conferem baixo valor agregado ao subproduto. A receita obtida com a venda do fosfogesso para estes fins, muitas vezes, apenas remunera os custos de transporte, manuseio e disposição.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um processo inédito de beneficiamento do fosfogesso, viabilizando sua utilização como carga mineral de alta

qualidade para as indústrias de papel e, posteriormente, para as indústrias de plásticos, borrachas e tintas.

Através deste processo, é possível agregar um valor elevado ao fosfogesso e reduzir consideravelmente o problema ambiental de deposição de rejeitos.

Os trabalhos aqui apresentados iniciaram-se em novembro de 1987 com o fosfogesso produzido pelo Complexo Mínero-Químico da Serrana S.A. localizada em Jacupiranga, Estado de São Paulo.

Todos os estudos foram desenvolvidos com os recursos do Centro de Tecnologia Mineral da Serrana e dividiram-se em:

- Levantamento de informações sobre o tema, enfocando processos e também as aplicações do fosfogesso.
- Caracterização tecnológica das possíveis matérias-primas e conceituação de impurezas do ponto de vista da matéria-prima e da aplicação como carga mineral, especialmente para papéis.
- Desenvolvimento dos trabalhos experimentais desde o laboratório até a escala semi-industrial, conduzindo o processo de forma iterativa até se atingir um produto aceitável para a aplicação, definindo-se assim sua especificação em conjunto com os consumidores.
- Análise dos resultados obtidos através deste trabalho, considerações sobre o projeto de uma usina industrial e considerações sobre o desenvolvimento de novos produtos a partir do fosfogesso puro.

- São também apresentadas neste trabalho as vantagens da aplicação industrial desta nova carga mineral na Indústria de Papel e as perspectivas do ponto de vista ambiental.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

O caráter inédito do desenvolvimento aqui apresentado foi confirmado pela inexistência de referências a respeito de processos envolvendo operações de beneficiamento ou purificação do subproduto fosfogesso.

As informações obtidas de bancos de dados internacionais pelo "Sistema Dialog", sediado na Califórnia, EUA, referem-se apenas a processos químicos de purificação do fosfogesso e do dessulfogesso, o produto da dessulfurização de gases de combustão, que será apresentado no capítulo 2.4. Tais processos envolvem reações hidrotermais para a solubilização e recristalização do sulfato de cálcio e, para tanto, exigem elevados consumos de água e energia (1)*, (2), (3). Alguns processos envolvem, ainda, operações de branqueamento com ozônio (4), (5) e (6) e remoção de contaminantes radioativos através da desidratação do fosfogesso por ácido sulfúrico concentrado ou sua solubilização em água e posterior recristalização (7), (8) e (9).

São também conhecidos processos para o reaproveitamento do

(* Os números entre parênteses referem-se à bibliografia citada.

enxofre a partir do fosfogesso (9) e (10).

Com relação especificamente à aplicação de fosfogesso como carga mineral na fabricação de papéis, as principais informações são procedentes da ex-União Soviética.

MARIANTCHIK, (11) e (12), demonstrou a possibilidade de se utilizar o fosfogesso como carga mineral substituindo-se integralmente o caulim na produção de papéis. Mostrou, ainda, que a substituição do caulim pelo fosfogesso permite aumentar a resistência mecânica do papel. Outros autores, (13), (14), (15) e (16), discutem as vantagens da aplicação do fosfogesso e as adaptações necessárias aos processos de fabricação de papel. IVANOVA e BENTCHEVA, (17), avaliaram a aplicação de fosfogesso como carga em papéis na Bulgária.

Obteve-se alguma informação sobre desenvolvimentos na Finlândia, com o fosfogesso da empresa Kemira Oy, situada em Siilinjärvi. Lá, o desenvolvimento foi direcionado para a aplicação do fosfogesso purificado e micronizado como pigmento para "coating", ou seja, revestimento para determinados tipos de papéis (18), (19) e (20).

Tanto para o soviético como finlandês, não se conseguiu indicações sobre o tipo de tratamento do fosfogesso, porém a semelhança do subproduto desses países com o de Jacupiranga constituiu-se em fator positivo e encorajador para o desenvolvimento deste trabalho.

A experiência de algumas empresas na Espanha (21), (22) e (23) e até mesmo no Brasil com a utilização do sulfato de

cálcio na forma de gipsita natural como carga para papéis reforçou a indicação da potencialidade do projeto.

2.2 - FASES DE CRISTALIZAÇÃO DO SULFATO DE CÁLCIO

Existem cinco fases diferentes de cristalização dos sistemas $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, a saber: sulfato de cálcio dihidratado ou dihidrato, sulfato de cálcio hemihidratado ou hemidrato, anidrita III, anidrita II e anidrita I. Normalmente, a palavra gesso refere-se à fase dihidrato mas, algumas vezes, por extensão imprópria, é utilizada como termo genérico para outras fases.

O dihidrato e a anidrita II ocorrem em forma natural ou são obtidos como subprodutos em processos químicos. As fases metaestáveis do hemidrato, anidrita III e a anidrita II "calcificada" são obtidas a partir da desidratação do dihidrato. Estas fases é que apresentam importância industrial. A anidrita I é estável somente a temperaturas superiores a 1.180°C e não tem nenhuma importância industrial.

A temperatura de equilíbrio entre o dihidrato e anidrita II está por volta de 42°C ; abaixo desta temperatura, o dihidrato permanece estável e acima dela, a anidrita II mantém estabilidade (24).

A fase hemidrato ocorre nas formas e que diferem no tamanho e forma dos cristais, além da relação de energia entre elas e suas características de aplicação.

A anidrita III existe como - anidrita III, - anidrita III e - anidrita III', cujos traços característicos e condições de preparação assemelham-se ao - hemidrato e - hemidrato.

Por último, a existência da anidrita III como uma fase específica é questionada por alguns autores que apenas a consideram como hemidrato desidratado (25).

A tabela 1 apresenta as diferentes fases do sistema $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ com suas respectivas características físicas e químicas.

ESTRUTURAS CRISTALINAS, SAIS DUPLOS E CRISTAIS MISTOS

O dihidrato (monoclínico) forma uma estrutura cristalina estratificada em camadas (26) e (27), com água de cristalização intercalada.

A água de cristalização intercalada entre as camadas é responsável pela fácil desagregação da gipsita natural. Ativada por energia, esta água de cristalização pode ser facilmente liberada. Isto resulta na conversão da estrutura cristalina para o hemidrato metaestável e mais compacto (romboédrico). Nesta estrutura, a água se assenta livremente, ligada em canais, e pode ser removida completamente através de energia adicional, formando a fase anidrita III que tem uma estrutura cristalina semelhante à do hemidrato. A anidrita II exibe o pacote de íons mais denso e reatividade com a água relativamente baixa.

A determinação das fases de cristalização do sistema $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ pode ser feita através da difração de raios-x,

análise gravimétrica do conteúdo de água de cristalização ou por microscopia óptica.

A figura 1 apresenta os difratogramas típicos das fases dihidrato, - hemidrato e anidrita II.

O sulfato de cálcio forma também sais duplos, triplos e cristais mistos, dos quais podemos citar os mais importantes:

. SINGENITA: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

. POLIHALITA: $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ocorre em depósitos de sais

. ETRINGITA: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, é importante na química do cimento.

Ocorre isomorfismo com compostos do meio da reação na obtenção de sulfato de cálcio por processos químicos. Por exemplo, o $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e o $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{AlF}_6^{3-}$ podem ser incorporados isomorficamente à rede do sulfato de cálcio do fosfogesso obtido a partir do processo via úmida de fabricação de ácido fosfórico. O Na^+ é incorporado até 0,02% a estrutura do dihidrato e 0,2% a estrutura do hemidrato.

Os cloretos não são incorporados, nem isomorficamente, nem como sais duplos do sulfato de cálcio. Isto é importante nos processos de dessulfurização e de produção de hemidrato em soluções de cloreto de cálcio.

TABELA 1 - Fases do sistema CaSO₄/H₂O e suas principais características físico-químicas

FASES	DESCRICAO	CONTEUDO DE AG COMBINADA (%)	DENSIDADE (g/cm ³)	PESO MOLECULAR (g/mol)	SOLUBILIDADE EM AGUA A 20°C (g/100 g SOLUCAO)	TEMPERATURA PRODUCAO (°C)
CaSO ₄ .2H ₂ O Sulfato de Calcio dihidratado monoclinico	Gipsita natural gesso subproduto	20,92	2,31	172,17	0,21	40
CaSO ₄ .1/2 H ₂ O - sulfato de calcio hemihidratado romboedrico	- hemidrato - plaster plaster de Paris stucco	6,21	2,619 - 2,637	145,15	0,88	120 - 180
CaSO ₄ .1/2 H ₂ O - sulfato de calcio hemihidratado romboedrico	- hemidrato - plaster gesso de autocla	6,21	2,757	145,15	0,67	80 - 180
CaSO ₄ III anidrita III anidrita soluvel hexagonal	anidrita III anidrita III	0	2,580	136,14	0,67 - 0,88	290 (seco) 110 (umid)
CaSO ₄ II anidrita II anidrita insoluvel rombico	anidrita anidrita natural anidrita subprod anidrita calcina gesso anidro	0	2,93 - 2,97	136,14	0,27	300 - 600
CaSO ₄ I anidrita I cubico	anidrita de alta temperatura	0	n.d.	136,14	-	-

ANIDRITA II

α - HEMIDRATO

DIHIDRATO

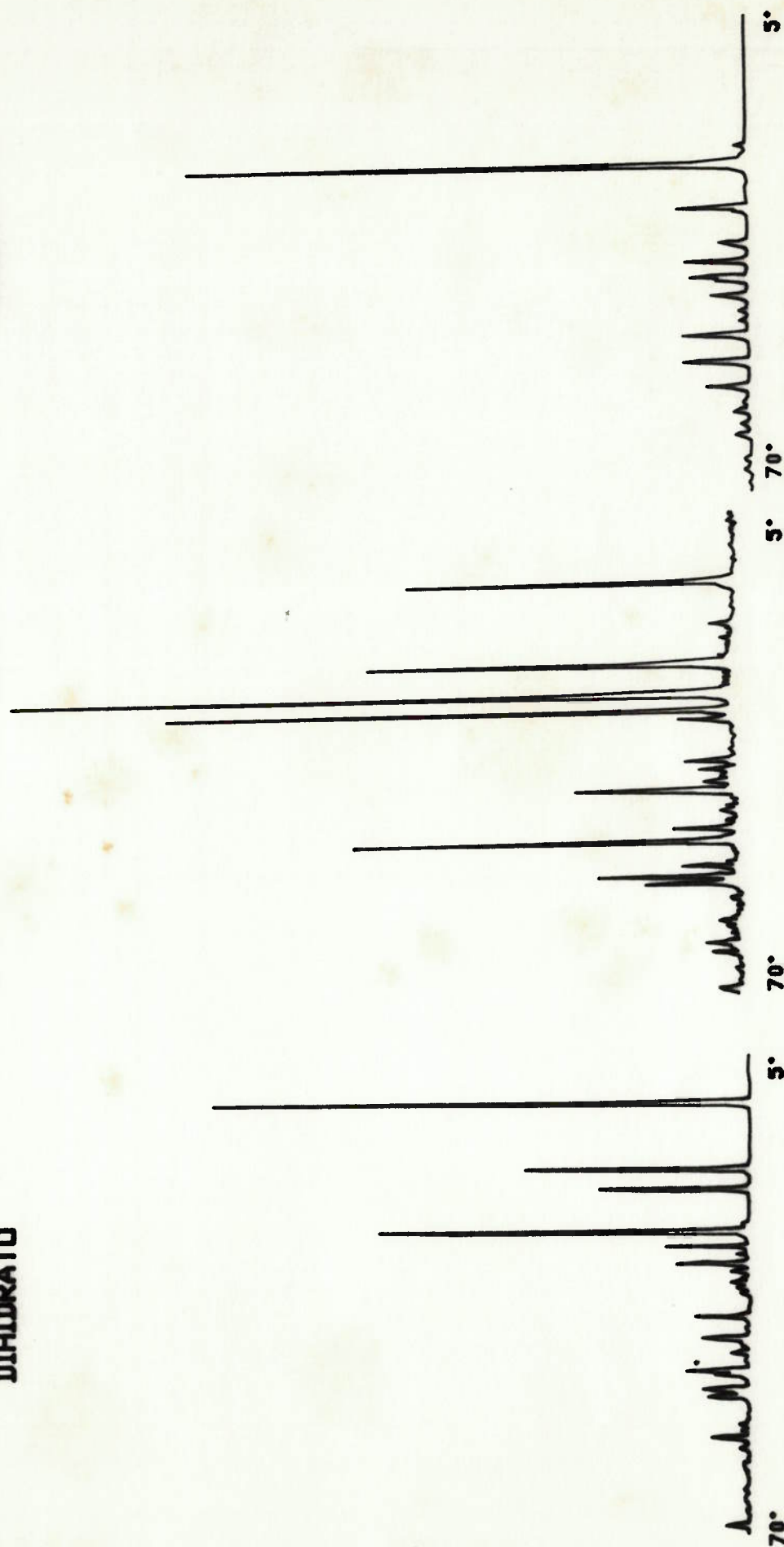


Figura 1 : Difratogramas típicos das fases dihidrato, α - hemidrato (CaSD4 . 0,5 H2O) e anidrita II (CaSD4)

2.3 - GESSO NATURAL E ANIDRITA NATURAL

2.3.1 - OCORRÊNCIA

Como dissemos, as fases do sistema $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ que ocorrem na natureza são o gesso natural ou gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dihidrato) e a anidrita natural (CaSO_4). Esses minerais são encontrados em grandes depósitos de evaporitos, geralmente de fácil acesso, originados de bacias marinhas e associados a camadas de sais. Depósitos espessos foram formados, em especial, durante os períodos Permiano, Triássico e Terciário. As teorias atualmente mais aceitas consideram que principalmente a gipsita era formada no desenvolvimento dos depósitos; sob condições de aumento de pressão e temperatura, a anidrita se desenvolveu a partir da gipsita, localmente e num estágio posterior. Considera-se também que parte da anidrita sofre o processo reverso, retornando à forma de gipsita (28). A gipsita e anidrita naturais podem conter impurezas de baixa solubilidade e compostos inertes como calcário, dolomita e argila.

Normalmente, os depósitos naturais de gipsita e anidrita apresentam como constituinte menor (abaixo de 1%) a fase hemidrato. Neste caso, de "ocorrência natural", o hemidrato é chamado de bassanita.

O gesso ou gipsita e a anidrita, dependendo de sua composição estrutural, podem receber denominações diferentes: selenita (gipsita cristalina e limpa), "alabastro" (gipsita

compacta e fina), "satin spar" (gipsita fibrosa), anidrita grosseira, anidrita fina, etc.

A cor pode variar também, do branco, cinza, avermelhado ao preto.

2.3.2 - RESERVAS

Segundo Roskill (29), as reservas de anidrita são maiores que as de gipsita, porém apresentam uso econômico muito limitado. Por este motivo, iremos considerar apenas as reservas de gipsita. A tabela 2 mostra que as estimativas das reservas mundiais de gipsita excedem 2,3 bilhões t. Esta é, contudo, uma estimativa conservadora.

Nos E.U.A., as reservas de gipsita estão concentradas em cinco áreas principais: os Grandes Lagos, Texas, Novo México, Oklahoma e Kansas e várias bacias nas Montanhas Rochosas.

No Canadá, as principais reservas localizam-se em Nova Escócia, New Brunswick, Ontário, Manitoba, Colúmbia Britânica e Newfoundland.

Na França, as reservas de gesso na Bacia de Paris são consideradas quase que ilimitadas. As camadas de gesso se estendem por mais de 8.000 km², com espessuras de até 55 m.

As reservas na Alemanha também são substanciais. Os depósitos mais importantes estão próximos a Stadtoldendorf, na borda das montanhas Harz e na área da Werra-Fulda. Muitos dos países próximos ao Mediterrâneo possuem também grandes depósitos de gipsita.

TABELA 2: Reservas mundiais de gipsita (milhões de t)

	Reservas
AMÉRICA DO NORTE E CENTRAL	
USA	730
CANADÁ	450
MÉXICO	70
OUTROS	20
AMÉRICA DO SUL	40
EUROPA	800
ÁSIA	90
ÁFRICA	70
OCEANIA	70
TOTAL	2.340

Fonte: (29)

Gipsita e anidrita são largamente distribuídas pelo Reino Unido, com os maiores depósitos em Cumbria, Yorkshire, Midlands e Sussex.

No Brasil, as reservas (medidas + indicadas + inferidas), oficialmente aprovadas, ascendiam a 913.064 mil t ao final de 1986. Deste total, a parcela constituída pelas reservas medidas mais indicadas representa 71%. Estas reservas estão distribuídas em oito unidades da federação sendo que 90% estão concentradas nos Estados do Pará (63%) e Pernambuco (27%).

A porção das reservas nacionais que apresenta melhores condições de aproveitamento econômico é a situada na Bacia do Araripe, região fronteiriça dos Estados do Piauí, Ceará e Pernambuco, com destaque para as deste último. O aproveitamento das reservas do Pará tem como fatores impeditivos a grande distância dos centros consumidores e deficiências de infra-estrutura, que muito dificilmente sofrerão modificações num horizonte de tempo alcançável por planejamento.

São também conhecidas ocorrências de gipsita em outras unidades da federação e que ainda não tiveram as suas reservas dimensionadas. Assim, sabe-se que sondagens realizadas nas regiões de Socorro e Laranjeiras, em Sergipe, revelaram a existência de camadas de gipsita e anidrita; no Rio de Janeiro são encontradas camadas argilosas com gipsita em sedimentos cretáceos nas proximidades do Cabo de São Tomé; ainda são conhecidas ocorrências no Acre e em Rondônia. No

município de Camamu - Bahia, existe uma jazida que foi até objeto de concessão de lavra, declarada sem efeito pelo DNPM face à inviabilidade do aproveitamento econômico das reservas (30) e (31).

2.3.3 - LAVRA E PROCESSAMENTO

A gipsita é lavrada tanto em operações a céu-aberto como subterrânea, apesar de que a grande maioria dos depósitos são lavrados a céu-aberto empregando métodos e equipamentos convencionais como "draglines", "scrapers" e "shovels". A gipsita tende a absorver a força gerada nas detonações com explosivos, daí a necessidade de uma malha fechada com pequeno espaçamento entre os furos, para gerar na detonação uma fragmentação satisfatória. Como a maior parte da gipsita é usada na forma bruta, é essencial a remoção de toda a cobertura nas lavras a céu-aberto. Uma alternativa praticada em alguns casos é a lavra seletiva com o fim de eliminar impurezas ou blendar rochas de vários teores. A lavra subterrânea normalmente emprega o método de câmara-e-pilar, com recuperações de minério em torno de 70 a 80%. Como no método a céu-aberto, o espaçamento dos furos deve ser pequeno. Após a detonação, o minério é removido por conjuntos mecanizados de pequenas carregadeiras.

O processamento do gesso depende do uso ao qual será destinado. Por exemplo, o gesso para uso na fabricação de cimento como retardador de pega, é somente britado a -1/2"

(12,7 mm). Para uso agrícola ou como carga mineral, o gesso é secado e moído a 100 mesh (0,15 mm). O gesso calcinado (hemidrato) para plasters (placas de gesso para construção civil) é produzido aquecendo em "Kettles" o gesso bruto britado e moído a 150 - 165°C por 2 a 3 horas.

Um outro processo para obtenção do hemidrato para plaster é a calcinação em forno rotativo a 800 - 900° C até a forma de anidrita solúvel. Em seguida, é feito o resfriamento ao ar, o que permite à anidrita solúvel absorver água e transformar-se em hemidrato estável. Em alguns casos o hemidrato também é produzido em autoclaves sob pressão de vapor.

No Brasil, todas as minas são lavradas a céu aberto, em cava, semimecanizadas. O capeamento é removido com o emprego de tratores, pás mecânicas e caminhões caçamba. Nas minas de Pernambuco a relação estéril/minério situa-se, em média, na ordem de 1:3, enquanto a recuperação na lavra, em geral, alcança níveis superiores a 90%, características que, aliadas ao fato da lavra ser a céu aberto, representam condições específicas de produção que possibilitam ao minerador, ao menos em tese, obter uma renda econômica relativamente às outras regiões produtoras. Por outro lado, sendo a gipsita um bem mineral de baixo valor unitário, a distância entre os locais de produção e consumo, e o conseqüente valor do frete, pode até anular as vantagens proporcionadas pelas características da jazida.

A região do Araripe, em Pernambuco - municípios de Trindade, Ipubi e Araripina - consolidou-se como o principal polo produtor produtor de gesso do país. Nesta região cerca de 40 pequenas/médias empresas do chamado Pólo Gesseiro do Araripe, ao lado de empresas pioneiras e tradicionais como Empresa Industrial Gesso Mossoró (Grupo Rosado), Chaves S.A. Mineração e Indústria e Empresa Maranhense de Mineração S.A. geram, praticamente, toda a produção nacional de gesso.

As "calcinadoras", como são designadas localmente as usinas de calcinação da gipsita, embora apresentem uma certa escala de evolução tecnológica, e em que pese todo o esforço dispendido e o progresso já alcançado, ainda carecem de apoio para implementação de programa de pesquisa e desenvolvimento visando a melhoria do produto final e sua adequação às especificações das diferentes utilizações. Além da necessidade de se criar uma base tecnológica adequada, há que se preocupar em elaborar produtos finais de maior valor agregado na própria região, bem como em desenvolver a capacidade de vendas do setor.

O gesso é produzido em três tipos de forno que, em escala crescente de evolução tecnológica, são: "panela", "marmitta" e rotativo. Os dois primeiros utilizam unicamente a lenha como combustível, enquanto o último pode empregar tanto derivados de petróleo como gases provenientes de biomassa (30) e (31).

2.3.4 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE GESSO NATURAL

A gipsita natural é produzida em muitos países. Segundo o United States Bureau of Mines (USBM), cerca de 70 países produzem gipsita em quantidades variáveis, porém muitos apresentam baixos volumes que são consumidos de forma regionalizada, e não são registrados em estatísticas oficiais. O mesmo ocorre com empresas que produzem para seu uso próprio. A produção mundial em 1987, de acordo com o USBM, foi de 89,7 milhões de t.

Na tabela 3, são apresentadas as estimativas de produção de 1978 a 1987 dos países que perfazem 97% ou mais de toda a produção mundial. Observa-se que o período de queda na produção mundial (1980 a 1982) corresponde ao período de recessão que atingiu a indústria de construção civil, a maior consumidora de produtos de gesso. Com a subsequente recuperação da economia, a produção de gesso natural cresceu ano a ano. A estimativa de produção mundial para 1988 feita pelo USBM baseado em nove meses foi de 88,6 milhões de t.

As maiores áreas produtoras localizam-se próximas aos centros onde a indústria de construção é mais desenvolvida.

A produção brasileira de gipsita historicamente exhibe um comportamento caracterizado pela alternância de fases de expansão e de retração: a primeira, de expansão da produção, entre 1978-81, correspondeu à recuperação do impacto causado pela substituição da gipsita pelo fosfogesso, na indústria

TABELA 3 - Producao mundial de gesso por paises - de 1978 a 1987 (1.000 t)

	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
AUSTRIA (1)	766	798	833	800	728	751	740	694	701	699
EIRE	386	411	382	360	371	352	325	304	288	299
FRANCA (1)	6.071	6.127	6.491	6.204	6.039	5.544	5.401	5.443	4.384	4.507
ALEMANHA OC	2.238	2.251	2.250	1.925	1.721	2.485	2.261	2.366	1.896	1.905
GRECIA	545	604	450	630	686	645	653	653	653	653
ITALIA	1.479	1.651	1.634	1.544	1.335	1.388	1.264	1.261	1.246	1.234
PORTUGAL	209	240	205	243	238	249	228	249	227	240
ESPAHA	5.369	5.275	5.223	5.288	5.048	5.620	5.365	5.525	5.498	5.534
REINO UNIDO	3.230	3.500	3.371	2.897	2.674	2.967	3.138	3.188	3.202	3.202
TOTAL	20.292	20.858	20.838	19.891	18.839	20.061	19.375	19.683	18.095	18.273
EUROPA OCIDENTAL										
BULGARIA	340	309	311	350	376	386	393	308	395	395
TCHECOSLOVA	697	734	757	767	794	848	842	853	853	853
ALEMANHA OR	350	340	360	360	360	360	360	360	340	340
POLONIA (1)	1.350	1.360	1.420	1.310	1.300	925	1.179	971	998	1.089
ROMENIA (4)	1.775	1.870	1.611	1.630	1.630	1.630	1.651	1.624	1.597	1.587
URSS (2)	5.260	5.440	4.900	4.900	4.900	4.900	4.900	4.900	4.990	4.990
TOTAL	9.772	10.053	9.339	9.317	9.359	9.049	9.325	9.096	9.173	9.254
EUROPA ORIENTAL										
CANADA (1)	8.075	8.098	7.336	7.025	5.987	7.507	7.756	8.447	8.803	8.810
MEXICO	1.758	2.021	2.171	2.390	2.042	2.958	2.945	2.365	2.625	2.457
USA (2)	13.591	13.272	11.227	10.430	9.560	11.688	12.990	13.076	13.973	14.163
TOTAL	23.424	23.391	20.735	19.846	17.589	22.153	23.691	23.888	25.401	25.430
AMERICA DO NORTE										
ARGENTINA	611	588	933	670	616	578	567	461	462	460
BRASIL	464	467	545	598	680	556	494	560	705	871
COLOMBIA	255	257	262	270	280	238	260	250	295	299
JAMAICA	134	47	105	187	107	108	181	179	117	150
PERU	169	350	350	350	360	77	67	29	172	150
TOTAL	1.634	1.709	2.195	2.076	2.044	1.557	1.569	1.479	1.751	1.930
AMERICA LATINA										
ARGELIA (4)	170	190	200	200	200	250	250	250	275	275
EGITO	798	796	940	950	931	721	725	901	907	898
LIBIA	180	180	180	180	175	180	180	180	180	180
MARROCOS	...	350	380	400	420	440	455	455	455	455
AFRICA DO S	389	377	453	555	535	518	535	458	405	349
TOTAL AFRIC	1.537	1.893	2.152	2.285	2.261	2.109	2.145	2.244	2.222	2.157
CHINA (4)	1.540	3.630	3.270	3.360	3.548	4.260	4.800	5.715	6.530	7.170
INDIA	888	877	866	957	971	1.039	1.378	1.260	1.549	1.861
IRA (4)	7.980	6.980	6.980	5.990	4.990	8.637	9.666	8.384	8.437	8.437
IRAQUE (2)	160	160	170	170	170	170	170	300	300	354
JAPAO	5.794	6.273	6.105	6.137	6.363	5.845	6.078	6.260	6.350	6.350
COREIA DO S	620	620	630	630	730	533	506	792
PAQUISTAO	253	343	568	393	309	318	375	409	373	454
ARABIA SAUD	210	300	300	350	360	310	368	409	373	373
TAILANDIA	281	352	412	541	754	760	1.110	1.364	1.666	3.030
TOTAL ASIA	17.726	19.536	19.302	18.528	18.194	21.872	24.581	24.893	25.578	28.209
AUSTRALIA	948	1.230	1.309	1.753	1.863	1.510	1.931	1.745	1.569	1.597
TOTAL GERAL	75.333	78.670	75.870	73.695	70.151	78.251	82.617	83.028	83.789	86.850

cimenteira, com a consolidação da produção de gesso com utilização alternativa para o bem mineral in natura; a segunda, de retração, entre 1981-84 como reflexo da aguda crise que se abateu sobre a economia do país como um todo e, de modo particular, sobre a indústria da construção civil; e finalmente, outra fase de expansão entre 1985-87 representada pelo início da recuperação da crise em 1985, seguido da euforia provocada pelo Plano Cruzado em 1986, cujos impactos positivos sobre a produção se fizeram sentir ainda em 1987.

Toda a produção é oriunda da Região Nordeste, especificamente dos Estados de Pernambuco, Ceará, Maranhão e em alguns anos Piauí e Rio Grande do Norte. Cabe assinalar que, em 1987, pela primeira vez, ocorreu produção em Goiás (2248 t) correspondentes a 0,2% da produção nacional. Pernambuco destaca-se como maior produtor, participando durante todo o período com percentuais acima de 80% do total. Em 1987, sete empresas operando em minas localizadas nos municípios pernambucanos de Ipubi, Ouricuri e Araripina geraram 72,4% da produção bruta: Sociedade Mineradora Ponta da Serra Ltda. (Grupo Votorantim), 14,4%; Companhia de Cimento Portland Paraíso S.A. (Grupo Severino Pereira da Silva) 14,3%, Mineração Alto Bonito Ltda (Grupo Geraldo Lins) 13,8%, Mineração Lagoa de Dentro Ltda. (Grupo Adriano Sampaio) 9,0%, Companhia Brasileira de Equipamentos - CBE (Grupo João Santos) 8,2%, Mineradora São Jorge S.A. (Grupo

Laudenor Lins) 6,6% e Companhia Integrada de Calcinação e Mineração S.A. - CALMINA (Grupo Duarte) 6,2%.

Ao final de 1987 existiam no Brasil 54 minas, das quais apenas 26 estiveram em atividade durante o exercício. A distribuição, por unidade da federação, é a seguinte: Pernambuco: 34 minas, das quais apenas 17 em atividade; Ceará: 9 minas, das quais 5 em atividade; Maranhão: 6 minas, sendo que 2 em atividade; Rio Grande do Norte, com 2 minas paralisadas; Piauí e Goiás, cada um com uma mina em atividade e o Amazonas com 1 mina paralisada. No Pará, em que pese a existência de grandes reservas, não existe nenhuma mina. O elevado número de minas paralisadas evidencia, de certa forma, uma baixa demanda pelo bem mineral (30) e (31).

2.4 - GESSO E ANIDRITA COMO SUBPRODUTOS

O sulfato de cálcio é também produzido como subproduto da fabricação do ácido fosfórico, do ácido fluorídrico e alguns ácidos orgânicos, como o ácido cítrico.

Também as técnicas de proteção ambiental, como dessulfurização de gases de combustão ou tratamento de água de efluentes, produzem grandes quantidades de gesso e anidrita, na forma de pó úmido, de granulometria fina.

Nos processos via úmida de fabricação de ácido fosfórico, 1,7 t de gesso e 0,4 - 0,5 t de ácido fosfórico são produzidos a partir de 1 t de rocha fosfática e 1 t de ácido sulfúrico. O gesso, subproduto obtido desta forma, é chamado

FOSFOGESSO. Mais de 130 milhões de t de fosfogesso são extraídos todo ano, mas apenas cerca de 4% é utilizado comercialmente. As razões para a falta de interesse no fosfogesso estão relacionadas aos problemas e dificuldades experimentados na tecnologia do seu tratamento subsequente.

O gesso de dessulfurização de gases de combustão ("FGD gypsum: flue gas desulphurization gypsum") ou dessulfogesso é também obtido na forma de pó úmido, de granulometria fina, através da dessulfurização dos gases de combustão de carvão e óleo em grandes usinas de combustão, como termoelétricas.

A dessulfurização é o processo de lavagem dos gases de combustão com suspensões de calcário ou cal, que retiram o dióxido de enxofre dos gases, para formar sulfito de cálcio, o qual, após conversão para bissulfito de cálcio solúvel em água, é transformado em gesso por oxidação pelo oxigênio do ar.

Deste modo, aproximadamente 5,4 t de gesso são produzidas a partir de 1 t de enxofre contido no combustível. Atualmente, cerca de 3 milhões de t/ano são produzidas no Japão, Alemanha e E.U.A., valor que aumentará consideravelmente devido às crescentes exigências de proteção ambiental. A utilização do gesso de gases de combustão pelas indústrias do gesso e do cimento é possível, tanto do ponto de vista técnico como econômico (29).

O subproduto anidrita, chamado de fluoranidrita, também encontra mercado nas indústrias de cimento e gesso. Ele é obtido como um pó seco, de granulometria fina, na fabricação

de ácido fluorídrico a partir de fluorita e ácido sulfúrico, na proporção de 0,5 t de ácido fluorídrico e 1,7 t de anidrita a partir de 1 t de fluorita e 1,25 t de ácido sulfúrico. Desta maneira, são produzidas cerca de 2 - 3 milhões de t de anidrita por ano, que é apenas parcialmente utilizada.

O sulfato de cálcio obtido de outras fontes, como os processos para fabricação e purificação de alguns ácidos orgânicos e inorgânicos (ácido tartárico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido bórico), o reprocessamento de águas de efluentes contendo sulfato ou a neutralização de ácido sulfúrico diluído (por exemplo, gesso titanífero que pode ser formado durante a fabricação de pigmentos de dióxido de titânio) não apresenta interesse comercial, pela presença de grande quantidade de contaminantes e elevado teor de umidade. O mesmo ocorre com o gesso resíduo das indústrias de cerâmica e fundição de metais, que dificilmente é reaproveitado.

2.5 - O FOSFOGESSO

O fosfogesso é a principal forma de sulfato de cálcio como subproduto e o objeto de estudo deste trabalho. Para melhor compreensão da origem deste subproduto, passamos a discorrer sobre seu processo de obtenção.

2.5.1 - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO POR VIA ÚMIDA

Estes processos consistem da solubilização da rocha fosfática com um ácido inorgânico, separando-se os produtos da reação, principalmente ácido fosfórico e o sal de cálcio do ácido mineral (32).

São conhecidos processos em que a solubilização da rocha é feita com ácido nítrico ou com ácido fluorsilícico. Também são conhecidos processos que utilizam sulfato de amônio ou solução de bissulfato de amônio para reagir com a rocha fosfática. A solubilização da rocha com ácido clorídrico também é utilizada industrialmente. Mas, sem dúvida, a grande maioria dos processos comerciais atuais, a nível mundial, estão baseados na reação da rocha fosfática com ácido sulfúrico.

A reação básica entre um concentrado de rocha fosfática e ácido sulfúrico, resultando no ácido fosfórico e sulfato de cálcio cristalizado é comum a todos os processos, mas um grande número de variações têm sido praticadas com sucesso.

As variações relacionam-se à forma e pureza dos cristais de sulfato de cálcio precipitados, à concentração do ácido fosfórico produzido no reator e aos níveis de recuperação de P_2O_5 contido na rocha. Também existem variações quanto à maneira pela qual a reação e a separação dos produtos são conduzidos, bem como aos equipamentos utilizados para este propósito.

O sistema $CaSO_4/H_2O$ pode apresentar diferentes fases de cristalização. Na solubilização da rocha fosfática com ácido sulfúrico, dependendo das condições do processo e dos

equipamentos utilizados poderemos obter o sulfato de cálcio na forma de dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou anidrita (CaSO_4). A maioria dos processos comerciais pode ter apenas um estágio de reação, produzindo o sulfato de cálcio em uma única fase, ou dois estágios, onde os cristais formados no primeiro estágio são convertidos para outra fase de cristalização no estágio seguinte.

Desta forma podemos classificar os tipos de processos pela forma de cristalização do sulfato de cálcio (33):

- Cristalização de dihidrato e filtração,
- Cristalização de dihidrato, separação do ácido, recristalização para hemidrato e filtração,
- Cristalização de hemidrato,
- Cristalização de hemidrato, recristalização para dihidrato e filtração,
- Cristalização de hemidrato, separação do ácido, recristalização para dihidrato e filtração,
- Cristalização de hemidrato, conversão para anidrita e separação,
- Cristalização de anidrita e separação,
- Formação de clínquer de anidrita e lixiviação.

O objetivo básico de qualquer método de preparação de ácido fosfórico a partir de rocha fosfática e ácido sulfúrico é obter o máximo rendimento com a concentração mais alta possível de P_2O_5 no reator. A produção de uma fase estável do sistema $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ com boa filtrabilidade e lavabilidade é o critério mais importante para a escolha das condições de

reação. A temperatura de reação, a concentração de sulfato livre e a concentração do ácido fosfórico são os fatores que governam o grau de hidratação dos cristais de sulfato de cálcio.

A reação rocha/sulfúrico é normalmente feita em fluxos de circulação com grandes quantidades de ácido fosfórico - lamas de sulfato de cálcio, sendo que as principais variáveis do processo, como temperatura de reação e concentração de íons sulfato, são controladas. São empregados sistemas de refrigeração a ar ou a vácuo para retirar o calor da reação e manter a temperatura.

A formação e o crescimento de cristais estáveis de dihidrato ocorrem quando a reação é levada à temperatura de 65° - 80°C e a concentração de ácido fosfórico é mantida entre 28 e 32% P_2O_5 . A cristalização de hemidrato ocorre a temperaturas mais elevadas (acima de 100°C) e concentrações de 35 - 54% P_2O_5 .

A separação dos cristais da solução de ácido fosfórico é feita, normalmente, por filtração.

As variações entre os principais tipos de processos comerciais de fabricação de ácido fosfórico estão ainda nos tipos de equipamentos utilizados. Os reatores podem ser tanque simples, tanque simples com compartimentos ou (vários) tanques. O controle de temperatura é feito por refrigeração a ar ou a vácuo.

A remoção final dos cristais de sulfato de cálcio normalmente é feita em filtros de bandeja (tilting pan), de

rosca (tipo Ucego) ou filtros horizontais contínuos; é comum a lavagem da torta de sulfato de cálcio em dois ou mais estágios com ácido mais fraco recirculado. Separações intermediárias, no caso de processos de dois estágios, são feitas por filtragem ou centrifugação.

Os processos convencionais de dihidrato normalmente atingem recuperações de $P_{2}O_{5}$ em torno de 95% e produzem ácido em concentrações próximas a 30% $P_{2}O_{5}$. O ácido assim obtido requer concentração subsequente para muitas aplicações e o gesso normalmente não é suficientemente puro para as aplicações em cimento ou plaster.

Os processos mais modernos, que empregam um único estágio produzindo hemidrato ou dois estágios (hemidrato - dihidrato ou dihidrato - hemidrato), produzem ácidos mais concentrados e atingem maiores recuperações. A qualidade do subproduto obtido, o sulfato de cálcio, também é superior nesses processos, possibilitando sua aplicação em cimento e plaster. No entanto, os custos operacionais e de manutenção, bem como os investimentos são superiores aos dos processos dihidrato.

A reação entre rocha fosfática e ácido clorídrico possui tecnologia completamente diferente. O ácido fosfórico obtido no produto de dissolução da rocha com o ácido clorídrico é separado através de extração por solvente (com um álcool). O ácido assim obtido é muito diluído (cerca de apenas 11% $P_{2}O_{5}$) e requer concentração para ser comercializado. Contudo, o ácido é mais puro, se comparado aos produtos dos processos que utilizam ácido sulfúrico.

Na tabela 4, reunimos as características dos principais tipos de processos comerciais de fabricação de ácido fosfórico, via úmida.

TABELA 4 - Principais tipos de processos comerciais de fabricacao de acido fosforico via umida.

PROCESSO	NUMERO DE ESTAGIOS NA REACAO	SISTEMA DE REACAO	SISTEMA DE RESFRIAMENTO	SISTEMA DE SEPARACAO	EFICIENCIA DO PROCESSO (%)	CONCENTRACAO FINAL DO ACIDO (% P2O5)
CHEMICO CONVENCIONAL	1	Tanque simples com agitacao	a vacuo	Filtragem com lavagem em filtro de bandeja (tilting pan)	95	30 - 31
DORR-OLIVER CONVENCIONAL	1	Tanque simples com compartimento central e multiplos agitadores	a vacuo ou a ar	Filtragem com lavagem em filtro de bandeja	95	30
DORR-OLIVER PROCESSO HYS	2	Primeiro estagio: cristalizacao do hemidrato e posterior conversao a dihidrato	a vacuo ou a ar	Filtragem em dois estagios com lavagem em filtro de bandeja	98 (min)	43
FISONS CONVENCIONAL	1	Reator circular com 4 compartimentos	a ar por injecao	Filtragem com lavagem em filtro de bandeja	95 96	30
FISONS UM ESTAGIO HEMIDRATO	1	Dois tanques com recirculacao. Utiliza rocha com granulometria grosseira e alta temperatura de reacao	a vacuo	Filtro de bandeja	-	-
FISONS DOIS ESTAGIOS HEMIDRATO/ DIHIDRATO	2	Primeiro estagio acima. Segundo estagio transforma hemidrato a dihidrato	a vacuo	Hemidrato com filtro de bandeja e lavagem. Dihidrato sem lavagem	98 - 98,5	43 - 54
St. GOBAIN CONVENCIONAL	1	Tanque simples sem compartimentos. Alta recirculacao	a ar por succao	Filtro tipo Vcego (de rosca)	95 (max.)	32
KELLOG-LOPKER	1	Usa rocha com granulometria grossa. Dois tanques-dissolvedor e evaporador. Recirculacao muito grande	por evaporacao no evaporador	Filtro horizontal tipo Landskrona	96 (min.)	32
MITSUBISHI HEMIDRATO/ DIHIDRATO	2	Primeiro estagio opera em alta temperatura e produz polpa de hemidrato que e resfriada transformando-a em dihidrato	evaporador	Filtro de bandeja com lavagem	98 - 98,5	30
NISSAN	2	Pre-mistura a elevada temperatura seguida de digestao e cristalizacao do hemidrato e posterior transformacao a dihidrato	a ar	Filtro de bandeja com lavagem	97 - 98	30
NKK - TEC (NIPPON KOKAN KABUSHIKI KARSHA - TOYO ENGINEERING CORPORATION)	2	Reacao continua com formacao de hemidrato e posterior rehidratacao para a forma de dihidrato	a vacuo	Filtro de bandeja	98	30

(continua)

TABELA 4 - Principais tipos de processos comerciais de fabricacao de acido fosforico via umida. (continuacao)

PROCESSO	NUMERO DE ESTAGIOS NA REACAO	SISTEMA DE REACAO	SISTEMA DE RESFRIAMENTO	SISTEMA DE SEPARACAO	EFICIENCIA DO PROCESSO (%)	CONCENTRACAO FINAL DO ACIDO (% P2O5)
PRAYON CONVENCIONAL	1	Reator multi-compartimento com agitadores	a vacuo	Filtro de bandeja tipo Prayon	96	30 - 32
PRAYON DIHIDRATO/HEMIDRATO (CENTRAL PRAYON)	2	Dihidrato no primeiro estagio e reacao a alta temperatura no segundo produzindo hemidrato	a vacuo	Primeira separacao por centrifuga ou filtro de bandeja pequeno. Segundo com filtro de bandeja Prayon e lavagem em celulas especiais.	98,5	35
PRAYON CONVERSIVEL	1	Reator multi-compartimento seguido de tanques de repouso. Pode ser convertido no processo anterior adicionando-se poucos equipamentos	a vacuo	Filtro de bandeja com lavagem	96	30 - 32
SINGMASTER & BREYER (ALTA CONCENTRACAO)	2	Tres tanques reatores no primeiro estagio produzindo hemidrato e acido com alta concentracao 43 - 45% P2O5. Segundo estagio conversao p/dihidrato	a vacuo nos 2 estagios	Duas filtragens em filtro horizontal (belt)	98 (min.)	43 - 45
IMI - TOYO SODA	1	Utiliza acido cloridrico na reacao e extracao por solvente para a producao do acido fosforico	nao se aplica	extracao por solvente	-	15% H3PO4 requer concentracao posterior

2.5.2 - PRODUÇÃO DE FOSFOGESSO

Por ser um subproduto, a produção de fosfogesso está diretamente ligada à produção de ácido fosfórico. Este, por sua vez, é um produto intermediário para a fabricação de fertilizantes fosfatados. Em outras palavras, iremos relacionar a produção de fosfogesso à produção de fertilizantes fosfatados.

O consumo de matéria prima médio para a produção de ácido fosfórico equivalente a 1 t de P_2O_5 é de 3,1 t de rocha fosfática de composição média (isto é, concentrado de minério contendo o equivalente a 33,9 - 34,5% P_2O_5) e 2,6 t de ácido sulfúrico (base 100%). Para cada t de P_2O_5 contido no ácido fosfórico produzido, são geradas cerca de 4,5 t de fosfogesso.

De acordo com Roskill (29), podemos assumir que 65% (85% nos E.U.A.) dos fertilizantes fosfatados são produzidos com ácido fosfórico.

A grande maioria dos fertilizantes fosfatados são feitos com ácido fosfórico obtido por processo via úmida.

Desta forma, podemos estimar a produção de ácido fosfórico e do subproduto gesso pela relação acima.

A tabela 5 apresenta as produções de fertilizantes fosfatados, segundo a FAO, (Food and Agriculture Organization da ONU) e a estimativa de produção de fosfogesso por países no período de 1982 a 1986.

TABELA 5 - Produção mundial de fertilizantes fosfatados (equivalentes em toneladas de P_2O_5) à partir de ácido fosfórico e estimativa da produção de fosfogesso de 1982 a 1986 (x 1000 t) (1)

	PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS					ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE FOSFOGESSO				
	1982	1983	1984	1985	1986	1982	1983	1984	1985	1986
ARGÉLIA	14,8	31,2	34,5	50,4	46,2	66,4	140,3	155,0	226,7	207,9
EGITO	75,8	94,8	79,8	72,8	90,0	341,1	426,5	359,2	327,6	405,0
MARROCOS	129,4	192,3	320,7	218,2	304,5	582,1	865,6	1.443,2	981,9	1.307,3
ÁFRICA DO SUL	331,5	325,0	273,0	325,0	289,3	1.491,8	1.462,5	1.228,5	1.462,5	1.301,9
TUNÍSIA	308,0	322,1	342,6	326,9	368,8	1.385,9	1.449,3	1.541,8	1.471,0	1.659,6
OUTROS	68,6	42,9	55,3	53,2	61,2	263,8	192,9	248,6	239,3	275,4
TOTAL ÁFRICA	918,0	1.008,2	1.105,8	1.046,4	1.160,0	4.131,0	4.537,0	4.976,3	4.709,0	5.220,1
CANADÁ	427,7	377,7	425,8	419,1	409,5	1.924,7	1.699,4	1.915,9	1.886,0	1.842,7
MÉXICO	153,7	164,1	168,1	150,9	174,0	691,5	738,5	756,4	679,2	783,0
E.U.S.A.	6.028,2	6.201,2	7.441,2	8.224,6	6.618,9	27.126,9	27.907,2	33.350,2	37.010,7	29.781,5
OUTROS	8,6	9,6	7,2	8,1	18,9	38,6	43,1	32,5	36,3	85,1
TOTAL AMÉR. NORTE	6.618,1	6.753,0	8.012,2	8.802,7	7.220,5	29.781,6	30.388,3	36.054,9	39.612,2	32.492,3
BRASIL	771,3	724,9	683,0	964,5	833,1	3.470,8	3.262,0	3.073,6	4.340,1	3.749,0
COLOMBIA	32,2	19,8	23,6	26,0	24,0	144,8	89,2	106,2	117,0	108,0
VENEZUELA	9,0	25,3	25,7	34,9	46,4	40,4	113,8	115,5	157,1	208,8
OUTROS	20,7	19,5	5,6	7,6	12,5	93,0	87,6	25,2	34,2	56,3
TOTAL AMÉR. SUL	833,1	789,4	737,9	1.033,0	916,0	3.749,0	3.552,5	3.320,5	4.648,4	4.122,1
CHINA	1.686,0	1.682,9	1.770,1	1.573,6	1.189,7	7.587,2	7.573,1	7.965,4	7.081,1	5.353,7
ÍNDIA	628,6	651,5	704,9	869,3	949,2	2.828,8	2.931,7	3.172,2	3.911,9	4.271,4
INDONÉSIA	167,2	175,9	239,1	299,7	301,1	752,3	791,5	1.076,1	1.348,4	1.355,0
ISRAEL	25,0	39,0	63,1	78,0	83,1	112,3	175,5	283,7	351,0	374,0
JAPÃO	377,0	406,3	420,6	416,7	405,0	1.696,5	1.828,1	1.892,5	1.874,9	1.822,5
JORDÂNIA	9,6	42,4	103,3	170,1	152,6	43,0	190,9	464,8	765,5	686,7
Coreia NORTE	84,5	84,5	84,5	85,8	87,8	380,3	380,3	380,3	386,1	395,1
Coreia SUL	210,4	290,6	297,4	316,9	313,5	946,8	1.307,5	1.338,2	1.425,9	1.822,5
MALÁSIA	13,0	16,9	31,2	45,5	-	58,5	76,1	140,4	204,8	-
PAQUISTÃO	43,5	47,8	59,7	58,4	60,4	195,7	215,0	268,5	263,0	271,8
SÍRIA	17,1	35,0	37,4	57,1	56,2	76,9	157,4	168,2	257,1	252,9
URUGUAI	304,8	336,7	404,0	377,1	403,0	1.371,5	1.515,2	1.817,9	1.696,8	1.813,5
VIETNAM	18,3	19,5	22,8	24,7	32,5	82,5	87,8	102,4	111,2	146,3
OUTROS	89,4	51,9	111,8	159,2	264,9	402,2	233,4	503,1	716,3	1.192,1
TOTAL ÁSIA	3.674,3	3.880,8	4.349,7	4.532,0	4.299,0	16.534,4	17.463,4	19.573,5	20.394,0	19.345,5

(cont inua)

TABELA 5 - Produção mundial de fertilizantes fosfatados (equivalentes em toneladas de P_2O_5) à partir de ácido fosfórico e estimativa da produção de fosfogesso de 1982 a 1986 (x 1000 t) (1) - (continuação)

	PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS					ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE FOSFOGESSO				
	1982	1983	1984	1985	1986	1982	1983	1984	1985	1986
ÍNDIA	62,1	62,0	71,6	72,8	48,9	279,3	279,0	322,0	327,6	220,1
ARGENTINA	344,5	299,0	334,8	318,5	234,7	1.550,3	1.345,5	1.506,4	1.433,3	1.056,2
DINAMARCA	70,1	84,8	95,3	110,6	98,3	315,3	381,4	428,8	497,8	442,4
IRLÂNDIA	24,2	8,2	9,9	5,2	1,9	109,1	36,9	44,8	23,4	8,6
FINLÂNDIA	120,0	141,0	155,2	162,8	158,1	540,0	634,5	698,2	732,4	711,5
FRANÇA	845,0	780,0	799,5	795,6	665,0	3.802,5	3.510,0	3.597,8	3.580,2	2.992,5
ALEMANHA OCID.	363,6	366,5	358,9	320,1	290,1	1.636,2	1.649,4	1.615,2	1.440,6	1.305,5
ITÁLIA	93,2	108,4	125,9	127,7	120,3	419,4	487,6	566,6	574,8	541,4
ÁUSTRIA	332,5	295,8	294,1	286,4	248,0	1.496,4	1.331,0	1.323,6	1.288,8	1.116,0
HOLANDA	211,0	224,0	251,5	260,0	234,0	949,5	1.008,0	1.131,7	1.170,0	1.053,0
NORUEGA	95,9	105,7	106,1	106,6	107,4	431,4	475,6	477,7	479,7	483,3
PORTUGAL	61,0	58,7	51,4	83,1	68,9	274,7	264,3	231,1	373,8	310,1
ESPAÑA	241,5	292,0	266,4	301,5	312,5	1.086,9	1.314,0	1.198,7	1.356,9	1.406,3
SUÉCIA	77,5	84,4	91,1	90,9	73,3	349,0	380,0	409,8	409,2	329,2
INGLATERRA	224,9	210,6	212,6	225,6	182,7	1.012,1	947,7	956,5	1.015,0	822,2
YUGOSLÁVIA	223,0	245,7	248,8	279,5	262,6	1.003,3	1.105,7	1.119,4	1.257,8	1.181,7
OUTROS	1,8	1,8	2,4	2,4	2,1	8,2	7,9	10,8	10,8	9,0
TOTAL										
EUROPA OCID.	3.391,9	3.368,5	3.475,3	3.549,3	3.108,8	15.263,5	15.158,3	15.638,8	15.972,0	13.989,9
BULGÁRIA	167,4	155,3	132,6	137,2	111,6	753,5	698,9	596,7	617,5	502,2
REPÚBLICA CHECA	221,3	218,0	212,0	223,4	233,7	996,0	981,0	954,1	1.005,3	1.051,7
ALEMANHA OR.	233,8	186,0	204,8	200,5	194,5	1.052,1	837,1	921,4	902,1	875,3
HUNGRIA	151,8	145,3	151,6	153,4	125,1	683,3	653,7	682,4	690,3	563,0
POLÓNIA	563,0	564,3	566,5	564,7	577,7	2.533,3	2.539,2	2.549,4	2.540,9	2.599,7
ROMÊNIA	466,1	379,6	476,8	497,3	498,2	2.097,2	1.708,2	2.145,8	2.237,6	2.241,9
UNIÃO SOVIÉT.	4.123,0	4.264,0	4.472,7	4.620,2	5.090,1	18.553,3	19.188,0	20.126,9	20.790,6	22.905,5
OUTROS	3,9	15,0	16,3	11,7	11,7	17,6	67,3	73,1	52,7	52,7
TOTAL										
EUROPA EUROPEU	5.930,3	5.927,4	6.233,3	6.408,3	6.842,6	26.686,2	26.673,4	28.049,9	28.837,3	30.792,0
AUSTRÁLIA	484,3	384,0	440,5	383,5	354,5	2.179,1	1.727,8	1.982,3	1.725,8	1.595,3
CHRISTMAS ISLAND	18,0	17,4	12,6	19,2	16,4	81,0	78,1	56,7	86,6	73,8
NOVA ZELÂNDIA	218,7	214,5	232,5	227,5	179,4	984,0	965,3	1.046,3	1.023,8	2.476,4
TOTAL OCEANIA	720,9	615,8	685,6	630,2	550,3	3.244,1	2.771,1	3.085,3	2.836,1	2.476,4
TOTAL MUNDIAL	22.086,6	22.343,1	24.599,8	26.002,0	24.097,2	99.389,9	100.544,1	110.699,2	117.008,9	108.438,3

(1) Ano agrícola com início e fim em 30 de junho.

Fonte: "FAO FERTILIZER YEARBOOK" DAS NAÇÕES UNIDAS E ROSKILL (29)

O valor atual (1992) de fosfogesso produzido deve superar 130 milhões de t. Deste total, pode-se afirmar que a maior parte esteja depositada na forma de dihidrato.

No Brasil, no período de 1974 a 1990, foram produzidas cerca de 7 milhões de t de $P_{2}O_{5}$ na forma de ácido fosfórico. Como subproduto, foram gerados 30 milhões de t de fosfogesso.

2.6 - O FOSFOGESSO DE JACUPIRANGA

O processo de beneficiamento de fosfogesso para a retirada de impurezas e viabilização de sua aplicação como carga mineral foi desenvolvido a partir do fosfogesso da Serrana S.A., em Jacupiranga, estado de São Paulo.

O fosfogesso gerado no Complexo Mineral-Químico da Serrana é o subproduto da fabricação de ácido fosfórico por via úmida em reator multi-compartimentado, utilizando tecnologia "Fisons Dihidrato". Iremos designar o fosfogesso assim obtido como fosfogesso bruto, matéria-prima objeto deste estudo.

A produção atual de fosfogesso bruto em Jacupiranga é de 350 mil t/ano. Deste montante, cerca de 280 mil t/ano são comercializadas para uso agrícola e como aditivo na fabricação de cimento. Estas são aplicações tradicionais e de baixo valor de comercialização. O excedente, as outras 70 mil t/ano (20% do fosfogesso bruto gerado) são depositadas em uma pilha de estocagem.

A tabela 6 apresenta a produção e aplicações tradicionais do fosfogesso bruto da Serrana.

TABELA 6 - Produção e aplicações do fosfogesso bruto de Jacupiranga, 1991

	(t/ano)	(%)
Produção	350.000	100
Aplicações		
Aditivo de cimento	260.000	74,3
Uso agrícola	20.000	5,7
Deposição	70.000	20

Ao longo de 14 anos de operação da fábrica de ácido fosfórico, o fosfogesso bruto depositado em Jacupiranga totaliza cerca de 2,5 milhões de t. Este volume expressivo representa um problema ambiental, pois requer grandes áreas para deposição, sujeitas à contaminação pelas impurezas solúveis do fosfogesso, o que o caracteriza como resíduo não inerte - não perigoso (classe 2) de acordo com NBR 10004.

O grande volume envolvido, associado aos cuidados necessários para evitar contaminações resultam em elevado custo de deposição.

APLICAÇÕES DO FOSFOGESSO BRUTO

Será dada a seguir, uma breve descrição das aplicações atuais do fosfogesso bruto da Serrana S.A.

APLICAÇÃO NO CIMENTO

Corresponde à maior aplicação atual do fosfogesso bruto da Serrana. O carregamento é feito diretamente do depósito do fosfogesso já lixiviado pela ação das chuvas e que apresente (índice de acidez menor ou igual a 2,5. é vendido a granel.

O fosfogesso bruto é utilizado no cimento para retardar o tempo de pega. Basicamente, o fosfogesso (sulfato de cálcio) reage com o aluminato tricálcico (C_3A) e a água, formando um composto que irá, no início da reação, impedir a hidratação do silicato tricálcico (C_3S). O endurecimento ou pega do cimento ocorre com a hidratação do C_3S que acontece somente quando a reação do gesso com o C_3A é revertida, liberando água novamente.

APLICAÇÃO AGRÍCOLA

é a segunda maior aplicação atual do fosfogesso bruto que é expedido a granel, diretamente do depósito.

O fosfogesso tem sua utilização agrícola ligada a três efeitos que são: efeito fertilizante, efeito condicionador e efeito corretivo do solo.

O efeito fertilizante deve-se à fonte de enxofre e cálcio aplicado na forma de gesso.

Como condicionador, o fosfogesso atua positivamente na estrutura dos solos, sendo muito eficaz como agente de floculação das argilas, aumentando a permeabilidade e o arejamento dos solos, facilitando os tratos culturais, etc.

O efeito corretivo se dá nos solos sódicos em que o cálcio do fosfogesso substitui tanto o sódio existente em solução

como o sódio ligado às argilas e, este último elemento, combinado com o radical sulfato, forma sulfato de sódio, que é lixiviado, resultando na diminuição do sódio total do solo e elevação do pH.

Ainda como corretivo, o fosfogesso é usado para diminuir o índice de saturação de alumínio na camada subsuperficial. O fosfogesso, devido ao radical sulfato, tem a capacidade de levar o cálcio para regiões mais profundas do solo, diminuindo a saturação de alumínio. Para este fim, normalmente o fosfogesso é aplicado juntamente com calcário.

PROJETO PARA A PRODUÇÃO DE "PLASTERBOARD"

Foram feitos estudos pela Serrana para a produção de plasterboard - placas de gesso com revestimento de papel usadas na construção civil como divisórias, forros e paredes fixas.

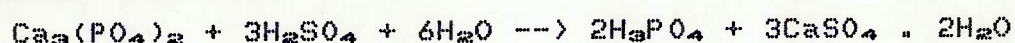
O projeto previa, inicialmente, a produção de 4 milhões de m² de placas/ano, o que representaria um consumo anual de apenas 60 mil t de fosfogesso bruto. Tal projeto encontra-se, atualmente, parado em função do elevado custo de investimento e resultados do estudo de mercado.

3. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA MATÉRIA-PRIMA: CONCENTRADOS DE ROCHA FOSFÁTICA E FOSFOGESSO

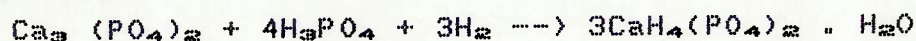
As características do fosfogesso dependem, principalmente, do concentrado da rocha fosfática e das condições de reação com o ácido fosfórico.

O concentrado de rocha fosfática é um material relativamente complexo, composto por diversos minerais. O principal mineral constituinte, a fluorapatita, contém cálcio, fosfato, flúor, e outros elementos ou íons ligados à estrutura do cristal. Quando o concentrado de rocha é tratado com o ácido sulfúrico, a estrutura da apatita é destruída e o fosfato contido é solubilizado a ácido fosfórico. A reação principal com o ácido sulfúrico pode ser subdividida em duas etapas:

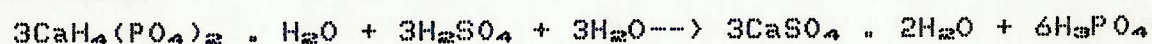
Reação principal



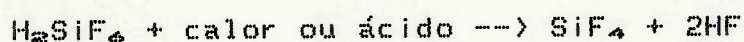
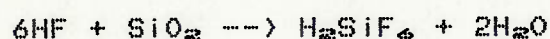
1a. Etapa :



2a. Etapa:



Reações paralelas



O CaSO_4 formado nas reações pode estar em três estágios de hidratação ou em três fases do sistema $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$: anidrita, hemidrato ou dihidrato, dependendo da temperatura de reação e da concentração do ácido fosfórico, principalmente.

3.1 - IMPUREZAS NOS CONCENTRADOS DE ROCHA FOSFÁTICA

A tabela 7 apresenta composições químicas típicas de concentrados de rocha fosfática no mundo. Estes dados indicam a magnitude do problema de impurezas do ponto de vista da matéria-prima para a produção do ácido fosfórico.

TABELA 7 - Composicao aproximada de concentrados de rochas fosfaticas de diversas procedencias(%).

CONSTITUINTE	U. S. A.			RUSSIA KOLA	A F R I C A				
	WESTERN	TENNESSEE	NORTH CAROLINA		MARROCOS	MARROCOS (KHOURIBGA)	MARROCOS (SAFI)	ARGELIA- TUNISIA	TUNISIA (GAFSA)
P2O5	27-33	30-36	30,7	38,85	32-36	36,85	32,40	27,31	29,95
CaO	43-47	42-49	49,4	52,05	46-54	53,46	49,90	40,52	48,75
F	2,9-6,9	3,2-3,8	3,5	2,23	2,5-5,0	4,21	4,10	3,5	3,5
Fe2O3	0,5-2,1	2,2-3,4	0,7	0,85	0,7-1,6	0,61	0,70	0,5-2,1	0,90
Al2O3	0,5-1,9	1,2-2,7	0,4	1,08	0,7-1,6	0,51	0,40	0,5-2,1	0,50
Na2O	0,1-0,8	0,1-0,3	-	0,45	1,19	0,27	0,90	1,25	1,25
K2O	0,2-0,6	0,2-0,7	-	0,25	0,16	0,05	0,10	0,44	0,45
SiO2	5-17	3-9	3,9	1,60	1-2,6	1,00	2,85	6-8	3,50
Cl	0,03	0,07	-	-	-	0,02	0,10	-	0,10
CO2	0,7-4,2	1,0-2,0	5,6	0,22	2,8-4,4	2,65	4,10	0,1-1,0	4,90
CARBONO ORGANICO	0,7-2,7	0,025	0,1	-	0,17	-	-	0,86	-
SO3	-	-	-	0,15	-	0,62	1,32	-	3,00
S	-	-	-	-	-	-	0,20	-	-
MgO	-	-	-	0,35	-	0,15	0,70	-	0,60
MnO	-	-	-	0,05	-	0,03	0,05	-	0,01
TiO2	-	-	-	0,10	-	0,03	0,05	-	0,05
AsE03	-	-	-	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01
Cr2O3	-	-	-	0,01	-	0,02	0,02	-	0,04
MATERIA ORGANICA	-	-	-	0,10	-	0,20	0,50	-	0,80
H2O COMBINADA	-	-	-	0,50	-	2,20	2,25	-	2,30
C (TOTAL)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(continua)

TABELA 7 - Composicao aproximada de concentrados de rochas fosfaticas de diversas procedencias. (continuacao)

CONSTITUENTE	A F R I C A				A S I A		AMERICA DO SUL
	TOGO	(SENEGAL) TAIBA	PHALABORWA	ISRAEL	JORDANIA (RUSEIFA)		PERU (SECHURA)
					SOFT	HARD	
P2O5	36,92	37.8-38.4	38,05	28,6	33,4	32,0	31,00
CaO	52,00	50.5-52.6	53,30	50,2	51,0	51,7	46,25
F	3,6	2.2-4.3	2,15	3,7	4,2	3,8	3,01
Fe2O3	1,02	1.3-1.5	0,70	0,3	0,2	0,2	0,66
Al2O3	1,03	0.4-0.8	0,02	0,2	0,3	0,4	0,54
Na2O	0,27	0,17	-	-	-	-	-
K2O	0,05	0,03	-	-	-	-	-
SiO2	3,30	2,44	1,40	0,8	4,9	3,8	-
Cl	0,11	0,02	-	9,9	-	-	-
CO2	1,22	1,25	3,19	-	4,5	6,3	4,89
CARBONO ORGANICO	-	-	-	-	-	-	-
SO3	0,40	0.17-0.39	0,20	-	-	-	-
S	0,05	-	-	-	-	-	-
MgO	0,35	0,10	1,72	-	-	-	-
MnO	0,03	-	-	-	-	-	-
TiO2	0,10	-	-	-	-	-	-
As2O3	0,01	-	-	-	-	-	-
Cr2O3	0,02	-	-	-	-	-	-
MATERIA ORGANICA	1,00	-	-	-	-	-	-
H2O COMBINADA	1,44	-	-	-	-	-	-
C (TOTAL)	-	0,69	-	-	-	-	-

3.2 - REATIVIDADE DOS CONCENTRADOS DE ROCHA FOSFÁTICA E MORFOLOGIA CRISTALINA DO FOSFOGESSO

O fosfogesso, na forma de dihidrato ou sulfato de cálcio dihidratado, é monoclinico e apresenta uma estrutura em camadas consistindo de CaSO_4 e H_2O paralelas à face (010).

Existem duas camadas de íons $(\text{SO}_4)^{2-}$ ligadas entre si por íons Ca^{2+} .

Cada íon Ca^{2+} é coordenado por seis átomos de oxigênio dos grupos $(\text{SO}_4)^{2-}$ e por duas moléculas de água. Entre estas camadas de CaSO_4 , as moléculas de água estão localizadas próximas dos centros de triângulos formados por dois átomos de oxigênio (dos grupos de sulfato), que são ligados ao hidrogênio e ao íon cálcio. Cada molécula de água liga um íon Ca^{2+} a um oxigênio da mesma camada e a outro oxigênio da camada vizinha. A forma e estrutura de cristal de fosfogesso dihidrato podem ser vistas nas figuras 2 e 3.

A reação entre o concentrado de rocha fosfática e o ácido sulfúrico é essencialmente uma reação de superfície, na qual a velocidade de reação é controlada pela temperatura, concentração hidrogeniônica, difusão através de filmes líquidos na superfície e área de superfície do concentrado de rocha.

A morfologia dos cristais de fosfogesso resulta de vários fatores:

- Da área de superfície do mineral, que estabelece um tempo mínimo de reação e uma relação de supersaturação do sulfato de cálcio, variável de momento a momento: quanto mais fraca a supersaturação maior será o crescimento dos cristais de fosfogesso ao longo do eixo C (ver figura 2) resultando cristais de formato acicular mais acentuado. Quando as relações de supersaturação crescem, os locais de crescimento cristalino são numerosos em cada cristal e levam a agregados.

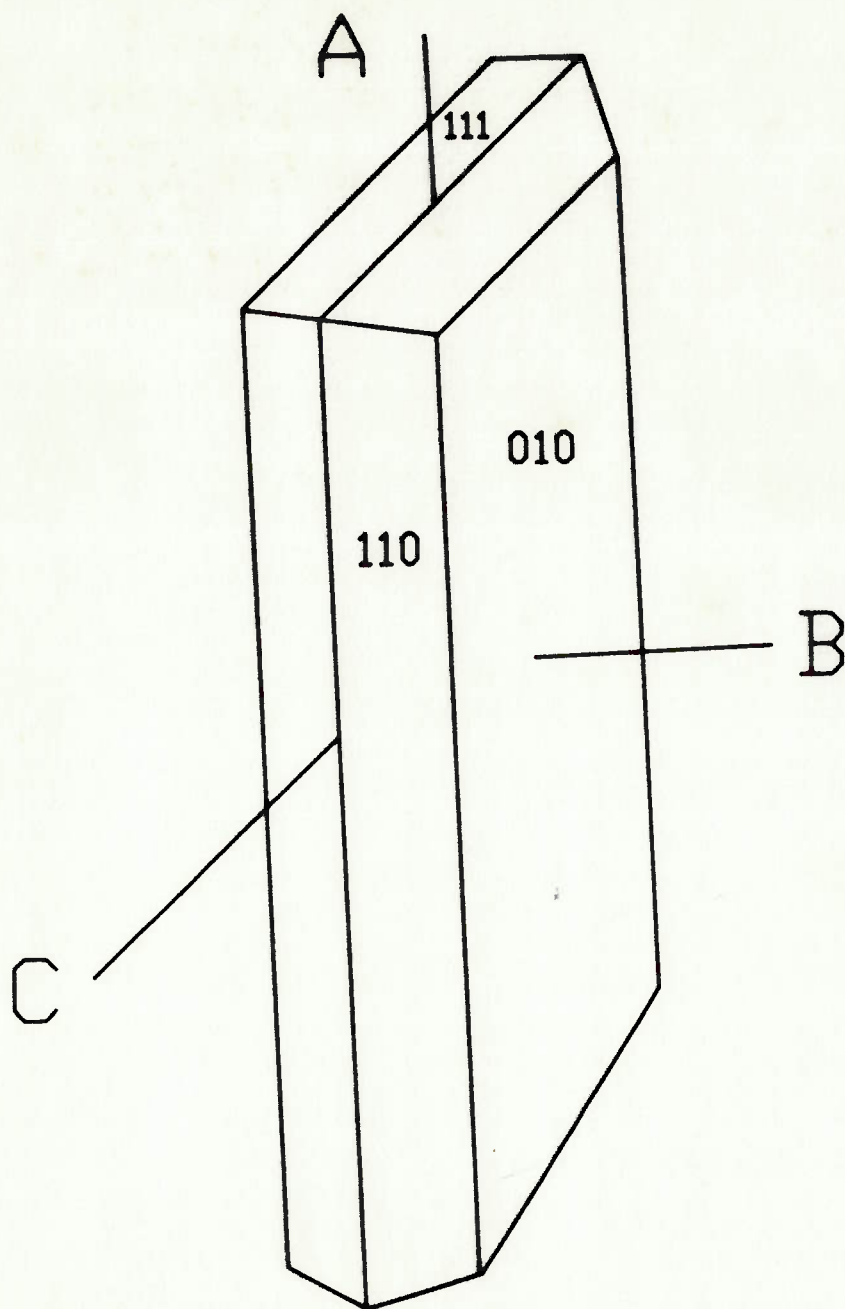
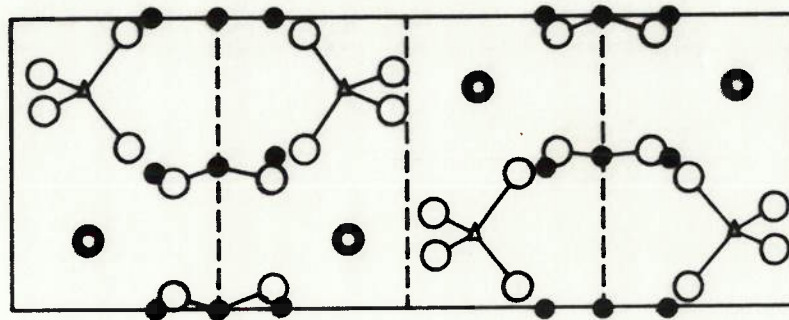
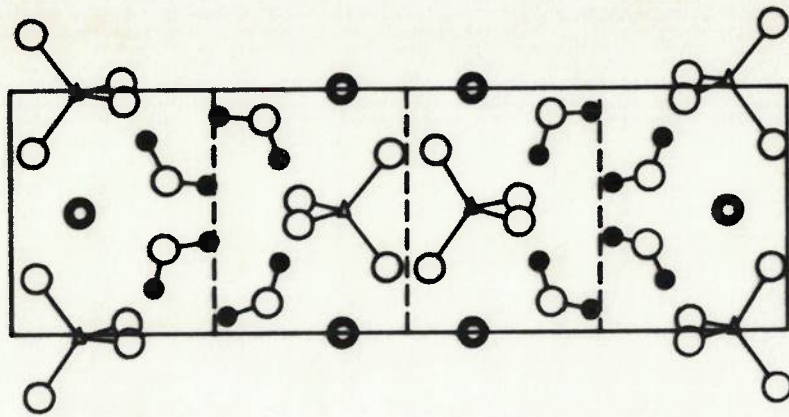


Figura 2 : Forma do cristal de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(monoclinico)



● Ca

○ O

● H

▲ S

Figura 3 - Estrutura do cristal de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Da concentração de íons sulfato: em soluções contendo alta concentração de íons sulfato, o cristal de dihidrato cresce primeiramente na direção do eixo C (face 111) e são formados cristais aciculares. Esta forma de cristais dificulta a operação de filtração. Em soluções contendo baixa concentração de íons sulfato, o fosfogesso cristaliza na forma laminar, que tem a mesma dificuldade de filtração da forma acicular. Nas soluções contendo concentração média de SO_4^{2-} , são formadas estruturas de cristais na forma de agulhas, porém curtas ou geminadas, que são facilmente filtradas.
- Das impurezas do mineral: principalmente dois efeitos opostos podem ser notados - o alumínio diminui o crescimento dos cristais ao longo do eixo C e promove a formação de cristais na forma de agregados; o silício tem a tendência de dissolver os complexos de flúor; as ligações (Si-F) são mais fortes que as ligações (Al-F) e não co-cristalizam na estrutura do fosfogesso, eliminando assim as razões para interrupção do crescimento de cristais aciculares. A presença de P_2O_5 favorece o crescimento nos planos (110) e (010), provavelmente através de formação do $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cujas dimensões são praticamente as mesmas do fosfogesso.
- As condições de ataque (em menor grau de importância): o alto conteúdo de P205 favorece a formação de cristais estreitos e vice-versa.

Apesar de que as várias morfologias dos cristais constituem um sistema evolutivo contínuo, podem ser classificados em quatro categorias principais:

3.2.1 - CRISTAIS ACICULARES

Estes cristais têm as seguintes dimensões:

A: 80 a 500 um
 C: 20 a 100 um A/C : 5 a 15
 B: 5 a 10 um

Eles têm a tendência de apresentar alta viscosidade quando em suspensão. tirar a quebra

Este tipo de cristal é formado a partir de dois grupos distintos de concentrados de rocha fosfática:

a) Concentrados com área específica elevada ($> 12 \text{ m}^2/\text{g}$), com alta sílica e baixo conteúdo de alumínio (alguns fosfatos do Mediterrâneo).

b) Concentrados com área específica pequena ($< 4 \text{ m}^2/\text{g}$) tais como:

- apatitas cristalinas de origem ígnea; da península de Kola (URSS), Phalaborowa (África do Sul), Kemira (Finlândia) e Jacupiranga (Brasil).
- Fosfato sedimentar calcinado e sinterizado.

3.2.2 - CRISTAIS TABULARES MONO-DISPERSOS

Estes são tabulares e têm a forma de paralelogramos e, as vezes, losangos, com as seguintes dimensões:

A: 40 a 200 um B: 10 um
 C: 30 a 150 um A/C: 1,5 a 3

Durante a filtração, estes cristais têm a tendência de se sobrepor uns aos outros em estratificações horizontais que dificultam a boa drenagem do líquido intersticial; as impurezas solúveis permanecem na torta.

As condições de formação destes cristais estão ligadas a concentrados de rocha fosfática com elevada área superficial (com alta velocidade de ataque), tendo conteúdo de sílica e alumínio balanceado, o que normalmente não depende das condições de ataque.

O fosfato mais característico deste grupo é o da Khourigba (Marrocos com 33 e 34,3% P_2O_5), como muitos dos concentrados do Mediterrâneo.

Os concentrados reativos (com área superficial grande), que formam cristais aciculares, passam a formar cristais tabulares com a adição de alumina. Por outro lado, concentrados de fosfato que levam à formação de agregados de cristais mistos resultarão em cristais tabulares se o ataque for conduzido com alto conteúdo de P_2O_5 e/ou se for adicionada sílica reativa.

3.2.3 - CRISTAIS COMPACTOS

São cristais tabulares com a espessura aumentada dezenas de microns. Eles são obtidos em condições semelhantes às dos cristais tabulares, a partir de concentrados com elevado conteúdo de alumínio, e/ou em condições de ataque envolvendo baixo conteúdo de P_2O_5 .

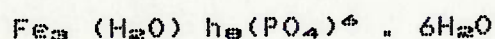
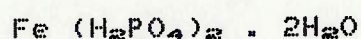
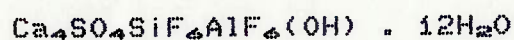
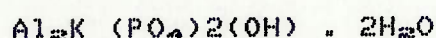
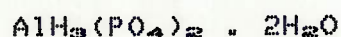
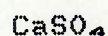
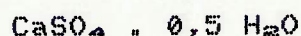
3.2.4 - AGREGADOS POLICRISTALINOS

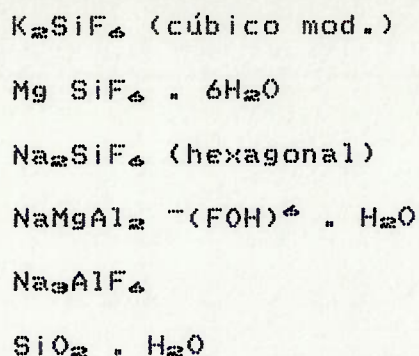
São aglomerados de cristais compactos cuja forma pode ser inscrita em uma esfera de 50 a 100 μ m de diâmetro. A filtragem é tão boa que os produtores de ácido fosfórico procuram chegar o mais próximo possível desta forma cristalina (resulta em maior produção e melhor lavabilidade).

Estas formas podem ser obtidas com concentrados de área superficial média (Togo, Tariba e Flórida) para condições de ataque com baixa concentração de P_2O_5 (<30% P_2O_5).

3.3 - IMPUREZAS NO FOSFOGESSO

Não é possível apresentarmos uma lista única e completa de impurezas encontradas no fosfogesso. A precipitação possível no processo de fabricação de ácido fosfórico via úmido (28-32% P_2O_5) e, portanto, os produtos e as possíveis impurezas correspondentes na reação do fosfórico são:





De fato, não é exagero afirmar que cada usina de ácido fosfórico, até aquelas que utilizam o mesmo concentrado de rocha fosfática como matéria-prima, produz um fosfogesso único e diferente dos demais em sua composição e, portanto, com diferentes propriedades e impurezas.

No entanto, é possível agruparmos algumas delas (40):

3.3.1 - IMPUREZAS SOLÚVEIS

São sais e ácidos solúveis que não se conseguiu remover durante a lavagem no filtro. Sua presença no fosfogesso está relacionada à filtrabilidade da torta.

As principais impurezas solúveis são:

- a) P_2O_5 solúvel como H_2PO_4^- ,
- b) F solúvel como $\text{SiF}_6^{2-} + \text{F}^-$,
- c) Na^+ , K^+ ; presença relacionada ao SiF_6^{2-} ,
- d) Na^+ como Na_2SO_4 ,
- e) K^+ como K_2SO_4 .

3.3.2 - IMPUREZAS INSOLÚVEIS

Normalmente, o conteúdo de impurezas no fosfogesso é maior que 3 a 5%, muitas delas, insolúveis.

Estes compostos insolúveis provêm:

a) Do concentrado de rocha, sem sofrer transformação durante o ataque ácido. São eles:

- sílica (quartzo),
- apatita não reagida,
- carbono orgânico, resultante da decomposição de espécies vivas que geraram o fosfato,
- demais minerais, dependendo da origem da rocha fosfática: óxidos, sulfetos, etc.

b) Do resultado de reações secundárias ocorridas durante o ataque

- P_2O_5 co-cristalizado. Este é o fosfato bicálcico co-cristalizado no fosfogesso; seu conteúdo é função inversa da relação $SO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ no tanque reator. Esta impureza só pode ser removida com a destruição da estrutura cristalina do fosfogesso.
- P_2O_5 insolúvel como fosfato complexo (com alcalinos, Al, etc.). Normalmente em pequenas quantidades.
- O flúor pode aparecer em vários compostos insolúveis :
.co-cristalizado no fosfogesso; se a relação Al/Si no meio de ataque for alta, serão encontrados complexos

AlF_6^{3-} co- cristalizados no fosfogesso, e parcialmente responsáveis por sua morfologia.

- . cristalizado: CaF_2 , Na_2SiF_6 , compostos complexos do tipo chukhrovita $\text{Ca}_4\text{SO}_4\text{SiF}_6$, AlF_6OH , $12\text{H}_2\text{O}$ (ligada à relação Al/Si equilibrada) ou criolita ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\dots$).

- . metais: Fe, Si, Mg, etc. sob variadas formas difíceis de se identificar (fosfatos complexos ou sulfatos).

- . conteúdo menor de várias impurezas.

3.3.3 - IMPUREZAS CO-CRISTALIZADAS NO FOSFOGESSO

Uma grande variedade de componentes, presentes na digestão do concentrado fosfático possui parâmetros estruturais semelhantes aos do fosfogesso. Eles tendem a se co-cristalizar como fosfogesso, em maior ou menor grau, formando soluções de fosfogesso com impurezas (34).

De acordo com a estrutura do fosfogesso, descrita anteriormente, há três lugares possíveis onde as impurezas podem substituir os componentes do fosfogesso:

- Substituição da água combinada,
- Substituição do SO_4^{2-} ,
- Substituição do Ca^{2+} .

SUBSTITUIÇÃO DA ÁGUA COMBINADA

Os íons cálcio e sulfato formam uma dupla camada, paralela ao plano (010) do cristal, deixando um espaço que é ocupado pela água combinada. As moléculas da água têm duas funções

importantes: elas completam o sistema de coordenação do Ca^{2+} e promovem ligações de pontes de hidrogênio que unem as camadas.

Com exceção do HF, existem poucos compostos que podem substituir a água no cristal de fosfogesso e suprir suas funções, mas estes compostos não estão presentes na digestão do concentrado. Como a ligação do HF no cristal é fraca e portanto, libera-se facilmente, ele não representa contaminação significativa na substituição de água combinada.

SUBSTITUIÇÃO DO SO_4^{2-}

O principal parâmetro para a substituição do SO_4^{2-} por outro íon no cristal de fosfogesso é o tamanho. Na tabela 8 apresentamos uma lista de possíveis substitutos com seus tamanhos aproximados e suas diferenças com relação ao íon SO_4^{2-} .

- **Flúor** : presente em toda rocha fosfática, é conhecido por formar uma grande variedade de compostos complexos. Os mais importantes, em ordem decrescente de possibilidade de substituição do SO_4^{2-} são: CrF_6^{2-} , MnF_6^{2-} , AlF_6^{3-} , FeF_6^{2-} e ZrF_7^{2-} .

O tamanho dos íons CrF_6^{2-} e MnF_6^{2-} é muito próximo ao do SO_4^{2-} . No entanto, eles formam um complexo octaédrico, ao passo que o arranjo do SO_4^{2-} é tetraédrico. Os átomos de oxigênio do íon SO_4^{2-} coordenam os íons Ca^{2+} e, portanto, a troca por um grupo octaédrico perturbaria a coordenação dos íons Ca^{2+} na estrutura do fosfogesso. Desta maneira, poderá

ocorrer apenas uma troca limitada de íons SO_4^{2-} por íons fluoreto complexos octaédricos.

Alguns destes íons fluoreto complexos apresentam mais do que duas cargas negativas, mas o balanço de cargas pode ser mantido pela substituição de alguns íons Ca^{2+} por outros íons com mais cargas positivas ou pela adição de íons H^+ ao ânion complexo, formando, por exemplo, grupos HAlF_6^{2-} .

TABELA 8 - Possíveis substitutos do ion SO_4^{2-} no cristal de fosfogesso e seus tamanhos aproximados em Angstrom (A)

COMPLEXO IONICO	TAMANHO DA LIGACAO METAL-F (A)	RAIO DE COMPLEXO (A)	DIFERENCA PERCENTUAL PARA O SO_4^{2-}	TIPO DE COMPLEXO METAL-F
SO_4^{2-}	1,49	2,89	-	tetraedrico
CrF_6^{3-}	1,53	2,93	+ 1	octaedrico
MnF_6^{2-}	1,73	3,09	+ 7	octaedrico
AlF_6^{2-}	1,81	3,17	+ 10	octaedrico
FeF_6^{3-}	2,03	3,39	+ 17	octaedrico
SiF_6^{2-}	1,71	3,97	+ 6	octaedrico
TiF_6^{2-}	1,91	3,27	+ 13	octaedrico
GeF_6^{2-}	1,77	3,13	+ 8	octaedrico
ZrF_7^{3-}	2,10	3,46	+ 20	-
BF_4^-	1,40	2,67	- 4	tetraedrico
NiF_4^{2-}	1,99	3,35	+ 16	octaedrico
PO_4^{3-}	1,54	2,94	+ 2	tetraedrico
SF_6	1,56	2,92	+ 1	octaedrico
Al_5F_6^-	1,85	3,21	+ 11	octaedrico
PO_3F^{2-}	nenhuma informacao, mas proximo ao SO_4^{2-}			proximo a tetraedrico
PF_6	1,73	3,09	+ 7	octaedrico.
AsO_4^{3-}	1,75	3,15	+ 9	tetraedrico

Fonte: (24)

O último tipo de complexo é encontrado apenas quando o meio está saturado em HF. A condição mais provável de adição do íon H^+ complexo é através da remoção do ânions F^- formando espécies como CrF_6^{2-} , AlF_6^{3-} , etc. São conhecidos sais de metais alcalinos com todos estes íons e, nos casos em que suas estruturas foram determinadas, o íon do metal esteve sempre no centro de um arranjo octaédrico. Tal fato tem sido explicado pela incorporação de uma molécula de água em uma posição do íon complexo octaédrico, como no caso do $Rb_2CrF_6 \cdot H_2O$ e $(NH_4)_2FeF_6 \cdot 2H_2O$ ou pela formação de uma estrutura em camadas como no $TiAlF_6$.

Desde que não haja redução do tamanho do íon complexo, com a redução do número de átomos de flúor presentes na molécula, a facilidade de substituição será a mesma para os íons penta e hexaflúor.

A frequência com que estes íons ocorrem no reator depende da concentração de flúor, desde que os metais de transição formem complexos muito estáveis, como o $Fe(HPO_4)^+$ e $Fe(HPO_4)^{2+}$. Haverá competição entre HPO_4 e F pelo íon metálico.

Os fluoretos complexos mais estáveis são o SiF_6^{2-} e AlF_6^{3-} , portanto os fluoretos de metais de transição provavelmente só serão formados se houver deficiência, tanto de sílica como de alumínio, na reação.

O íon fluorfosfato PO_3F^{2-} é muito semelhante ao íon SO_4^{2-} em tamanho e carga, podendo substituir os íons SO_4^{2-} no

fosfogesso, formando $\text{CaPO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O ion PO_3F^{2-} é estável em meio contendo PO_4^{3-} e HF, como ocorre na fábrica de ácido fosfórico. No entanto, a estrutura do $\text{CaPO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não é idêntica à do fosfogesso e sua formação é limitada.

Os íons PO_2F_2 e SO_3F também são semelhantes em tamanho ao SO_4^{2-} . Contudo, a co-cristalização também é governada pelo grau com que a diferença de carga iônica, com relação ao SO_4^{2-} , pode ser balanceada pela substituição de um íon univalente, por íons Ca^{2+} . Portanto, a substituição do SO_4^{2-} por PO_2F_2 ou SO_3F no fosfogesso é muito limitada, principalmente porque também ocorrem em baixas concentrações na reação.

- **$\text{CaHA}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** (formacolita): apresenta estrutura muito semelhante à do fosfogesso, portanto poderia haver co-cristalização. Contudo, o arsênico não é uma impureza comum nos concentrados de rocha fosfática.

- **P_2O_5** na forma de **$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** : é a impureza co-cristalina mais comum no fosfogesso. Os dihidratos do CaSO_4 e do CaHPO_4 são isomorfos e formam uma solução sólida na qual é difícil distinguir um do outro por difração de raios-X, porém, as diferenças podem ser observadas por análise termo-diferencial como mostra a figura 4.

O $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (curva A) perde aproximadamente meia molécula de água a temperaturas próximas de 100°C e forma a anidrita a 125°C , que mantém a estrutura de dihidrato até 260°C , quando então recristaliza (reação exotérmica). A 445°C

o CaHPO_4 anidro é convertido a pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

As reações envolvidas são:

CURVA A

100°C: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$,

125°C: $\text{CaHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4$, mas ainda com a estrutura do $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

260°C: CaHPO_4 com estrutura anidra,

450°C: $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

O $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (curva B) desidrata de forma diferente. Primeiro, perde 1,5 moléculas de água a 170°C e forma a anidrita III a 200°C. A 320°C, a anidrita III é transformada em anidrita II, que é convertida em anidrita I a 1225°C.

CURVA B

170°C: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$,

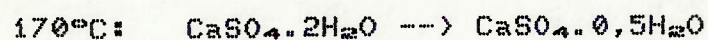
320°C: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$,

1225°C: $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$.

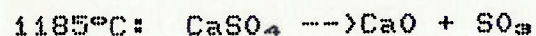
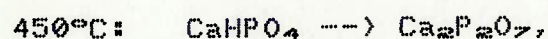
O P_2O_5 ligado à estrutura do fosfogesso (CURVA C), dependendo da quantidade, pode atrofiar o pico de hemidrato e até mesmo eliminá-lo. O P_2O_5 co-cristalino também troca o pico de conversão anidrita II/anidrita I de 1225°C para 1185°C. O pico a 445°C, indicando a formação de pirofosfato é de menor importância, pois é formado por ambos, CaHPO_4 livre e ligado à estrutura. O pico endotérmico a 970°C é causado pelo

fosfato monocálcico hidratado $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que é transformado a metafosfato $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ a 970°C .

CURVA C



pico alterado pela grande quantidade de P_2O_5 ligado à estrutura,



temperatura de decomposição mais baixa devido ao P_2O_5 na estrutura.

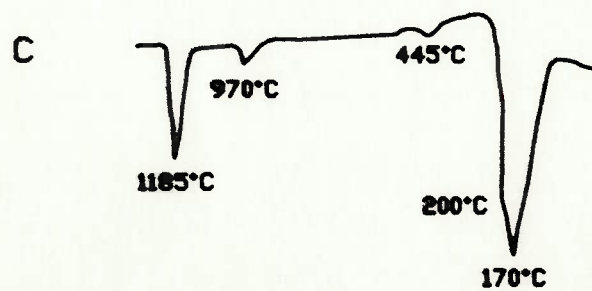
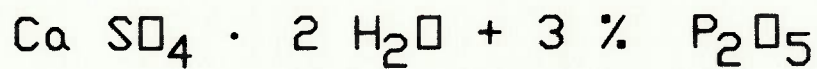
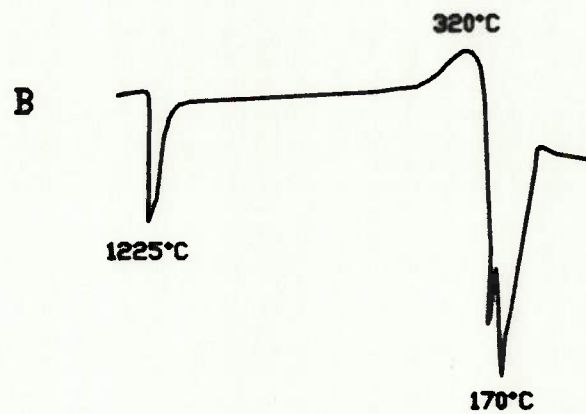
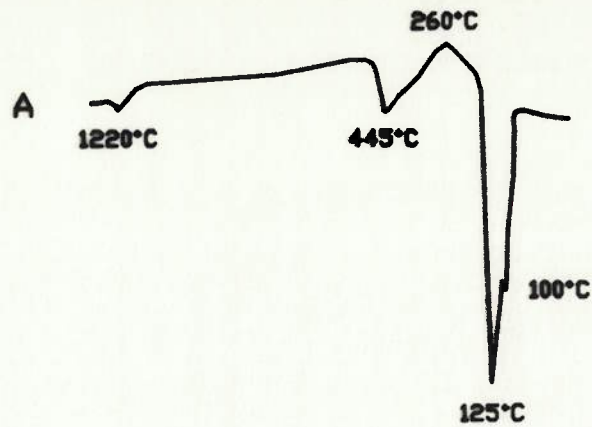
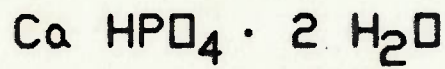


Figura 4 : Análise termodiferencial do $\text{Ca HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 3\% \text{ P}_2\text{O}_5$

SUBSTITUIÇÃO DO Ca^{2+}

O Ca^{2+} é ligado, por coordenação, aos átomos de oxigênio e pode ser substituído por íons metálicos de tamanho semelhante. A tabela 9 apresenta alguns íons metálicos que podem substituir o Ca^{2+} , sendo que a diferença de carga é balanceada por substituição do íon SO_4^{2-} . Por exemplo, um íon de terras raras trivalente pode ligar-se ao íon PO_4^{3-} , balanceando a carga.

A maior parte dos íons é muito grande ou muito pequena para substituir o Ca^{2+} .

3.3.4 - SAIS DE CÁLCIO DE FLUORETOS METÁLICOS COMPLEXOS

Na reação do ácido fosfórico, o fosfogesso é cristalizado a partir de soluções ácidas contendo cátions metálicos, principalmente Al^{3+} e Fe^{2+} , íons F^- e íons Ca^{2+} . Como o fosfogesso não forma soluções sólidas em outras fases em grande quantidade, fluoretos de cálcio insolúveis, contendo ou não sulfato, podem ser precipitados.

Alguns exemplos destes complexos são apresentados na tabela 10.

TABELA 9 - Possíveis substitutos do íon Ca^{2+} no cristal do fosfogesso e seus raios iônicos em Angstrom (A).

Í O N	RAIO IÔNICO (A)
Ba^{2+}	1,34
Sr^{2+}	1,12
Terras raras	1,07 - 0,85
Ca^{2+}	0,99
Na^+	0,94
Mn^{2+}	0,80
Zr^{4+}	0,79
Fe^{2+}	0,74
Zn^{2+}	0,74
Cu^{2+}	0,72
Ti^{4+}	0,68
Mg^{2+}	0,67
Fe^{3+}	0,64
Cr^{3+}	0,63
Al^{3+}	0,50

Fonte: (24)

TABELA 10 - Alguns sais de calcio de fluoretos metalicos complexos.

COMPOSTOS
$\text{CaAl}_2(\text{F},\text{OH})_8$
$\text{CaAl}(\text{F},\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Gearsutite)
$\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{F},\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{CaNaAlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Thomsenolite and Packnolite
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_3\text{Al}_3\text{Si}_4\text{F}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (proximo a Chukrovite)

FONTE: (34)

3.4 - PRINCIPAIS IMPUREZAS DO FOSFOGESSO E SUA INFLUÊNCIA DO PONTO DE VISTA DE APLICAÇÃO

No capítulo anterior, foram apresentadas as impurezas do ponto de vista dos elementos e os compostos mais comuns na matéria-prima (rocha fosfática) presentes na reação do ácido fosfórico. Mostrou-se, também, a influência de alguns desses elementos na cristalização do fosfogesso.

A seguir, serão apresentadas as impurezas importantes do ponto de vista da aplicação do fosfogesso como carga mineral em papel. Esta caracterização do ponto de vista da qualidade do produto final direcionou o desenvolvimento do processo de beneficiamento do fosfogesso (35) e (36).

Foi constatada a inexistência de especificações para este tipo de aplicação do fosfogesso, até então única na América, e obteve-se informações limitadas provenientes apenas da ex-União Soviética e Finlândia. Foi portanto necessário estabelecer tais especificações, o que foi conseguido mediante sucessivos testes de aceitação feitos em Institutos de Pesquisa (IPT e SENAI) e nas indústrias de papel. Para a sua execução, foram gerados vários produtos resultantes de diferentes rotas de processo e com graus de pureza distintos.

Através deste procedimento, que será detalhado adiante no Capítulo 4, foi possível observar o efeito das principais impurezas do fosfogesso.

3.4.1 - MICA (FLOGOPITA)

A flogopita, uma das principais impurezas do fosfogesso da Serrana pertence ao grupo das micas magnesianas e ferrosas, juntamente com a biotita. A flogopita de Jacupiranga apresenta a fórmula geral $KMg_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$ e a seguinte composição química (em %).

SiO ₂ :	32,4	a	39,2
TiO ₂ :	máx. 0,15		
Al ₂ O ₃ :	16,4	a	20,5
FeO:	1,69	a	2,70
MgO:	22,9	a	25,9
K ₂ O:	6,83	a	9,49
BaO:	2,55	a	10,03

A cristalização se dá no sistema monoclinico e a forma dos cristais é tabular (pseudo-hexagonal).

Ao passar pela reação de fabricação do ácido fosfórico, a flogopita reage parcialmente, principalmente nas bordas dos cristais e perde sua coloração esverdeada passando a prateada e incolor.

Devido a sua forma, cor e brilho, as placas de mica são impurezas facilmente visíveis, tendo que ser removidas para a aplicação do fosfogesso no papel.

3.4.2 - FERRO

Alguns fosfogessos provenientes de rochas fosfáticas com elevado teor de ferro retêm parcialmente este elemento em formas de difícil identificação (fosfato complexo, óxidos, etc.).

Nestes casos, pode-se variar alguns parâmetros da reação do ácido fosfórico a fim de dissolver o máximo possível dos compostos de ferro.

Quando ocorre na forma de magnetita, como é o caso do fosfogesso de Jacupiranga, seu principal efeito é a geração de pontos pretos facilmente discerníveis.

3.4.3 - P_2O_5 INSOLÚVEL

Na forma de apatita não reagida, quando em pequenas quantidades, não chega a representar problema sério. Normalmente é de difícil visualização, mas se em grande quantidade, convém removê-la por problemas de abrasão, na máquina de papel e pode ocasionar a formação de estrias ou alterar as características superficiais da folha.

O P_2O_5 co-cristalino na forma de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, durante a conversão do dihidrato a hemidrato, libera o $CaHPO_4$ aumentando a acidez do sistema.

Na forma de Na_2HPO_4 , pode ocasionar manchas brilhantes ao ser calcinado.

No processo de fabricação de papel, a folha passa por um processo de secagem que pode atingir temperaturas superiores a $100^\circ C$. Porém, o tempo de secagem é muito curto, não

possibilitando a transformação do dihidrato a hemidrato. Desta forma, o P_2O_5 insolúvel co-cristalino não causa problemas ao processo de fabricação de papel.

3.4.4 - P_2O_5 SOLÚVEL

O ácido fosfórico, que não é recuperado no processo de fabricação após a filtragem, é perdido, saindo do processo incorporado ao fosfogesso. Este conteúdo de ácido fosfórico é o principal responsável pela acidez do fosfogesso.

Para a fabricação de papel, em processo ácido, conduzido a pH em torno de 4,0 a acidez, por si só, não é problemática. Evidentemente que cuidados especiais no processamento do fosfogesso, em meio ácido, devem ser tomados para a proteção dos equipamentos contra a corrosão.

Nos processos neutro-alcálinos de fabricação de papel, conduzidos em pHs de 7,0 a 8,0, a acidez do fosfogesso é certamente indesejada.

Além da acidez, a presença de P_2O_5 solúvel não é aceitável em muitas aplicações. O P_2O_5 solúvel em conexão com o cátion correspondente tem a tendência de migrar para a superfície do papel durante a secagem, ocasionando manchas. Este fenômeno é causado pela exsudação de sais pelas aberturas dos poros (capilares), como resultado do transporte de água no sentido oposto para a superfície e difusão dos sais da superfície para o interior da folha.

3.4.5 - SÍLICA

Pode ocorrer na forma de quartzo em alguns tipos de fosfogesso, o que não acontece com o fosfogesso da Serrana. Para qualquer aplicação, o quartzo pode provocar abrasão nos equipamentos. Deve ser removido para a fabricação de papel, pois causa sérios danos às características superficiais da folha quanto à lisura e formação de estrias e, ainda, desgaste nos equipamentos de corte e impressão.

3.4.6 - MATÉRIA ORGÂNICA

As impurezas orgânicas do fosfogesso são de difícil identificação.

Este tipo de impureza prejudica a alvura, que é característica fundamental para o papel.

3.4.7 - FLÚOR

O flúor associado ao alumínio, impureza comum em muitos concentrados de rocha fosfática, forma fluoretos de alumínio complexos durante a reação do fosfórico que modificam o hábito cristalino e as propriedades do fosfogesso co-cristalizado nesse sistema.

A presença de flúor solúvel consiste em grave problema ambiental em efluentes, e quanto a contaminação do lençol freático devendo ser controlado o limite máximo de 10 ppm.

3.4.8 - METAIS ALCALINOS

Presentes na forma de sais solúveis, podem ocasionar no papel manchas brilhantes, em pequena escala.

Verificou-se que o fenômeno ocorre mais intensamente na presença de carbonato de sódio, fosfato de sódio, sulfato de sódio e tripolifosfato de sódio e magnésio, fluoreto e hidróxido de sódio. Com menor intensidade, pode ocorrer na presença de fluorsilicato de sódio e sulfato de potássio.

O aparecimento de manchas pode ocorrer se a concentração desses sais solúveis em água for superior a 0,1%. O efeito no papel vai depender, também, da quantidade de fosfogesso utilizado.

3.5 - CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO FOSFOGESSO BRUTO RECÉM-PRODUZIDO DE JACUPIRANGA

O trabalho de caracterização tecnológica foi feito a partir de dois tipos distintos de amostras do fosfogesso de Jacupiranga: o fosfogesso bruto recém-produzido e o fosfogesso bruto do depósito.

A idéia de caracterizar estes dois tipos de amostras surgiu da necessidade de desenvolver o processo de beneficiamento para ambas as matérias-primas verificando-se as implicações da utilização de uma ou de outra.

O fosfogesso bruto recém-produzido é o material colhido na saída do processo de fabricação de ácido fosfórico imediatamente após a filtragem (figura 5)

As figuras 5 e 6 apresentam vistas da fábrica de ácido fosfórico da Serrana em Jacupiranga e do transportador de correia de saída do fosfogesso bruto recém-produzido.



FIGURA 5: Vista da fábrica de ácido fosfórico da Serrana em Jacupiranga/SP.



FIGURA 6: Saída do fosfogesso recém-produzido do processo de fabricação de ácido fosfórico.

3.5.1 - PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM

Foi feita uma composição de amostras representativas de turnos de 8 horas de operação da fábrica de ácido fosfórico em um período de dois meses, totalizando uma amostra de cerca de 1000 kg.

O período de amostragem (novembro e dezembro de 1987) foi considerado de operação normal do processo de fabricação do ácido fosfórico, a partir de um concentrado de rocha fosfática dentro das especificações normais.

As tabelas 11 e 12 apresentam as características do concentrado de rocha fosfática utilizada e do ácido fosfórico produzido no período.

Submeteu-se a amostra de 1000 kg ao quarteamento sucessivo em pilhas cônicas com retirada de alíquotas para análises químicas, físicas (alvura e granulometria) e mineralógica (difração de raios-X e microscopia óptica).

3.5.2 - PROPRIEDADES GERAIS

A unidade média da amostra foi de 32%, base seca. Este valor depende da operação do filtro e foram obtidos valores superiores a 35%. O pH varia de 1,6 a 3,0 no fosfogesso bruto recém-produzido. Será também utilizado, adiante, o parâmetro índice de Acidez (I.A.) determinado por titulometria e que apresenta forte correlação com o pH.

O fosfogesso bruto recém-produzido apresenta solubilidade em água de 1,8 a 2,1 g/l. A variação da solubilidade em função da temperatura é apresentada na figura 7.

TABELA 11 - Características do concentrado de rocha fosfática utilizado no período de amostragem do fosfogesso bruto recém-produzido.

% P ₂ O ₅	35,9
% CaO	52,9
% SiO ₂	1,50
% F	1,26
% MgO	1,79
% Al ₂ O ₃	0,51
% Fe ₂ O ₃	0,35

TABELA 12 - Características do ácido fosfórico produzido no período de amostragem do fosfogesso bruto recém-produzido.

% P ₂ O ₅	44,9
% CaO	0,81
% SiO ₂	0,45
% F	0,91
% MgO	1,98
% Al ₂ O ₃	0,29
% Fe ₂ O ₃	0,89
% S ₀₄	3,12
% SÓLIDOS	0,86

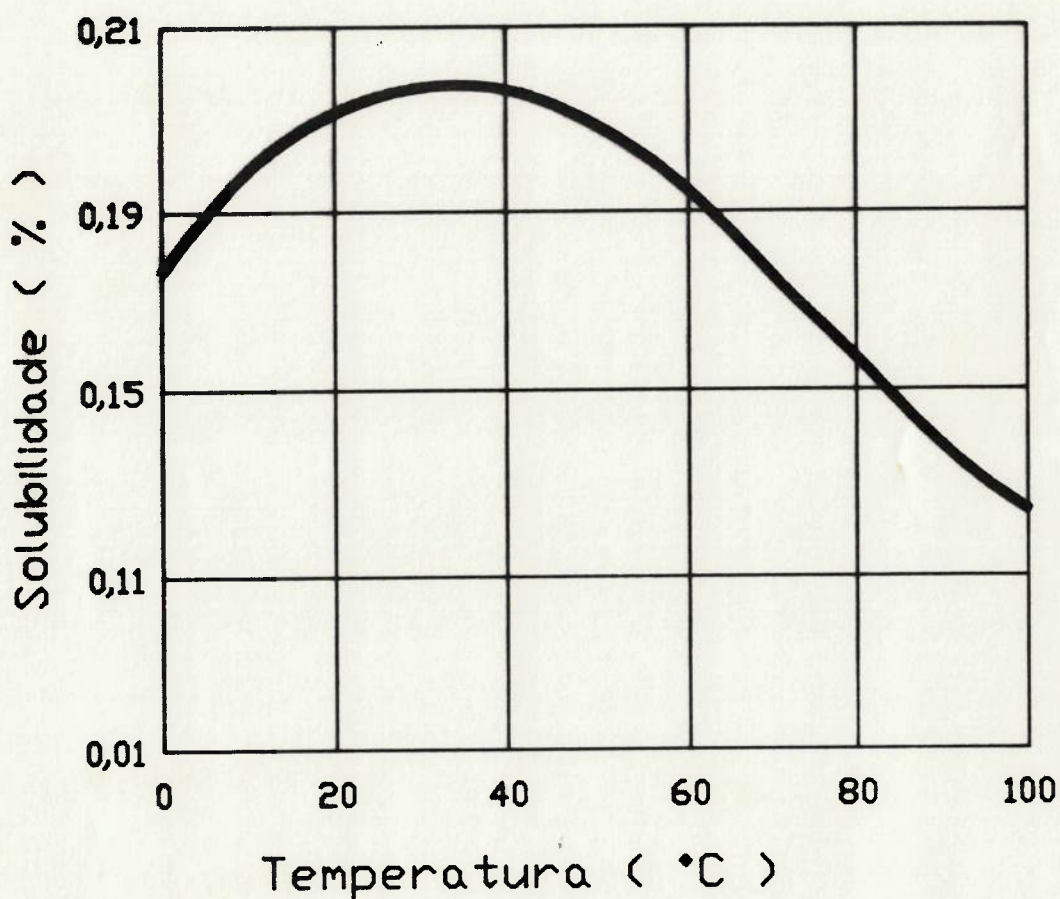


FIGURA 7 : Solubilidade do fosfo-gesso bruto recém-produzido em função da temperatura.

3.5.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise química típica do fosfogesso recém-produzido está apresentada na tabela 13:

TABELA 13 - Composição química típica do fosfogesso bruto recém-produzido.

Componente	(%)
CaO (1)	32,6
SO ₃ (2)	45,6
P ₂ O ₅ total	0,78
P ₂ O ₅ solúvel em água	0,10
P ₂ O ₅ cocrystalino	0,43
P ₂ O ₅ não reagido	0,25
F ⁻	0,07
MgO	0,30
Fe ₂ O ₃	0,09
Al ₂ O ₃	0,10
SiO ₂	0,33
Na ₂ O	0,23
K ₂ O (3)	0,10
Cl ⁻	0,01
CrO (ppm)	39
TiO ₂ (ppm)	83
MnO (ppm)	26

(1) Calculado a partir do Ca

(2) Calculado a partir do S

(3) Principalmente insolúvel na forma de mica

3.5.4 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

A análise mineralógica por difração de raios-X (aparelho Philips PW1710) apresentou o resultado mostrado na tabela 14.

TABELA 14 - Composição mineralógica do fosfogesso recém-
produzido

Componente	(%)
Sulfato de Cálcio dihidratado	95,0
Sulfato de Cálcio hemidratado	1,2
Flogopita (mica)	1,7
Magnetita	0,5
Apatita	1,4
Outros	0,2

Nas análises de difração, por frações granulométricas, verificou-se a presença de magnetita, flogopita e apatita em maior quantidade nas frações grosseiras, acima de 65 mesh Tyler (0,208 mm).

A microscopia óptica (microscópio Zeiss com aumento de até 400 vezes) permitiu confirmar os resultados obtidos pela difração.

No anexo A, são apresentadas as fotomicrografias do fosfogesso recém-produzido e de suas frações granulométricas.

O índice de refração do material, determinado por microscopia é de 1,523.

3.5.5 - ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

- VIA PENEIRAMENTO A ÚMIDO

O empolpamento da amostra foi feito com solução aquosa saturada em CaSO_4 . Esta solução é obtida dissolvendo-se 5g de

fosfogesso por litro de água e submetendo-a à filtragem em filtro biológico.

A análise granulométrica, com a distribuição dos teores de P_{205} não reagido, Fe_{203} e K_{20} , que quantificam as principais impurezas insolúveis de apatita não reagida, magnetita e mica é apresentada na tabela 15. Foram utilizadas as malhas da série Tyler.

TABELA 15 - Análise granulométrica por peneiramento e distribuição de teores por frações para o fosfogesso bruto recém-produzido.

Malhas	Massa Retida	Massa Retida Acumulada	Fe ₂₀₅ não Reagido	Fe ₂₀₃	K ₂₀
(mesh Tyler)	mm	(%)	(%)	(%)	(%)
tal qual	-	-	0,25	0,09	0,10
48	0,295	2,9	0,82	1,11	0,42
65	0,208	12,8	0,96	0,06	0,39
100	0,147	19,3	0,25	0,04	0,08
150	0,104	20,6	0,29	0,03	0,04
200	0,074	10,3	65,9	0,17	0,04
270	0,053	5,5	71,4	-	0,09
325	0,044	5,7	97,4	-	0,09
400	0,037	2,1	79,2	0,	0,13
-400		20,8	100,0	0,	0,07

Observou-se uma tendência ao enriquecimento de K_{20} e P_{205} não reagido nas frações grosseiras acima de 150 mesh (0,104 mm). O Fe_{203} esteve presente de forma mais acentuada nas frações acima de 48 mesh (0,295 mm) e abaixo de 325 mesh (0,044 mm).

- VIA ANÁLISE ÓPTICA A LASER

Utilizou-se o analisador de partículas ótico MALVERN 3600 Ec, que utiliza o princípio do espalhamento do laser. O resultado obtido pode ser observado no gráfico da figura 8.

No mesmo gráfico, para efeito comparativo foi plotada a curva de distribuição granulométrica do passante acumulado por peneiramento.

As duas curvas são totalmente distintas. fato é explicado pela diferença de princípios dos dois métodos e pela baixa eficiência do peneiramento em peneira horizontal vibratória para o fosfogesso, devido à forma acicular dos cristais. Além disso, o peneiramento fornece uma distribuição de massas ao passo que a análise ótica fornece uma distribuição de volumes (37).

Há também o fato de que o peneiramento mede a segunda maior dimensão e o Malvern a média dos diâmetros das partículas.

3.5.6 - ANÁLISE DE ALVURA

Foram feitas com o aparelho Photovolt, mostrado na figura 9, que mede a reflectância da luz relativa ao padrão óxido de magnésio (100% de reflectância).

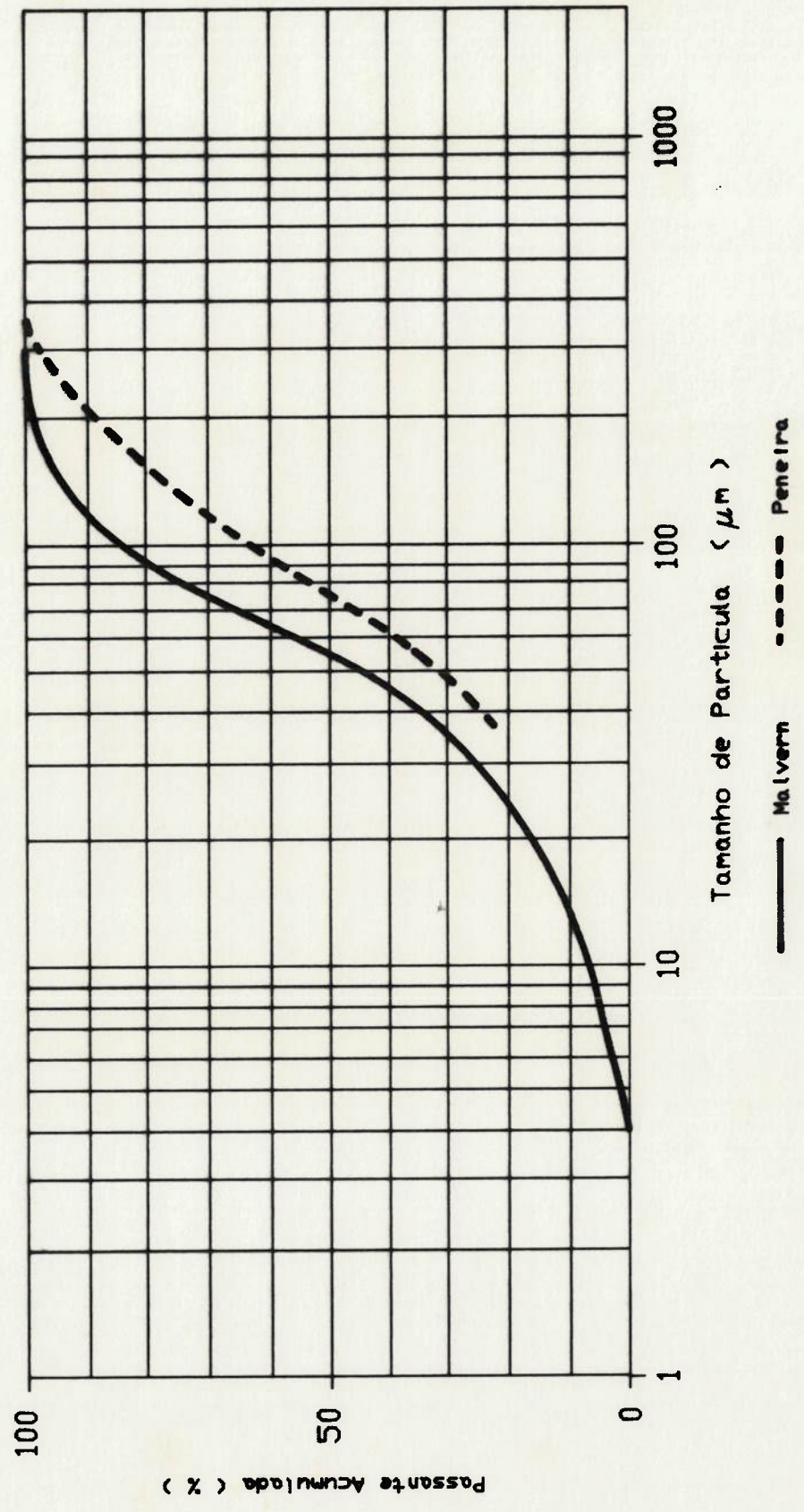


FIGURA 8 - Curva de distribuicao granulometrica do passante acumulado por determinacao optica (Malvern) e por penetramento da α -mostra do fosfogeno bruto recém-produzido.



FIGURA 9: Medidor de alvura Photovolt 575.

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 16.

TABELA 16 - Medidas de alvura das frações granulométricas do fosfogesso bruto recém-produzido.

MALHA (mesh Tyler)	ALVURA (%)
+ 65	88,4
- 65 + 100	88,1
- 100 + 150	88,4
- 150 + 200	89,6
- 200 + 270	96,2
- 270 + 325	97,1
- 325 + 400	84,8
- 400	82,0
tal qual	88,9

Observa-se que as melhores alvuras foram conseguidas nas frações maiores que 325 mesh (0,044 mm), especialmente entre 150 e 325 mesh (0,104 e 0,044 mm).

3.5.7 - MICROSCOPIA: MEDIÇÃO DOS TAMANHOS DE CRISTAIS

Por microscopia, foram feitas medidas de comprimento e largura dos cristais para a amostra tal qual.

A figura 10 apresenta as distribuições de frequências de comprimento (c), largura (l) e da relação comprimento/largura (c/l).

Os cristais aciculares da amostra do fosfogesso recém-

produzido apresentaram um comprimento médio de 0,150 mm e largura média de 0,030 mm.

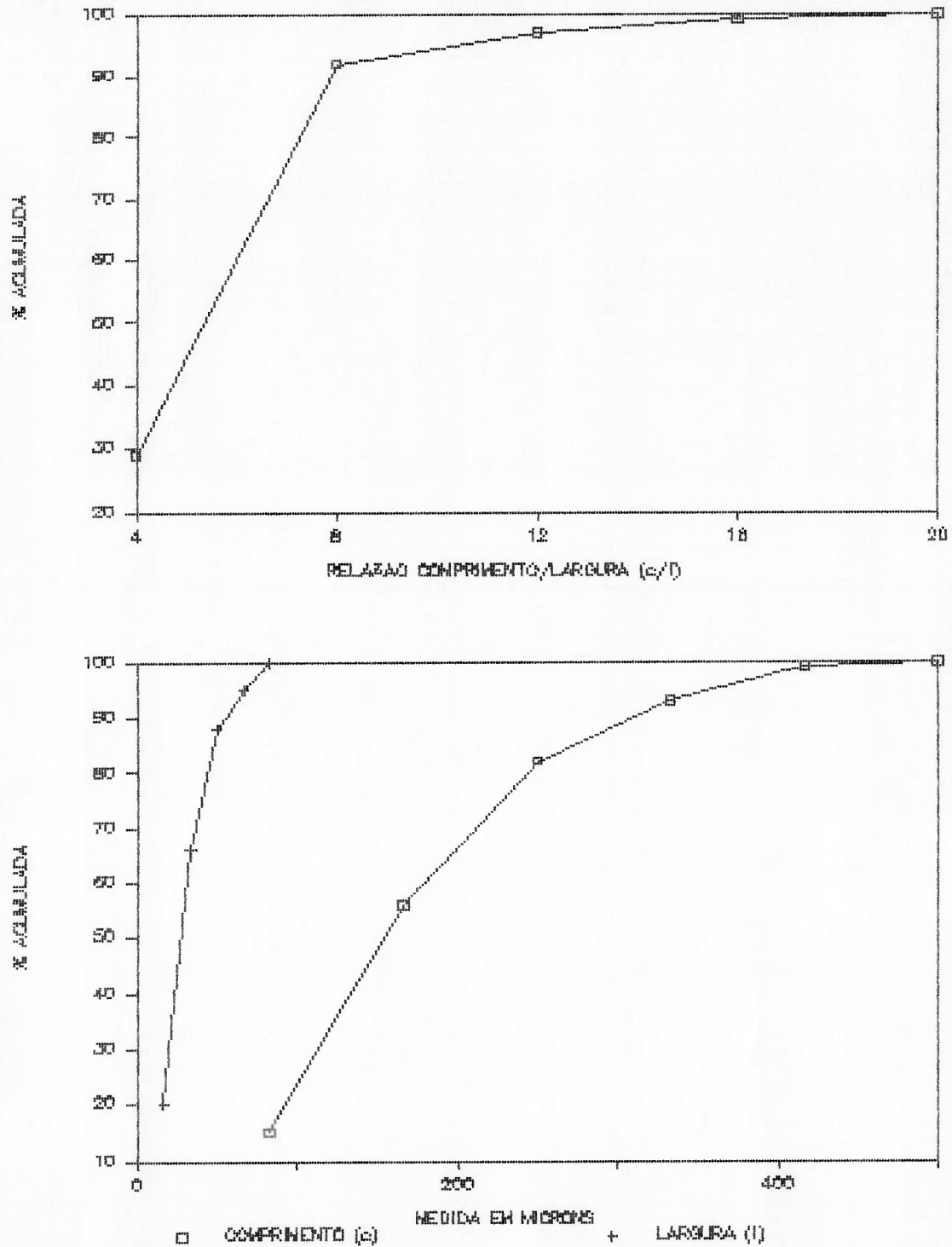


FIGURA 10: Distribuições de frequências de comprimento (c) largura (l) e da relação comprimento/largura (c/l) dos cristais de fosfogesso bruto recém-produzido.

A menor relação comprimento/largura foi de 0,5 : 1 e a maior relação 18,5 : 1, sendo a relação média de aproximadamente 10 : 1. Na fração grosseira, acima de 65 mesh (0,208 mm) chegou a ser observado cristal com 2 mm de comprimento.

Como vimos anteriormente, a forma e dimensões dos cristais estão relacionadas a vários fatores, desde as características do concentrado de rocha fosfática, até condições de reação na fabricação do ácido. Estes parâmetros terão importância fundamental para a aplicação do fosfogesso como carga mineral.

3.6 - CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO FOSFOGESSO BRUTO DO DEPÓSITO

Trata-se do fosfogesso bruto, que é depositado em pilha a céu-aberto, sujeito à intemperização e à lixiviação natural por ação das chuvas.

A fim de se efetuar uma cubagem do depósito e de se caracterizar o fosfogesso nele contido, procedeu-se a um levantamento topográfico da área de deposição e a trabalhos de sondagem na pilha. Por se tratar de uma distribuição ordenada de fosfogesso na pilha, será utilizado doravante o termo disposição ao invés de deposição.

3.6.1 - TRABALHOS DE PESQUISA E CUBAGEM

O levantamento topográfico da área de disposição do fosfogesso bruto foi realizado em dezembro de 1988.

A figura 11 apresenta a planta simplificada contendo a pilha principal e as áreas de desposição antiga (neste caso, trata-se do ato de deixar ou por de lado sem nenhum critério ou método, o que ocorreu nos primeiros anos de produção do fosfogesso da Serrana).

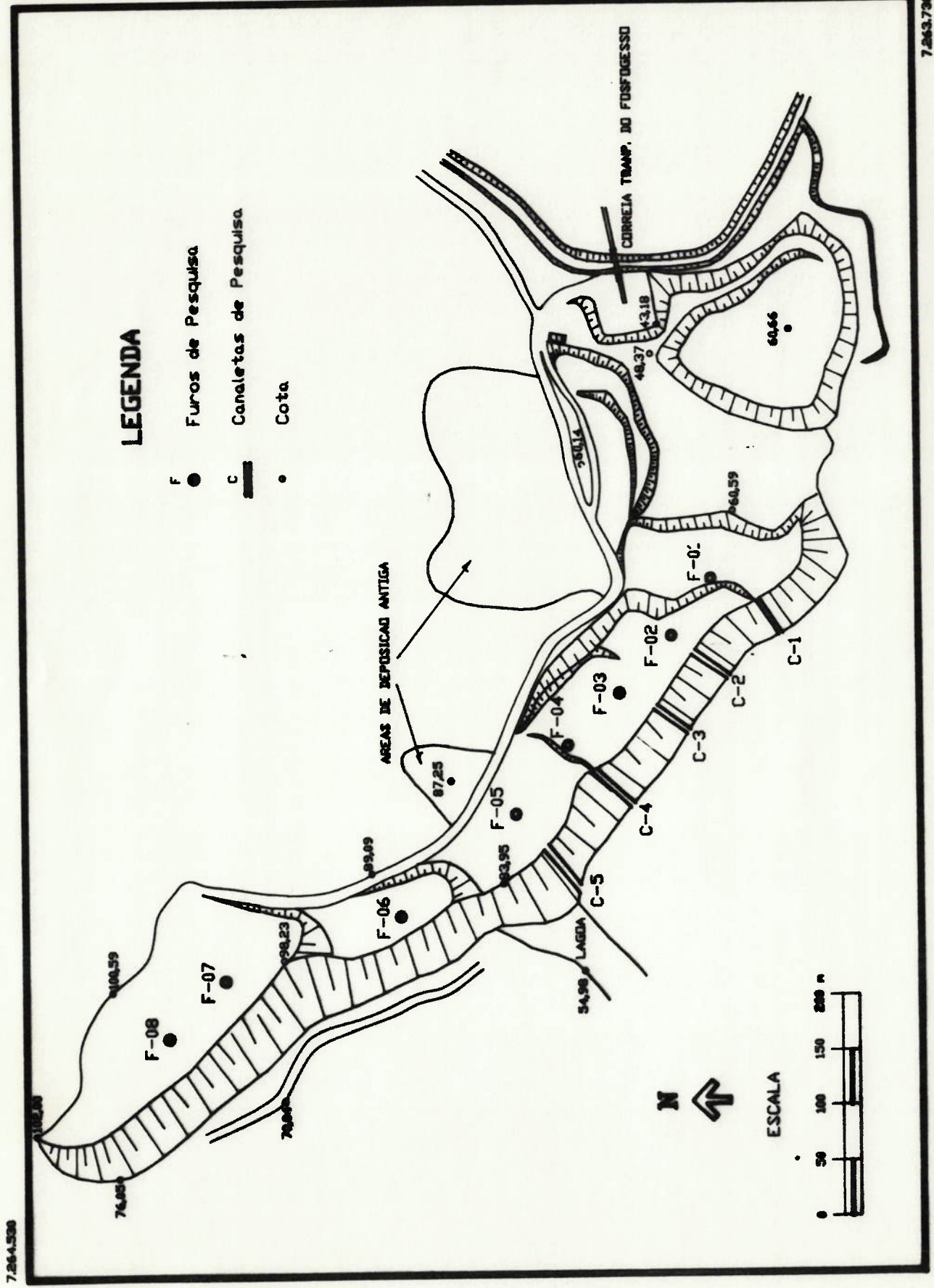


FIGURA 11 - LEVANTAMENTO TOPOGRAFICO DO DEPOSITO DE FOSFOGESSO DA SERRANA FOSFATADOS

As áreas de deposição antiga (há mais de 10 anos atrás) encontram-se recobertas de vegetação, em locais de difícil acesso. Estas áreas não foram pesquisadas, pois estão misturadas com outros materiais, inviabilizando assim a retomada do fosfogesso bruto.

Os trabalhos de pesquisa consistiram na realização de canaletas de amostragem nos taludes, em campanha de sondagem a trado mecânico e na execução de um poço.

A esta altura, é importante ressaltar que, no planejamento dos trabalhos de pesquisa, era esperada uma grande homogeneidade do depósito, daí a definição de um número limitado de canaletas e furos. A homogeneidade do depósito é de fácil compreensão, pois trata-se da deposição do subproduto de um processo que mantém uma certa uniformidade quanto às especificações de matérias-primas (concentrado de rocha fosfática e ácido sulfúrico), bem como uma constância razoável nas condições do processo (variáveis da reação).

3.6.2 - CANALETAS DE AMOSTRAGEM

Foram feitas 5 canaletas (C1, C2, C3, C4 e C5) com localizações indicadas na figura 21.

A fim de minimizar os efeitos de alteração superficial decapou-se cerca de 1m no talude antes da confecção das canaletas.

As amostragens foram feitas a cada 1 m com recuperação de aproximadamente 2kg de amostra por metro de canaleta.

- Canaleta 1 (C1)

Com 23 m de comprimento a partir do topo do talude da pilha, corresponde ao material de deposição relativamente recente, pouco intemperizado.

Canaletas 2 a 5 (C2, C3, C4 e C5)

Com comprimentos de até 20m a partir do topo do talude, suas posições correspondem a porções já bastante intemperizadas, de deposição antiga, porém mais recente que a parte central do depósito.

Os resultados das análises de P_2O_5 , índice de acidez e umidade são apresentados na tabela 17.

Não foi realizada mais nenhuma análise química ou mineralógica nas amostras de canaletas devido à pequena representatividade dessas amostras em virtude do método de disposição do fosfogesso que será descrito adiante.

3.6.3 - SONDAGEM A TRADO

Foram executados 8 furos (F1 a F8 na figura 11) de 2" de diâmetro (52 mm) com o trado mecânico rotativo.

Os furos tiveram profundidades variáveis de 20 a 28m até atingirem a base do depósito.

TABELA 17 - Resultados de análises de P205 (nao reagido) indice de acidez (I.A.) e umidade das canaletas C1 a C5.

PROFUNDIDADE ANALISES	CANALETA 1 (C1)			CANALETA 2 (C2)			CANALETA 3 (C3)			CANALETA 4 (C4)			CANALETA 5 (C5)		
	P205 (%)	I.A. (%)	UMIDADE (%)	P205 (%)	I.A. (%)	UMIDADE (%)	P205 (%)	I.A. (%)	UMIDADE (%)	P205 (%)	I.A. (%)	UMIDADE (%)	P205 (%)	I.A. (%)	UMIDADE (%)
0 - 2 m	0,11	0,23	15,4	0,58	0,26	14,8	0,25	0,21	14,9	0,18	0,25	15,2	0,23	0,19	14,2
2 - 4 m	0,09	0,24	15,2	0,29	0,29	16,7	0,31	0,26	15,5	0,15	0,27	15,9	0,25	0,23	13,9
4 - 6 m	0,10	0,28	15,5	0,16	0,29	15,8	0,36	0,23	15,2	0,21	0,24	16,3	0,30	0,26	14,4
6 - 8 m	0,13	0,24	16,5	0,23	0,29	15,5	0,20	0,32	15,7	0,19	0,29	16,2	0,26	0,29	14,7
8 - 10 m	0,14	0,30	16,6	0,33	0,27	14,7	0,41	0,24	14,9	0,19	0,18	15,9	0,19	0,33	15,1
10 - 12 m	0,25	0,24	13,7	0,43	0,27	13,6	0,33	0,31	13,7	0,26	0,30	15,6	0,29	0,38	15,8
12 - 14 m	0,31	0,34	16,1	0,35	0,25	13,5	0,15	0,27	14,2	0,14	0,38	15,7	0,31	0,45	14,2
14 - 16 m	0,38	0,35	15,0	0,32	0,29	12,4	0,27	0,27	13,8	0,12	0,52	16,1	0,37	1,20	16,3
16 - 18 m	0,41	3,62	14,9	0,26	0,26	12,9	0,33	0,22	13,5	0,20	2,70	17,2	0,32	2,50	16,5
18 - 20 m	0,50	4,41	11,7	0,35	0,29	11,8	0,24	0,19	12,1	0,27	1,80	16,8	0,28	2,70	16,5

Os furos F1 a F6 foram alinhados segundo a direção N 50°W com espaçamento de 70m entre os furos de F1 a F5, e 140 m na direção N40°W entre F5 e F6. Os furos F6 e F7 foram espaçados de 180m (N20°W) e F7 a F8, de 70 m (N45°W). Tal locação foi planejada de forma a possibilitar, caso necessário numa fase posterior de detalhamento, a execução de uma malha quadrada de sondagem com 50 m x 50 m, ou até 25 m x 25 m, aproveitando-se os furos iniciais.

Para cada furo, foram tomadas amostras metro a metro, que foram compostas de 2 em 2m para análises químicas e mineralógicas.

3.6.4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA

- a) Para as amostras de 2 em 2m até 20m de profundidade foram analisados o índice de acidez e a umidade (tabela 18).
- b) Fez-se nova composição das amostras, para cada furo, de acordo com as seguintes faixas de profundidade:
- sub-superficial : de 2 a 4 m,
 - intermediária : de 8 a 10 m,
 - base : de 18 a 20 m.

Para a composição de amostras nestas faixas, por furo, foram analisados: índice de acidez, P_2O_5 total, CaO, SO_4^{2-} , MgO, Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e F^- .

Os resultados das análises químicas por faixas de profundidade estão apresentados na tabela 19. Para cada elemento analisado, foi feito um tratamento estatístico dos resultados das análises obtendo-se o teor médio e o desvio-padrão por faixas de profundidade e por furos, apresentados no anexo B.

Verificou-se que a maioria dos elementos apresenta uma distribuição aleatória de ocorrências. Os limites de variação são bastante próximos, caracterizando um depósito bastante homogêneo. Isto é explicado pela pequena variação desses elementos no concentrado de rocha fosfática e confirma a expectativa inicial. Apenas os elementos solúveis, que sofrem ação do intemperismo, apresentaram variações que correlacionam teores crescentes com o aumento de profundidade.

TABELA 19 - Resultados de análises químicas dos furos 1 a 8 de amostras correspondentes as profundidades 4 (de 2 a 4 m), 10 (de 8 a 10 m) e 20 (de 18 a 20 m).

ANÁLISES															
FURO	PROFUND.	P205 LAT	IND. ACIDEZ	UMIDADE	P205 TOTAL	P205 U.R.	P205 S.A.	CaO	SO4	MgO	Na2O	K2O	Al2O3	Fe2O3	F
1	2 - 4	0,31	0,29	14,22	0,92	0,68	0,01	33,96	53,52	0,18	0,07	0,16	0,15	0,12	0,05
1	8 - 10	0,35	1,16	14,22	0,79	0,51	0,02	33,24	53,92	0,14	0,09	0,22	0,13	0,15	0,08
1	18 - 20	0,32	3,11	14,50	0,60	0,24	0,08	33,10	54,69	0,06	0,05	0,07	0,06	0,06	0,06
2	2 - 4	0,29	0,39	13,65	0,56	0,26	0,01	33,24	54,25	0,13	0,09	0,09	0,14	0,06	0,06
2	8 - 10	0,38	2,54	14,12	0,88	0,40	0,10	33,10	54,06	0,08	0,10	0,07	0,13	0,10	0,10
2	18 - 20	0,41	1,66	13,65	0,65	0,19	0,05	33,24	54,37	0,01	0,09	0,05	0,08	0,06	0,08
3	2 - 4	0,22	0,16	14,06	0,43	0,20	0,01	33,39	54,20	0,86	0,10	0,12	0,11	0,06	0,04
3	8 - 10	0,34	0,63	14,38	0,75	0,39	0,02	33,39	54,09	0,09	0,08	0,07	0,14	0,09	0,10
3	18 - 20	0,33	3,14	13,95	0,56	0,12	0,11	33,24	54,84	0,01	0,11	0,08	0,06	0,05	0,11
4	2 - 4	0,32	0,38	13,86	0,86	0,52	0,02	33,76	53,83	0,10	0,12	0,10	0,11	0,09	0,08
4	8 - 10	0,30	1,57	14,10	0,74	0,37	0,07	33,91	54,22	0,10	0,11	0,08	0,12	0,08	0,08
4	18 - 20	0,30	3,13	14,14	0,59	0,20	0,09	33,62	54,57	0,01	0,11	0,06	0,05	0,05	0,06
5	2 - 4	0,35	0,52	13,89	1,06	0,69	0,02	32,74	53,28	0,13	0,10	0,10	0,16	0,09	0,07
5	8 - 10	0,30	2,09	14,17	0,90	0,52	0,08	33,33	54,41	0,10	0,10	0,08	0,15	0,07	0,09
5	18 - 20	0,39	4,70	13,55	1,17	0,68	0,10	33,76	53,37	0,18	0,13	0,16	0,17	0,09	0,12
6	2 - 4	0,28	0,42	13,58	0,81	0,50	0,03	33,47	53,99	0,11	0,12	0,08	0,10	0,13	0,05
6	8 - 10	0,31	1,67	14,33	0,85	0,45	0,09	32,89	53,51	0,07	0,09	0,08	0,14	0,13	0,08
6	18 - 20	0,36	5,64	13,53	1,07	0,60	0,11	33,33	52,58	0,10	0,09	0,10	0,16	0,16	0,08
7	2 - 4	0,31	10,35	15,20	1,49	0,65	0,69	33,42	53,45	0,23	0,07	0,04	0,12	0,06	0,06
7	8 - 10	0,36	2,83	12,59	0,94	0,63	0,06	33,42	54,13	0,20	0,06	0,04	0,15	0,07	0,08
7	18 - 20	0,38	4,94	12,87	1,19	0,89	0,16	33,42	52,85	0,31	0,05	0,06	0,18	0,08	0,06
8	2 - 4	0,35	4,69	12,06	0,77	0,52	0,07	33,13	53,93	0,25	0,04	0,06	0,12	0,08	0,06
8	8 - 10	0,41	13,52	12,41	2,22	0,84	1,16	32,84	52,70	0,34	0,05	0,08	0,15	0,09	0,07
8	18 - 20	0,38	4,92	13,76	0,89	0,52	0,19	32,99	52,43	0,21	0,06	0,07	0,14	0,10	0,10

A partir de informações históricas da disposição do fosfogesso e de dados recentes colhidos no campo, concluiu-se que o método de disposição sugere uma estratificação no depósito e uma distribuição de idades apresentado na figura 12.

O método de disposição parece também influenciar a ocorrência dos elementos, mostrando que o efeito de intemperização, principalmente a lixiviação natural pela ação das chuvas, é preponderante.

A tabela 20 apresenta os teores médios e desvios-padrão do depósito, a partir da composição dos resultados dos furos, para as áreas de disposição compreendendo os furos F1 a F6, a área de deposição mais recente (F7 a F8) e a média global (F1 a F8). A área de disposição recente apresenta teores de elementos solúveis mais elevados em virtude do menor tempo de lixiviação, como pode ser observado na tabela 21.

Convém ressaltar que somente a camada correspondente à metade superior da área entre os furos 7 e 8 foi depositada recentemente. A metade inferior, mais profunda que 10 m, foi depositada há mais tempo e, portanto, foi lixiviada mais intensamente. No entanto, com a lixiviação das camadas superiores, ocorre a mobilização de ácido e elementos solúveis para as camadas mais profundas. Desta maneira, são formadas zonas preferenciais de concentração dos elementos solúveis em virtude de linhas de fluxo de percolação que se formam. Estas linhas, por sua vez, dependem da permeabilidade

da base do depósito, dos diferentes estados de compactação das camadas e do nível do lençol freático.

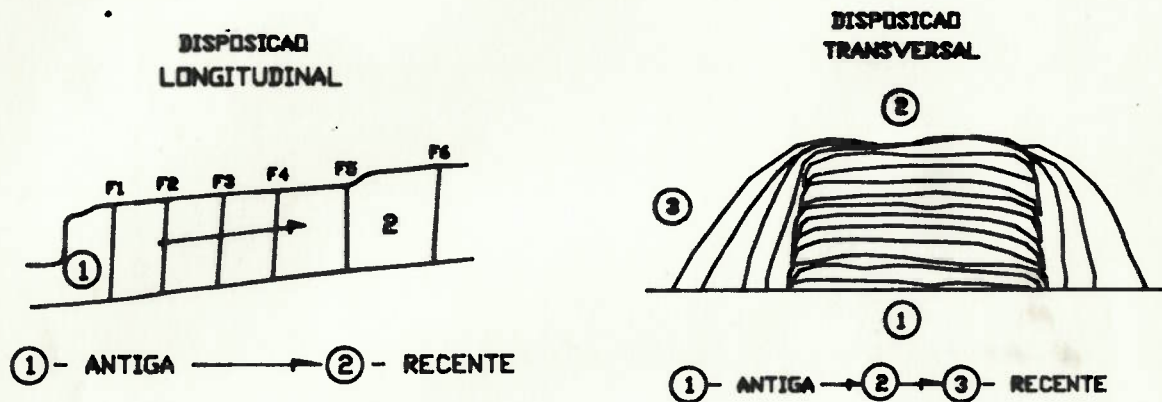


Figura 12 : Interpretacao do sistema de disposicao do fosfogesso no deposito.

TABELA 20 - Resultados de análises do depósito (médias e desvios-padrão) para as áreas entre os furos F1 a F6, F7 a F8 (deposição mais recente) e F1 a F8 (global).

ANÁLISES (%)	F1 a F6		F7 a F8		F1 a F8	
	MÉDIA	DESVIO- PADRÃO	MÉDIA	DESVIO- PADRÃO	MÉDIA	DESVIO- PADRÃO
P ₂ O ₅ lattice	0,325	0,049	0,362	0,042	0,338	0,051
Umidade	13,931	0,285	13,482	1,695	13,742	1,046
P ₂ O ₅ TOTAL	0,792	0,285	1,250	0,540	0,923	0,386
P ₂ O ₅ U.R.	0,406	0,183	0,675	0,158	0,483	0,212
P ₂ O ₅ S.A. (*)	0,061	0,039	0,388	0,444	0,154	0,271
CaO	33,447	0,339	33,203	0,254	33,378	0,331
SO ₄	53,978	0,572	53,248	0,695	53,770	0,681
MgO	0,139	0,105	0,257	0,056	0,172	0,082
Na ₂ O	0,103	0,014	0,052	0,009	0,088	0,026
K ₂ O	0,088	0,027	0,059	0,014	0,080	0,027
Al ₂ O ₃	0,121	0,037	0,143	0,023	0,128	0,034
Fe ₂ O ₃	0,087	0,032	0,074	0,012	0,083	0,028
pH	4,70	0,487	3,739	0,712	4,421	0,781

(*) S.A. : Solúvel em água

TABELA 21 - Resultados de análises de compostos solúveis na área de disposição mais recente (Furos 7 e 8).

ANÁLISES	F7 a F8	
	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO
Na ₂ O S.A. (%)	0,011	0,003
MgO S.A. (%)	0,048	0,046
K ₂ O S.A. (%)	0,010	0,005
Al ₂ O ₃ S.A. (ppm)	86,0	28,3
Fe ₂ O ₃ S.A. (ppm)	8,7	6,1

3.6.5 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

A análise mineralógica por microscopia ótica, a partir de amostras dos furos, apresentou os resultados mostrados na tabela 22.

TABELA 22 - Composição mineralógica do fosfogesso bruto do depósito (composição das amostras dos furos F1 a F8).

Composição	(%)
Sulfato de cálcio dihidratado	93,0
Sulfato de cálcio hemidratado	2,3
Mica (flogopita)	1,1
Apatita	2,2
Magnetita	0,4
Outros	1,0

Notou-se a presença de maior quantidade de sulfato de cálcio hemidratado, comparativamente ao fosfogesso recém-produzido. Tal fato pode ser explicado por variações no processo e/ou transformação do dihidrato na própria pilha.

3.6.6 - ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

Foram feitas análises granulométricas óticas a laser (analisador de partículas Malvern), para amostras compostas de cada furo.

No entanto, verificou-se que as granulometrias de todos os furos foram alteradas pelo trado durante a perfuração e

retirada das amostras. Escavou-se, então, um poço com 1,2m de diâmetro e 4m de profundidade ao lado do furo 1 e retiraram-se amostras de canaleta na parede do poço.

Confirmou-se a fragmentação promovida pelo trado, pois as granulometrias das amostras do poço foram mais grosseiras comparadas às amostras retiradas pelo trado nas mesmas profundidades. As granulometrias das canaletas no talude da pilha também mostraram-se mais grosseiras. As diferenças verificadas, também por peneiramento, são apresentadas na figura 13.

3.6.7 - MICROSCOPIA: MEDIÇÃO DOS TAMANHOS DE CRISTAIS

Foi feita a partir da amostra do poço. Os resultados encontram-se na tabela 23. Observa-se que as dimensões e relações de comprimento e largura são um pouco inferiores às do fosfogesso recém-produzido.

3.6.8 - CUBAGEM DO DEPÓSITO

A partir do levantamento topográfico planialtimétrico e dos oito furos de sondagem pode-se estimar o volume total de fosfogesso depositado, que foi de 1.960.000 m³. Considerando-se uma densidade média de 1,2 t/m³ e umidade média de 13,7% chegou-se a massa úmida total de 2.350.000 t úmida ou 2.000.000 t secas.

Convém ressaltar que este volume total de fosfogesso bruto depositado não considera as áreas de deposição muito antigas ao norte da pilha e atualmente cobertas por vegetação.

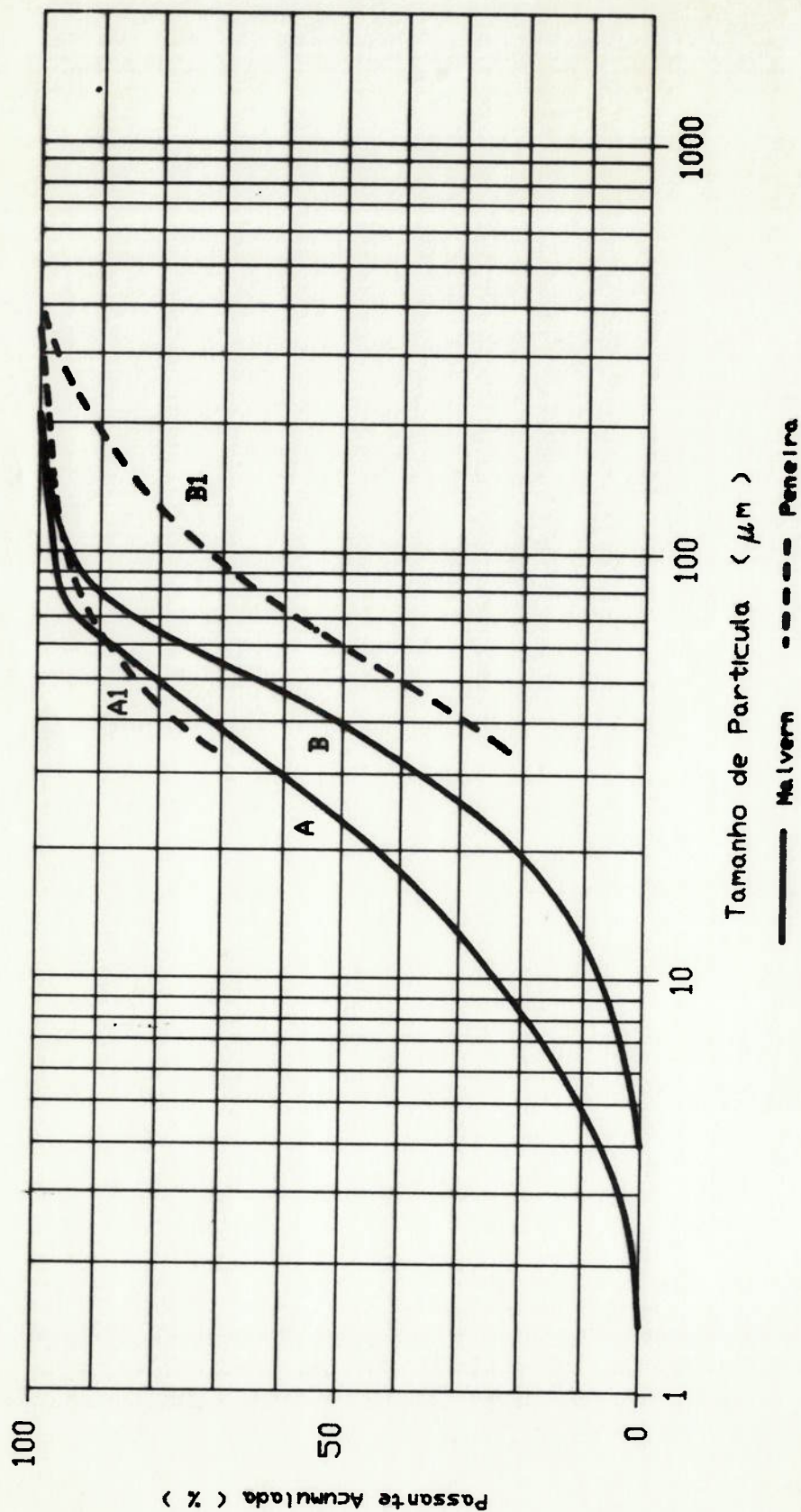


FIGURA 13 - Curvas de distribuicoes granulometricas do passante acumulado via determinacao optica (curvas A e B), peneiramento (curvas A1 e B1) das amostras do furo 1 (curvas A e A1) e do poço (curvas B e B1) na mesma profundidade (2 a 4 m)

TABELA 23 - Medicao dos tamanhos dos cristais do fosfogesso bruto do deposito.

C O M P R I M E N T O		L A R G U R A	
INTERVALOS	% ACUMULADA	INTERVALOS	(%) ACUMULADA
ATE 83 MICRONS	15	ATE 17 MICRONS	20
84 a 167	56	18 a 33	66
168 a 250	82	34 a 50	88
251 a 333	93	51 a 67	95
334 a 417	99	68 a 83	100
418 a 500	100	-	-

INTERVALOS	(%) ACUMULADA	COMP/LARGURA
ATE 4.0		29.0
4.1 a 8.0		92.0
8.1 a 12.0		97.0
12.1 a 16.0		99.0
16.1 a 20.0		100.0

4. TRABALHO EXPERIMENTAL

4.1 - EXPERIÊNCIAS EM LABORATÓRIO

Nesta fase, foi utilizado o fosfogesso bruto recém-produzido representativo de dois meses de operação da fábrica de fosfórico e cuja caracterização foi apresentada no capítulo anterior.

Em função de utilização de fosfogesso como carga em papel se tratar de uma experiência inédita no Brasil e rara no mundo, e devido à inexistência de especificações para o produto, o procedimento experimental adotado em laboratório para a definição de uma rota de processo foi a geração de diferentes produtos, submetendo-os a testes de aceitação através de confecção de folhas de papel em laboratórios por parte da Indústria de Papel. Ensaios específicos destas folhas foram direcionando a rota de processo, até se atingir a pureza e características desejáveis do produto.

A confecção de folhas de papel em laboratório e os ensaios específicos para a verificação das propriedades do papel foram desenvolvidos na Cia. Suzano de Papel e Celulose, Unidade Rio Verde em Suzano, SP, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) e na Escola SENAI "Theobaldo De Nigris".

O fosfogesso bruto recém-produzido, para efeito do desenvolvimento do processo, foi chamado de 1º. Produto, por ter sido o primeiro a ser avaliado em ensaios de confecção de folhas em laboratório.

A partir dele, o procedimento experimental adotado está apresentado na figura 14.

As análises químicas adotadas para o controle das principais impurezas estão apresentadas na tabela 24.

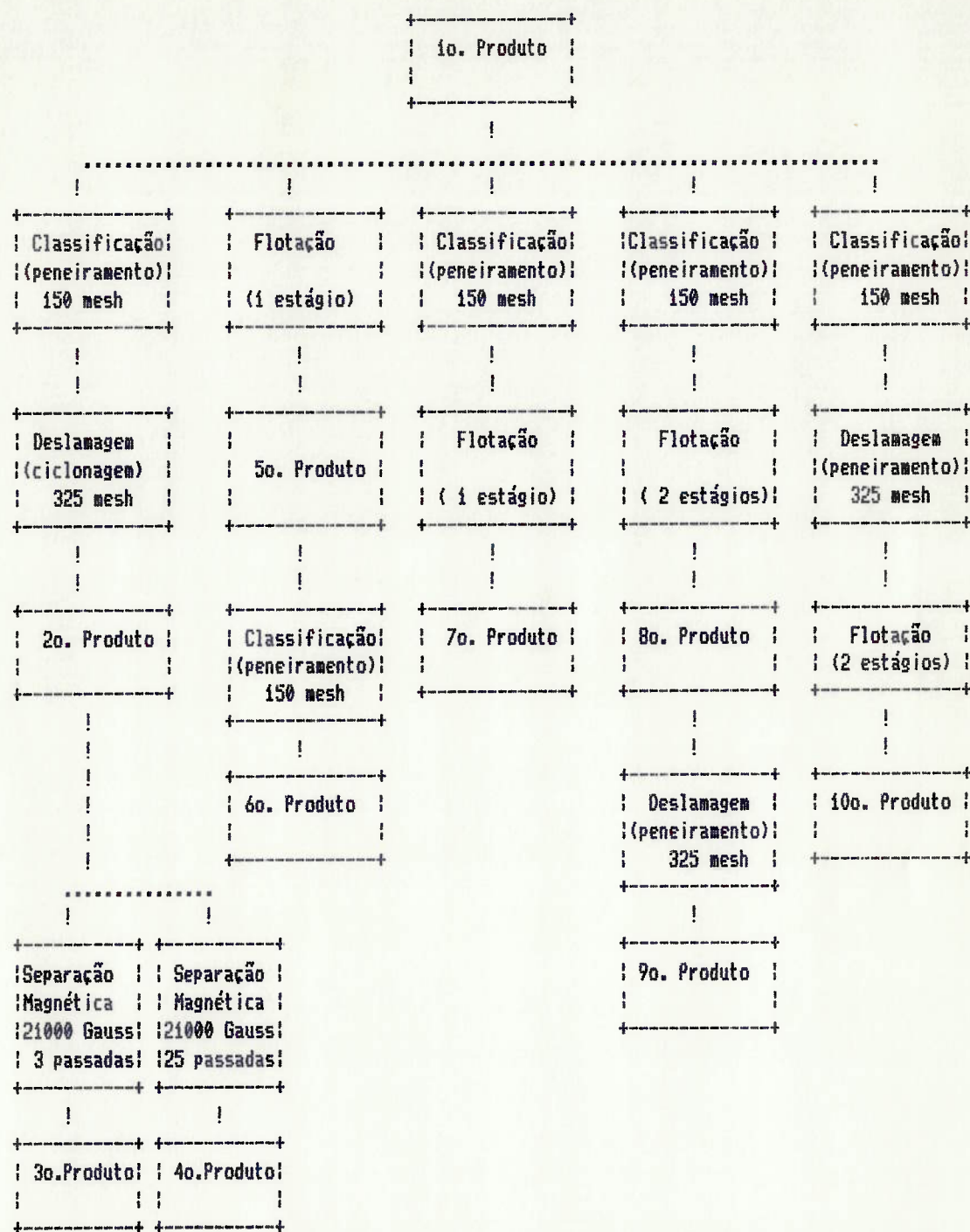


Figura 14: Procedimento experimental em laboratório para a definição da rota do processo de beneficiamento do fosfogesso.

TABELA 24 - Análises de controle para as principais impurezas do fosfogesso.

Impurezas	Análises
Mica (Flogopita) ($KMg_3Si_3Al_1O_{10}(F,OH)_2$)	K ₂ O, MgO
Apatita Residual ($Ca_10F_2(P_04)_6$)	P ₂ O ₅
Magnetita (Fe_3O_4)	Fe ₂ O ₃

Para cada produto foram feitas, também, análises de alvura (aparelho Photovolt), difração de raios-X (Philips PW 1710), análises granulométricas (Malvern 3600 Ec) e microscopia óptica (microscópio Zeiss).

4.1.1 - 1º PRODUTO

Trata-se da amostra de fosfogesso bruto recém-produzido pela fábrica de ácido fosfórico.

A análise granulométrica análises químicas, medida de alvura e recuperação em massa (massa de produto final sobre massa alimentada em porcentagem) do 1º Produto estão apresentados na tabela 25.

TABELA 25 - Características do 1º Produto

Amostra	Granulometria (um)	Alvura %	Análises Químicas (%)				Rec. Massa (%)
			P205	Fe2O3	MgO	K2O	
1o Produto	d50 = 56,8 d90 = 123,1 d10 = 14,6	88,9	0,78	0,09	0,30	0,10	100

As análises de difração de raios-X, fotomicrografias e medidas dos tamanhos de cristais estão apresentadas no anexo A e tabelas 11 a 16 do capítulo 3.6.

AVALIAÇÃO DO 1º PRODUTO

Foram confeccionadas folhas de papel em laboratório com o 1º Produto e submetidas a avaliação visual e ensaios físicos. A figura 15 apresenta fotomicrografias do 1o produto e da folha de papel confeccionada com o mesmo. Nestes ensaios de fabricação de papel em laboratório, utilizou-se 40% em peso do 1º produto com relação à massa de fibras de celulose. Esta mesma quantidade de carga convencional, 40% de caulim, foi utilizada para a confecção de outras folhas a fim de se comparar os resultados.

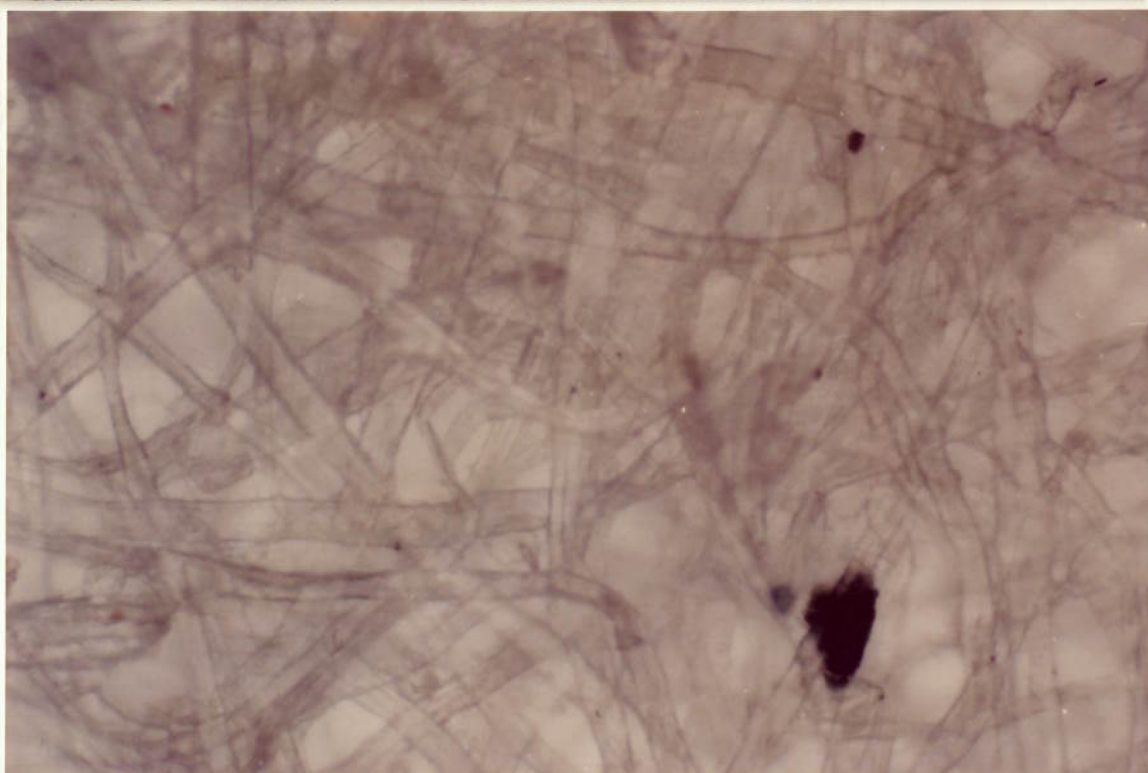


FIGURA 15: Fotomicrografias do 1o. produto (alto) e da folha de papel confeccionada com o 1o. produto, aumento 200 vezes (baixo).

O 1º. Produto foi reprovado já na avaliação visual das folhas, pois apresentou grande quantidade de pontos brilhantes e pretos (mica e magnetita, respectivamente). As folhas apresentaram ainda textura irregular com a presença de estrias e alterações superficiais devido à presença de apatita residual e de cristais de fosfogesso muito grandes. Verificou-se, ainda, manchas nas folhas ocasionadas pelas impurezas solúveis.

O uso de reagentes matizantes (que dão a impressão de aumento de alvura) na preparação das folhas realçou ainda mais a presença dos contaminantes.

4.1.2 - 2º PRODUTO

A caracterização tecnológica do fosfogesso bruto recém-produzido (1º. Produto) indicou a fração granulométrica -150 + 325 mesh como sendo a mais pura, contendo menor quantidade de mica, magnetita e apatita residual.

Além disso, a avaliação do 1º Produto mostrou a necessidade de adequação da granulometria com a remoção das partículas muito grossas e a necessidade de redução das impurezas solúveis.

Com base nestas informações, gerou-se o 2º Produto através do peneiramento a úmido para a retirada da fração maior que 150 mesh (0,104 mm) e a deslamagem por ciclone para a remoção da fração menor que 325 mesh (0,044 mm) do 1º Produto. Após este procedimento, desaguou-se o produto por

filtragem a vácuo, o que reduz significativamente a quantidade de impurezas solúveis na torta.

Peneiramento

Feito no peneirador vibratório horizontal Produtest com malha 150 mesh (Tyler) (0,104 mm) e utilizando-se solução saturada em CaSO_4 conforme descrição no capítulo 3.6.5 para se evitar a perda em massa e alteração da granulometria do produto pela solubilização.

A eficiência do peneiramento do fosfogesso neste tipo de peneira foi baixa devido à forma acicular dos cristais. Obteve-se 55% em massa do material no retido em 150 mesh (0,105 mm).

A análise granulométrica ótica, por espalhamento de laser, apresenta apenas 17% em volume do material acima de 0,105 mm, conforme apresentado na tabela 26.

TABELA 26 - Distribuição granulométrica e de teores do 1º Produto.

Malha mesh Tyler	um	% Retido	% Retido acumulado	P205 %	Fe_2O_3 %	MgO %	K2O %
+150	+150	17,0	17,0	0,98	0,17	0,49	0,15
-150+325	-105+44	48,0	65,0	0,23	0,06	0,08	0,03
- 325	- 44	35,0	100,0	0,55	0,09	0,08	0,07
Tal Qual	-	-	-	0,78	0,09	0,30	0,10

Ciclonagem

Utilizou-se um ciclone AKW com diâmetro de 40mm, série RWB-83 com vórtex de 5/8" (15,88 mm) e apex de 3/16" (4,76 mm), 3/4" (19,05 mm) e 1/4" (6,35 mm). O bombeamento para o ciclone foi feito por uma bomba centrífuga Denver 1 x 1 1/4" (25,4 x 31,75 mm) conforme figura 16.

As condições dos ensaios e resultados obtidos encontram-se na tabela 27.



FIGURA 16: Conjunto para testes de ciclonagem composto por bomba centrífuga Denver 1 x 1/4" e hidrociclone AKW de 40 mm.

TABELA 27 - Condições de ensaio e resultados da ciclonagem para geração do 2º Produto.

Ensaio	Apex (pol)	Pressão (PSI)	Produtos	% Sólidos	Rec. Massa underflow (%)
1	3/16	1,0	Alim.	7,3	62,7
			under	49,3	
			over	3,0	
2	1/14	1,5	Alim.	7,5	68,0
			under	46,1	
			over	2,7	
3	3/16	1,0	Alim.	7,4	62,1
			under	48,0	
			over	3,1	
4	3/16	1,0	Alim.	7,4	61,3
			under	43,7	
			over	3,2	
5	3/4	1,0	Alim.	7,8	63,3
			under	44,0	
			over	3,2	
6	3/16	1,5	Alim.	5,7	68,8
			under	35,0	
			over	2,0	
7	1/4	1,5	Alim.	6,7	74,9
			under	43,8	
			over	1,9	

No ensaio no.7, obteve-se a melhor condição com 75% de recuperação em massa na underflow. Nestas condições, procedeu-se à deslamagem do "undersize" do peneiramento

resultando no 2º Produto com recuperação em massa total (peneiramento + ciclonagem) de 34%.

O 2º Produto apresentou as características químicas, granulométricas e de alvura indicados na tabela 28.

TABELA 28 - Características do 2º Produto

Amostra	Granulometria (um)	Alvura %	Análises Químicas (%)				Rec Massa (%)
			P205	Fe2O3	MgO	K2O	
2o	d50 = 58,1						
	d90 = 97,9	89,0	0,71	0,05	0,06	0,03	34,0
Produto	d10 = 21,9						

A análise granulométrica deste produto está apresentada na figura 17.

Na figura 18, podem ser vistas as fotomicrografias do 2º Produto e do papel confeccionado com ele.

Avaliação do 2º produto

O papel confeccionado em laboratório com o 2º Produto como carga apresentou placas visíveis de mica. O peneiramento reduziu significativamente os pontos pretos (magnetita) e o aparecimento de estrias (apatita residual e cristais grosseiros). Não se notaram manchas, mostrando que o manuseio a úmido com posterior filtragem do produto é suficiente para remover as impurezas solúveis até níveis aceitáveis. Verificou-se que a maior parte dos elementos solúveis

concentram-se no líquido filtrado e não na torta do produto final.

O 2º Produto foi considerado insatisfatório para a aplicação como carga em papel devido à presença de mica e pontos pretos esporádicos.

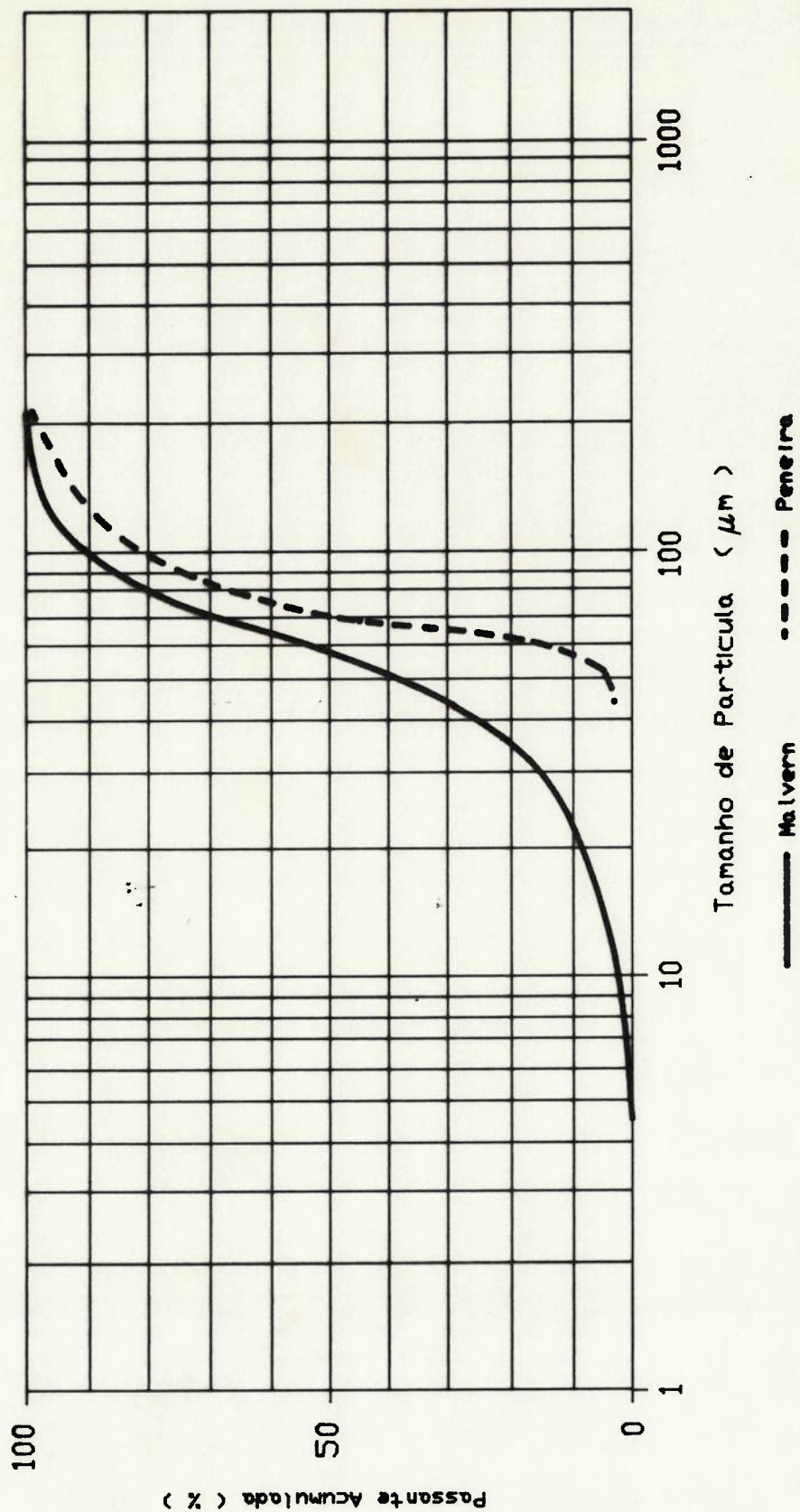


FIGURA 17 - Curva de distribuicao granulometrica do passante acumulada por determinacao optica (Malvern) e peneiramento do 2o. produto.

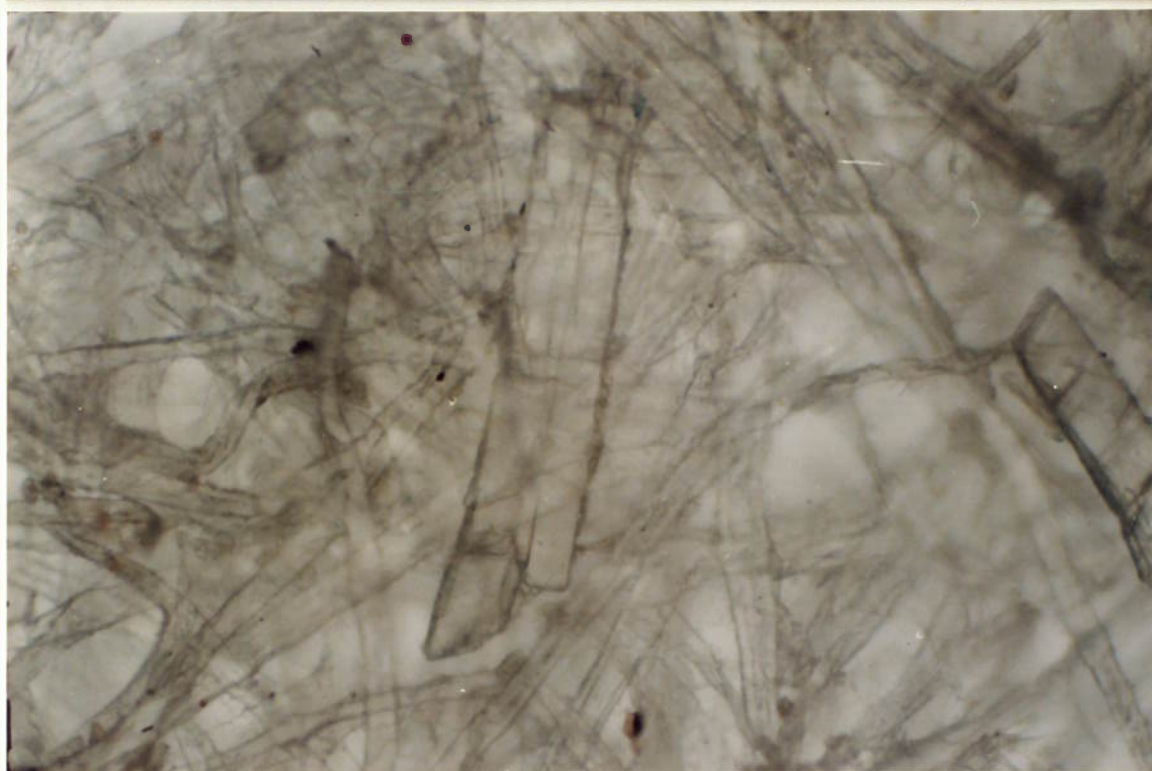
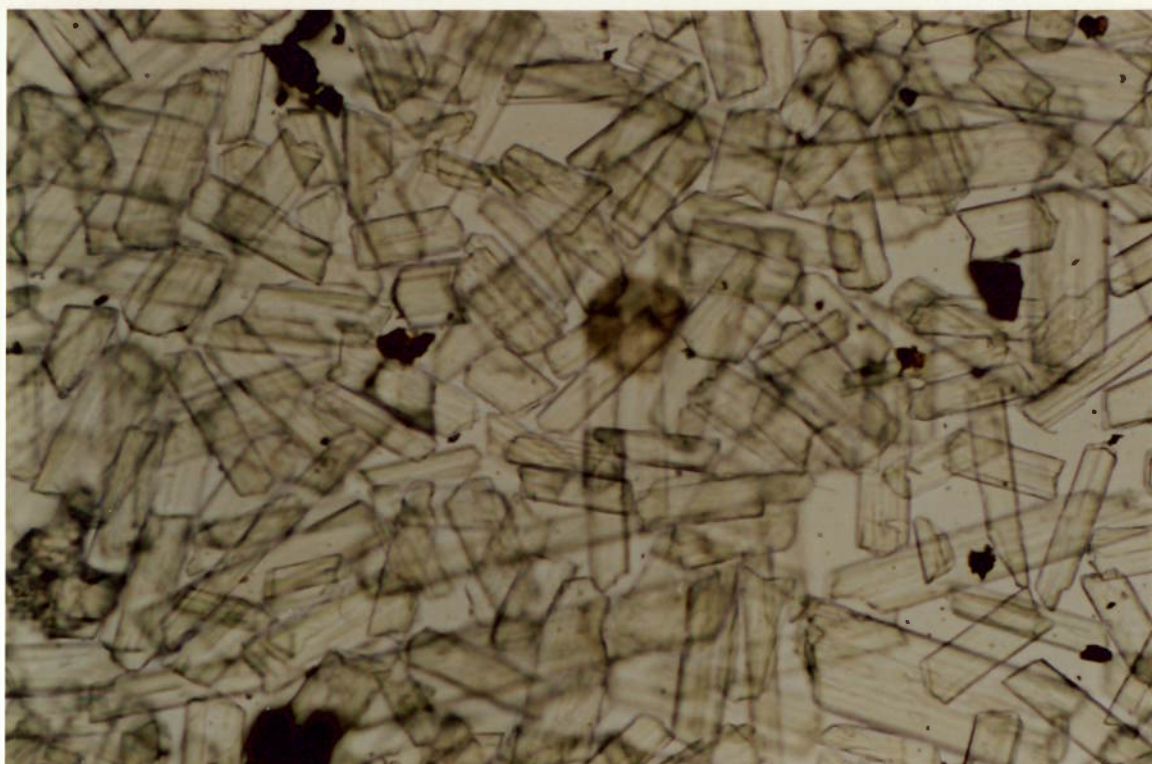


FIGURA 18: Fotomicrografias do 2o. produto (alto), aumento 100 vezes e do papel confeccionado com o 2o. produto, aumento 200 vezes (baixo).

4.1.3 - 3º E 4º PRODUTOS

Separação magnética de alta intensidade

Com o objetivo de se eliminar a magnetita e a mica, submeteu-se o 2º Produto a separações magnéticas de alta intensidade com 3 e 25 passadas ou ciclos no separador magnético de alto gradiente, a úmido, marca ERIEZ com tela para geração de campo magnético de 18000 Gauss de intensidade, produzindo-se, respectivamente, o 3º e 4º Produtos.

As recuperações em massa foram de 74% para o 3º Produto e 68% para o 4º Produto, mostrando baixa eficiência, com perda significativa de fosfogesso na malha fechada do separador magnético.

As características do 3º e 4º Produtos estão apresentadas na tabela 29.

TABELA 29 - Características do 3º e 4º Produtos

Amostra	Granulometria (um)	Alvura %	Análises Químicas (%)				Rec Massa (%)
			P205	Fe2O3	MgO	K2O	
3o Produto	d50 = 38,0 d90 = 70,0 d10 = 14,8	93,3	0,94	0,03	0,03	0,02	25,0
4o Produto	d50 = 41,5 d90 = 84,0 d10 = 15,1	93,0	0,83	0,02	0,02	0,02	23,0

As recuperações totais em massa (peneiramento, ciclonagem e separação magnética) foram muito baixas.

As análises granulométricas completas estão apresentadas nas figuras 19 e 20.

As fotomicrografias dos produtos e do papel confeccionado com o 4o. produto podem ser vistas nas figuras 21 e 22.

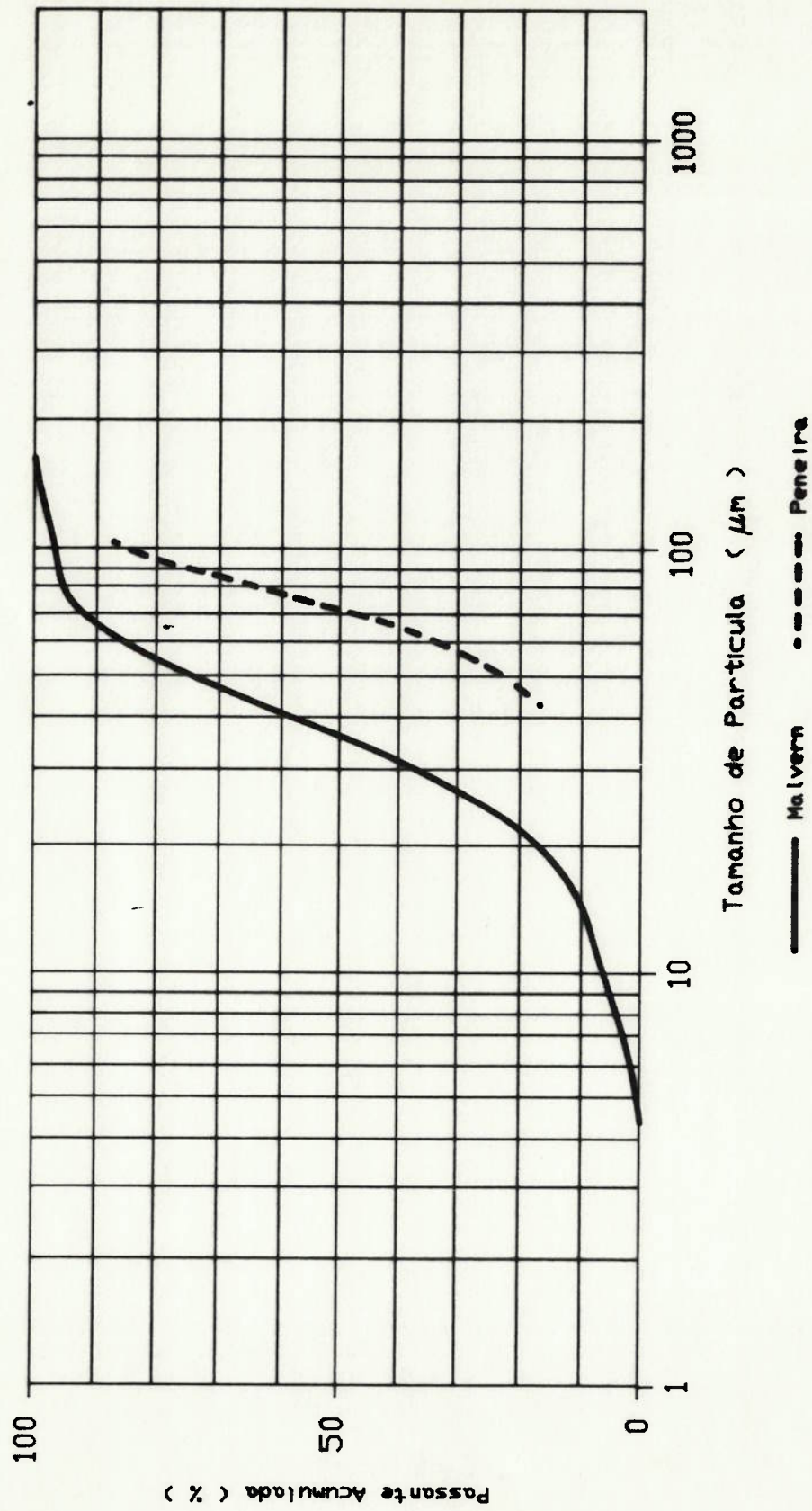


FIGURA 19 - Curva de distribuição granulométrica do passante acumulado por determinação óptica (Malvern) e peneiramento do 30. produto.

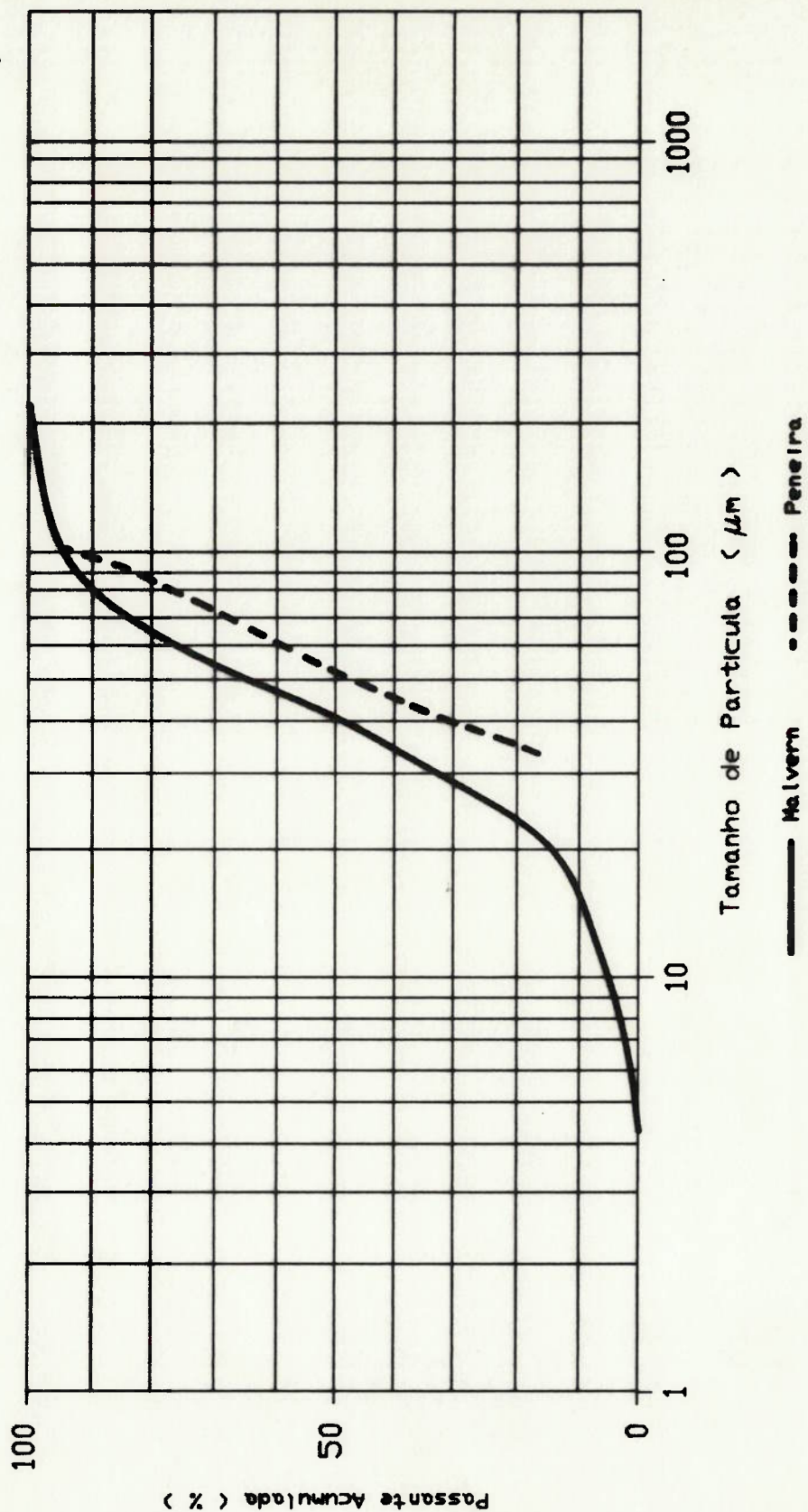


FIGURA 20 - Curva de distribuição granulométrica do passante acumulado por determinação óptica (Malvern) e peneiramento do 40. produto.



FIGURA 21: Fotomicrografia do 30. produto (aumento 100 vezes).

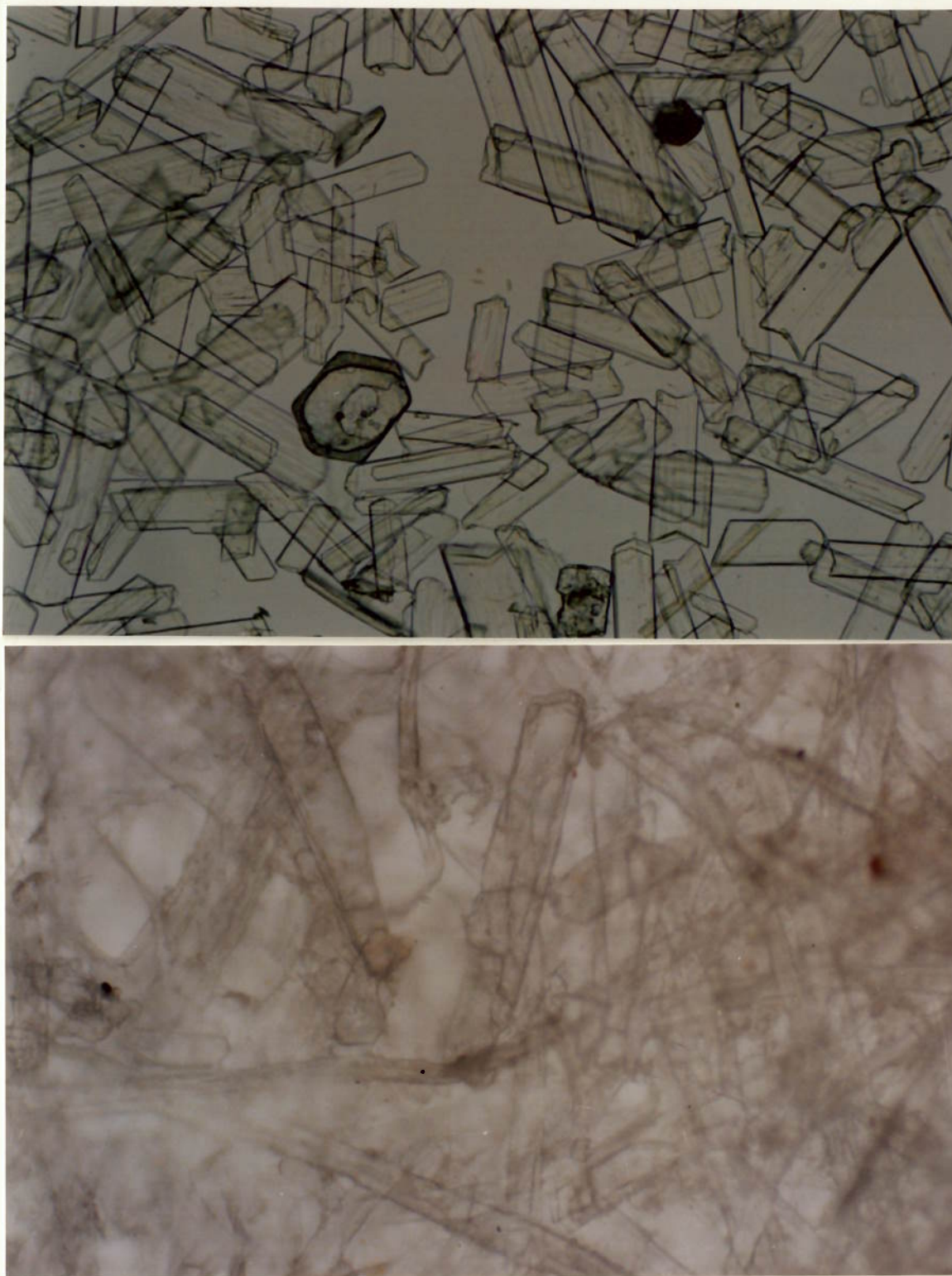


FIGURA 22: Fotomicrografias do 4o. produto com aumento de 100 vezes (alto) e do papel confeccionado com o 4o. produto, aumento 200 vezes (baixo).

Avaliação do 3º e 4º produto

Verificou-se que a repetição de ciclos do material no separador magnético (25 vezes para o 4º Produto) não resultou em ganho na qualidade do produto.

O papel confeccionado com ambos os produtos ficou isento de pontos pretos, porém apresentou uma quantidade razoável de pontos brilhantes, ou seja, mica. Concluiu-se que a separação magnética de alta intensidade não foi apropriada para a eliminação da flogopita, que mostrou possuir baixa suscetibilidade magnética. Os produtos 3º e 4º foram, portanto, reprovados.

4.1.4 - 5º E 6º PRODUTOS

Optou-se pelo processo de flotação para a retirada da mica do fosfogesso nos produtos 5 e 6.

Ensaio de Flotação

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados numa máquina de flotação DENVER de laboratório, modelo D-1.

Na série de ensaios preliminares, foram fixadas as seguintes condições para a flotação:

- concentração de sólidos : 300 g/l
- rotação do agitador (condicionamento e flotação): 1500 rpm
- tempo de condicionamento : 3 min.
- tempo de flotação : 5 min.

Após a flotação, os produtos foram secados a 50°C e moídos em almofariz para análise química de K₂O (elemento de controle para a flogopita)

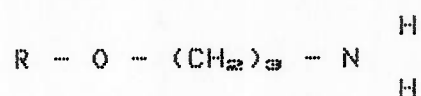
REAGENTES

A seguir, os reagentes utilizados nesta fase preliminar de testes serão caracterizados sucintamente.

COLETORES

Flotigan EDA-B e Flotigan EDA-3B

Produzidos pela Hoechst do Brasil, os reagentes Flotigan EDA-B e Flotigan EDA-3B são éter-aminas primárias, com a seguintes composição química:



Os produtos têm característica catiônica e são oferecidos como acetatos de amina. Eles são solúveis na água fria e têm as seguintes propriedades:

	FLOTIGAN EDA-B	FLOTIGAN EDA-3B
- Estado físico à 20°C	líquido incolor com odor amoniacal	líquido amarelo com odor amoniacal
- Viscosidade	Ca. 110 cp	---
- Número de amina ML HClO ₄ 0,1N/G	34,5 - 37,0	37,0 - 40,5
- Grau neutralização	68,0 - 72,0	28,0 - 32,0

Os reagentes Flotigan EDA-B e EDA-3B são fortes coletores de quartzo e silicatos. Eles foram desenvolvidos especialmente para a flotação reversa de minério de ferro, na qual o quartzo é flotado

e o afundado da flotação constitui o concentrado de minério de ferro, purificação de concentrados de fosfatos, que foram flotados com coletores aniônicos (como por ex. tall oil e ácidos graxos naturais), flotação de quartzo e minerais de silicatos dos minérios de magnesita e flotação reversa de minérios de cromita.

- Armacflote EA 10 - A3

O reagente é um acetato de éter-amina produzido pela AKZO. É aplicado na separação de sílica do minério de ferro ou após separação magnética e também na separação por flotação de minerais silicatados da apatita.

Características:

índice de acidez (mgKOH/g)	71 mínima
índice de aminas (mgKOH/g)	229 mínima
Neutralização (%)	29 - 31
Cor Gardner	2 máxima
Umidade (KF) (%)	2,0
Cinzas (%)	Isento

Propriedades típicas:

Aspecto (25%)	Líquido transparente amarelado
Densidade (g/cm ³)	0,881
Ponto de fulgor (°C)	128

Testou-se, ainda, variações de formulações dos coletores acima relativos ao tamanho de cadeia (Flotigan K25 e Armacflote MIC-55).

ESPUMANTES

Os coletores foram ensaiados em combinação com os seguintes espumantes:

- óleo de pinho
- MIBC (Metil-iso-butil-carbirol) produzida pela Shell.
- Flotanol D-14; éter poliglicólico produzido pela Hoechst.

Nos ensaios de flotação em bancada, as dosagens dos espumantes foram variadas de 5 a 10 g/t.

SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS DE FLOTAÇÃO

Os coletores Flotigan e Armacflote foram ensaiados em uma longa série descrita na tabela 30.

Foram combinados os coletores e os espumantes, variando-se dosagem e pH de flotação, nos níveis de 3,5 e 5,5 que

correspondem respectivamente, à condição de pH natural com a utilização do material recém-produzido da fábrica de fosfórico (contendo ácido residual) e à do fosfogesso do depósito, já lixiviado.

A idéia de se estudar essas duas condições teve como objetivo viabilizar o processo para ambas as matérias-primas.

TABELA 30 - Condições e resultados dos ensaios preliminares de flotação em bancada.

ENSAIO	GRANULOMETRIA (Mesh Tyler)	% SOL. FLOTACAO	R E A G E N T E S				R E S U L T A D O S				
			C O L E T O R E S		OLEO PINHO (g/t)	T E O R E S K 2 0 (%)		R E C U P E R A C O E S		ALVURA	
			TIPO	DOSAGEM (g/t)		TIPO	DOSAGEM (g/t)	CONC. ROUGHER	CONC. SCAVENGER		(%) K20
1	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	47		11,0	0,002		4,8	83,6	
2	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	42	* EA10 A7	31	0,051	0,005	5,5	33,0	
3	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	42			0,131	0,005	6,2	64,8	
4	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	36							
5	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	21			0,065	0,007	26,3	78,5	
6	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	42		9,0	0,158	0,003	4,7	74,7	
7	- 150 + 325	30	FLOTIGAN EDA-3B	35			0,073	0,003	2,4	42,1	
8	- 150 + 325	20	FLOTIGAN K25	35							
9	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	47			0,0055	0,005	5,4	36,0	
10	- 150 + 325	20	FLOTIGAN K25	47							
11	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	20		9,0	0,057	0,009	7,7	36,5	
12	- 150 + 325	20	FLOTIGAN K25	41			0,060	0,003	2,4	31,7	
13	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	27							
14	- 150 + 325	20	FLOTIGAN K25	35			0,080	0,006	7,7	54,8	
15	- 150 + 325	20	FLOTIGAN TA	41							
16	- 150 + 325	10	FLOTIGAN TA	49			0,056	0,005	2,4	26,3	
17	- 150 + 325	10	FLOTIGAN TA	49							
18	- 150 + 325	10	FLOTIGAN EDA-B	44	* EA10 A7	44	0,049	0,003	2,7	24,5	
19	- 150 + 325	10	FLOTIGAN EDA-3B	37	* EA10 A7	37	0,062	0,005	5,0	38,3	
20	- 150 + 325	10	FLOTIGAN EDA-3B	31	* EA10 A7	41	0,048	0,006	5,3	25,0	
21	- 150 + 325	10	FLOTIGAN EDA-3B	150		26		0,007		95,4	97,0
22	- 150 + 325	10	FLOTIGAN EDA-3B	300/100		26		0,007		79,3	97,8
23	- 150 + 325	10	FLOTIGAN TA	(1) (2)							
24	- 150 + 325	10	FLOTIGAN TA	150/50		26		0,008		59,5	97,7
25	- 150 + 325	10	FLOTIGAN TA	75/35		26		0,008		72,2	97,6
26	- 150 + 325	10	FLOTIGAN K25	150/50		26		0,012		46,4	89,9
27	- 150 + 325	10	FLOTIGAN K25	75/35		26		0,013		75,1	94,4
28	- 150 + 325	10	FLOTIGAN K25	30/10		26		0,014		75,4	91,9
29	- 150 + 325	20			* EA10 A7	89	0,05	0,004	2,7	90,0	
30	- 150 + 325	20			* EA10 A7	56	0,05	0,005	5,5	33,2	
31	- 150 + 325	20			* EA10 A7	63	0,05	0,004	2,5	25,4	
32	- 150 + 325	20			* EA10 A7	118	0,08	0,003	4,9	51,0	
33	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	113			0,222	0,004	6,8	81,5	
34	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	104			0,061	0,003	2,4	33,2	
35	- 150 + 325	20	FLOTIGAN K25	106			0,050	0,003	2,5	23,5	
36	- 150 + 325	20	FLOTIGAN K25	85		16,0	0,049	0,011	15,1	42,8	
37	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	113			0,052	0,006	4,9	25,6	
38	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	105			0,116	0,003	7,1	77,6	
39	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	50		11,0	0,002		5,3	87,8	
40	- 150 + 325	20			* EA10 A7	140	0,018		22,9	59,1	
41	- 150 + 325	20			* EA10 A7	93	0,013		18,2	61,9	
42	- 150 + 325	20			* EA10 A7	47	0,005		4,8	47,5	
43	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	179		10,0	0,002		4,3	79,7	
44	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	89		10,0	0,003		6,2	87,4	
45	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	132		10,0	0,002		2,3	74,2	
46	- 150 + 325	20	FLOTIGAN K25	41	* EA10 A7	31	0,056	0,016	6,0	16,6	
47	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	88		11,0	0,114	0,004	7,7	68,4	
48	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	36	* EA10 A7	36	0,062	0,003	2,4	33,8	
49	- 150 + 325	20			* EA10 A7	130	0,029		28,3	44,4	
50	- 150 + 325	20			* EA10 A7	88	0,012		15,6	56,4	
51	- 150 + 325	20			* EA10 A7	44	0,009		10,0	49,4	
52	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	178		10,0	0,002		4,3	75,5	
53	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	143		11,0	0,001		2,1	81,4	
54	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-3B	78		9,0	0,001		2,1	87,2	
55	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	137		10,0	0,001		2,8	75,0	
56	- 150 + 325	20	FLOTIGAN EDA-B	87		10,0	0,001		2,8	85,0	

(* - ARMACFLOTE EA10 A7)

Discussão dos resultados dos ensaios de flotação

As características do 5º e 6º Produtos estão apresentados na tabela 31.

TABELA 31 - Características do 5º e 6º Produtos

Amostra	Granulometria (um)	Alvura %	Análises Químicas (%)				Rec Massa (%) total
			P205	Fe203	MgO	K20	
5o	d50 = 32,5 d90 = 66,0 d10 = 7,2	94,6	1,24	0,05	0,10	0,011	96
6o	d50 = 23,3 d90 = 59,5 d10 = 5,2	95,2	0,92	0,04	0,02	0,007	67

As análises granulométricas estão apresentadas nas figuras 23 e 24.

As fotomicrografias dos produtos e dos papéis podem ser vistas nas figuras 25 e 26.

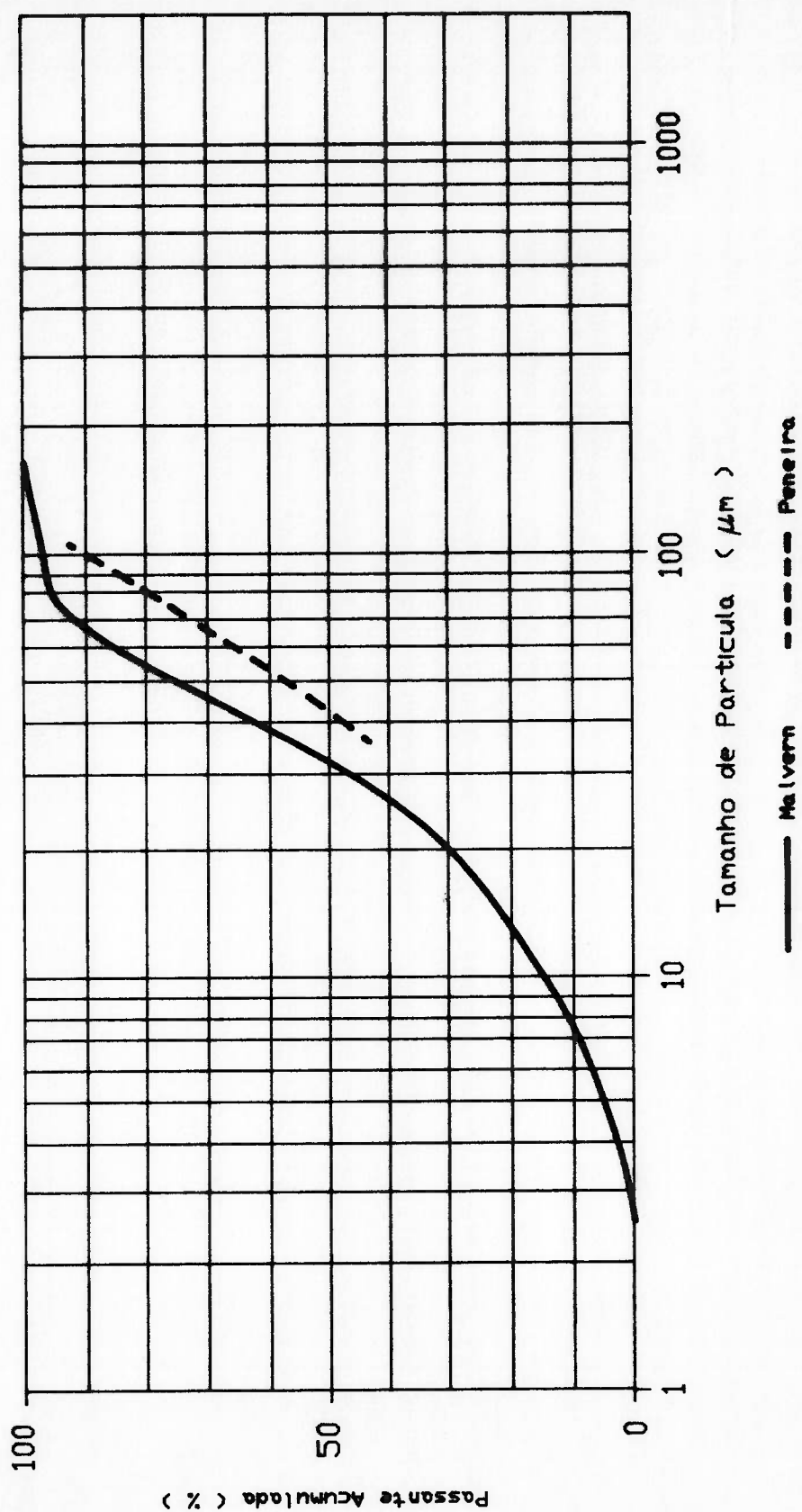


FIGURA 23 - Curva de distribuicao granulometrica do passante acumulado por determinacao optica (Malvern) e peneiramento do 50. produto.

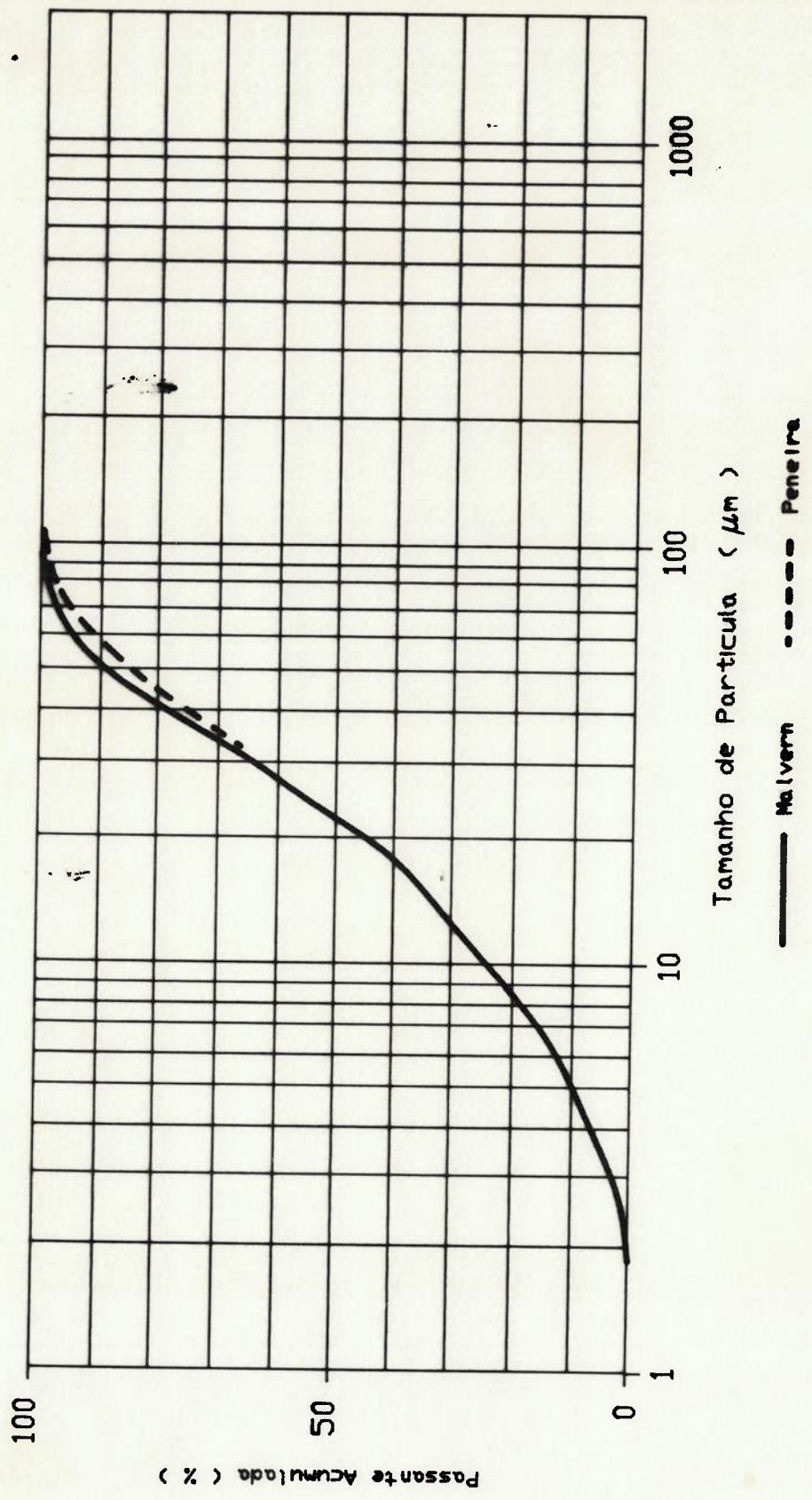


FIGURA 24 - Curvas de distribucao granulometrica (Malvern e peneiramento) do 60. produto.

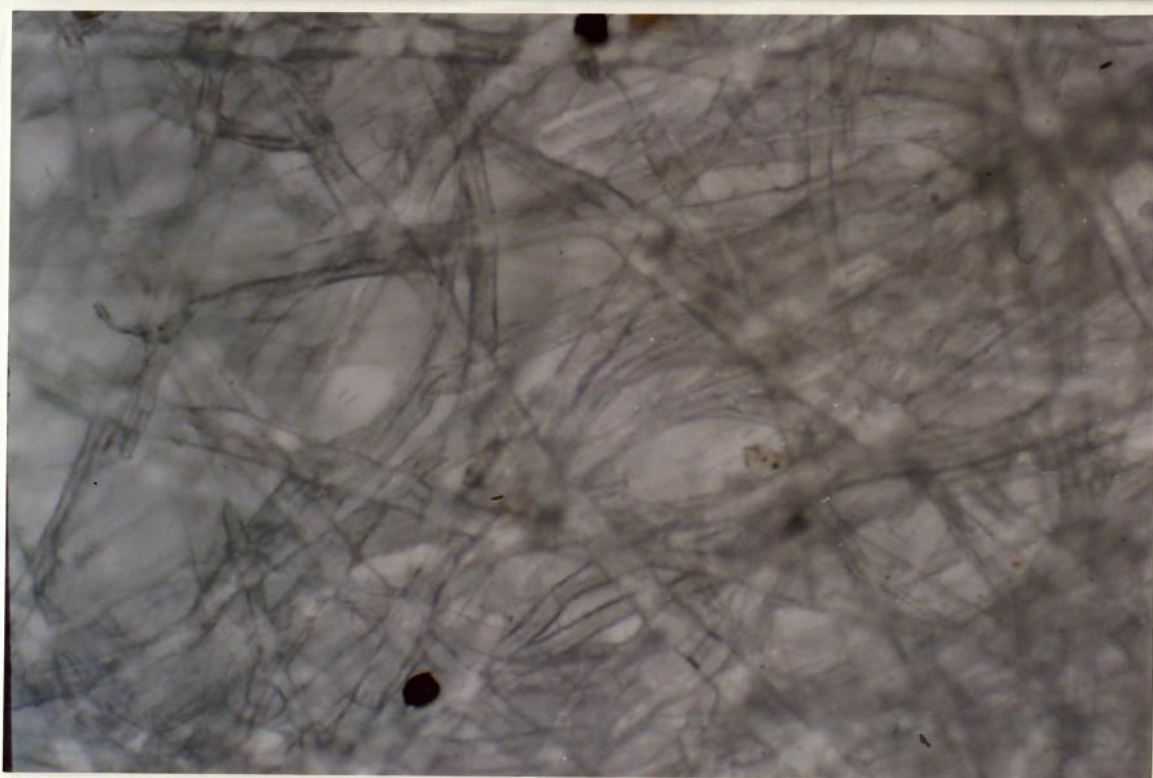
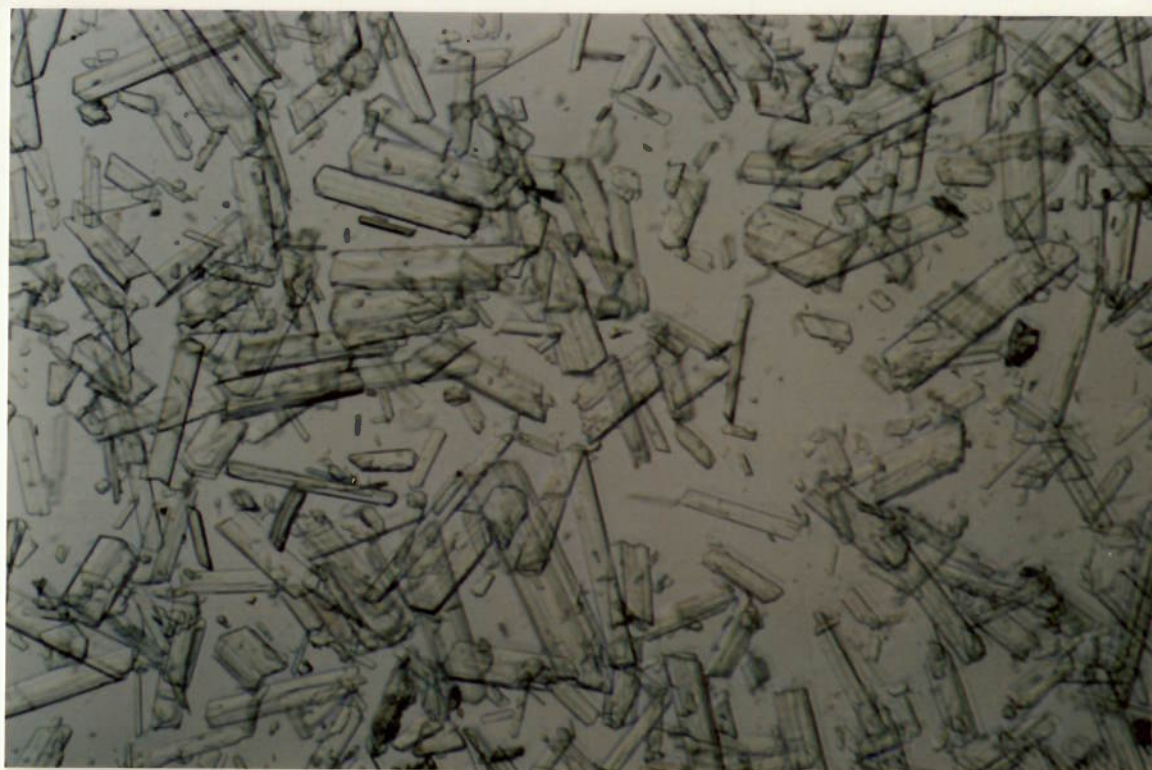


FIGURA 25: Fotomicrografias do 50. produto, aumento 100 vezes (alto) e do papel confeccionado com o 50. produto, aumento 200 vezes (baixo).

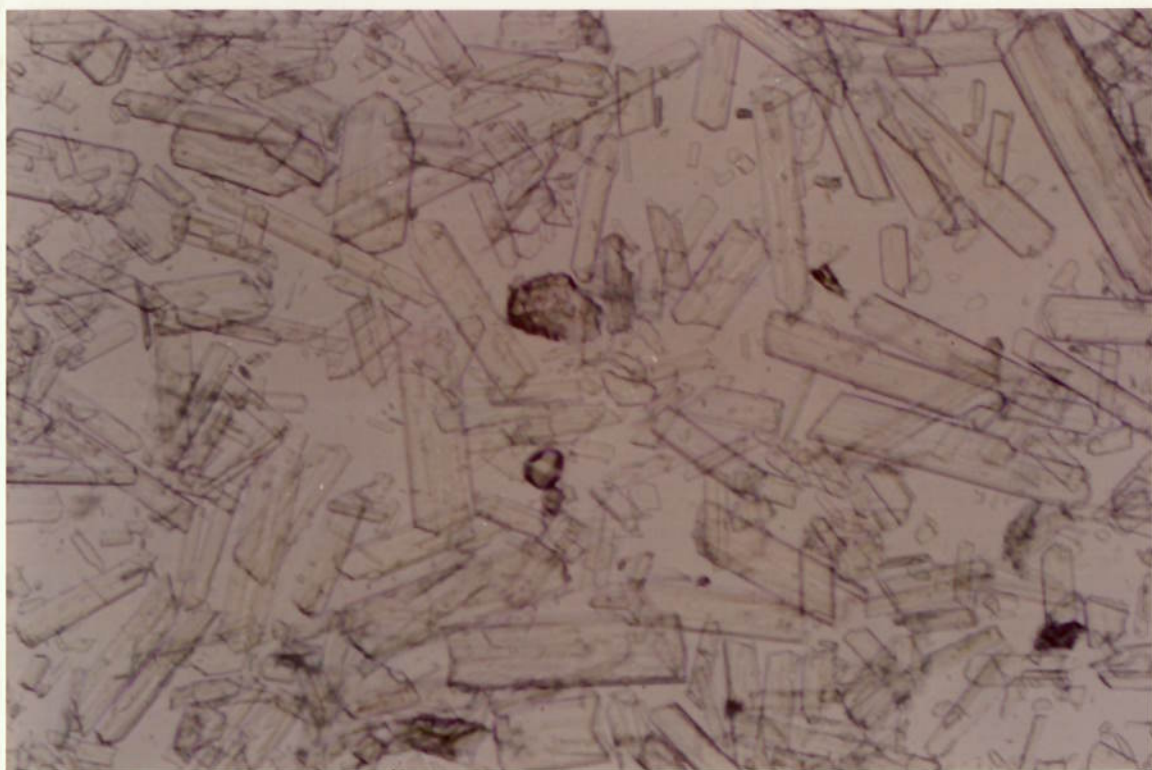


FIGURA 26: Fotomicrografias do 6o. produto, aumento 100 vezes (alto) e do papel confeccionado com o 6o. produto, aumento 200 vezes (baixo).

Avaliação do 5º e 6º produto

Verificou-se que apenas a flotação (5º Produto) reduz a níveis aceitáveis a presença de mica, porém a granulometria grosseira e a presença de pontos pretos e apatita residual tornam necessária a operação de classificação.

O 6º Produto apresentou resultados bastante superiores nos ensaios de confecção de folhas em laboratório e pureza satisfatória.

4.1.5 - 7º ao 10º PRODUTOS

A partir da caracterização tecnológica e dos resultados obtidos com os produtos anteriores, além da verificação preliminar do melhor resultado da flotação, estes produtos foram gerados com a conjugação das operações de classificação, deslamagem e flotação. As características do 7º ao 10º produtos são mostrados na tabela 32.

TABELA 32 - Características dos produtos 7º ao 10º

Amostra	Granulometria (um)	Alvura %	Análises Químicas (%)				Rec Massa (%) total
			P205	Fe203	MgO	K20	
7o	d50 = 20,7; d90 = 45,3; Produto d10 = 5,1	91,4	0,87	0,06	0,04	0,009	51
8o	d50 = 30,0; d90 = 58,6; Produto d10 = 8,9	92,7	0,89	0,06	0,02	0,008	63
9o	d50 = 27,8; d90 = 56,7; Produto d10 = 7,9	93,2	0,79	0,07	0,02	0,008	60
10o	d50 = 45,7; d90 = 83,8; Produto d10 = 14,8	96,5	0,53	0,02	0,02	0,007	50

Nas figuras 27, 28, 29 e 30 estão apresentadas as análises granulométricas de cada produto.

As fotomicrografias podem ser observadas nas figuras 31, 32 e 33.

Avaliação do 7º, 8º, 9º e 10º produto

A qualidade dos produtos foi superior aos anteriores, sendo que o 10º produto resultou em pureza, granulometria e abrasividade satisfatórias. Nos ensaios de laboratório, a sequência de operações para a geração deste produto mostrou-se ser a mais adequada e, segundo a caracterização tecnológica, a fração descartada é a que contém maior quantidade de impurezas.

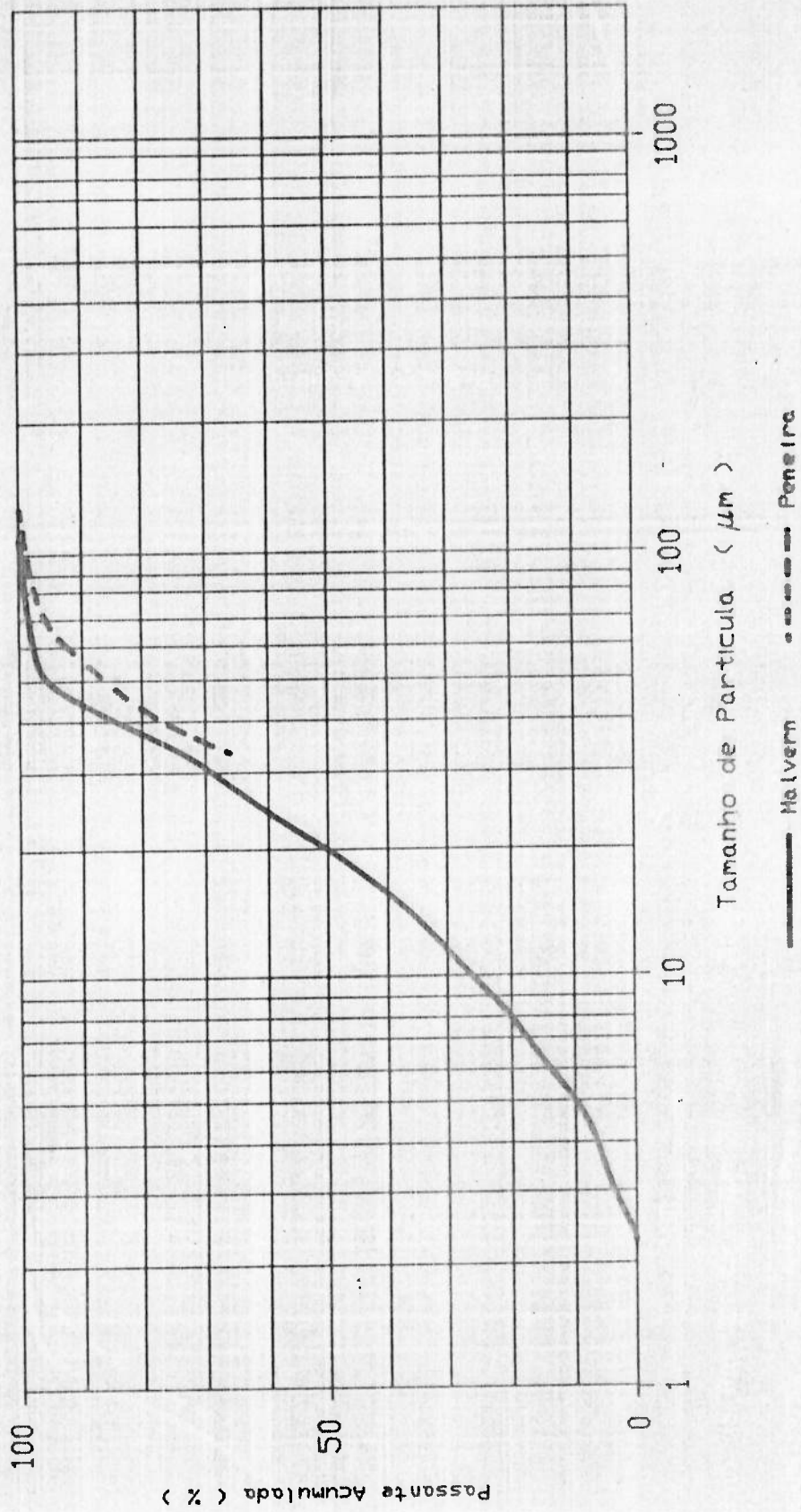


FIGURA 27 - Curvas de distribucao granulometrica (Malvern e peneiramento) do 7o. produto.

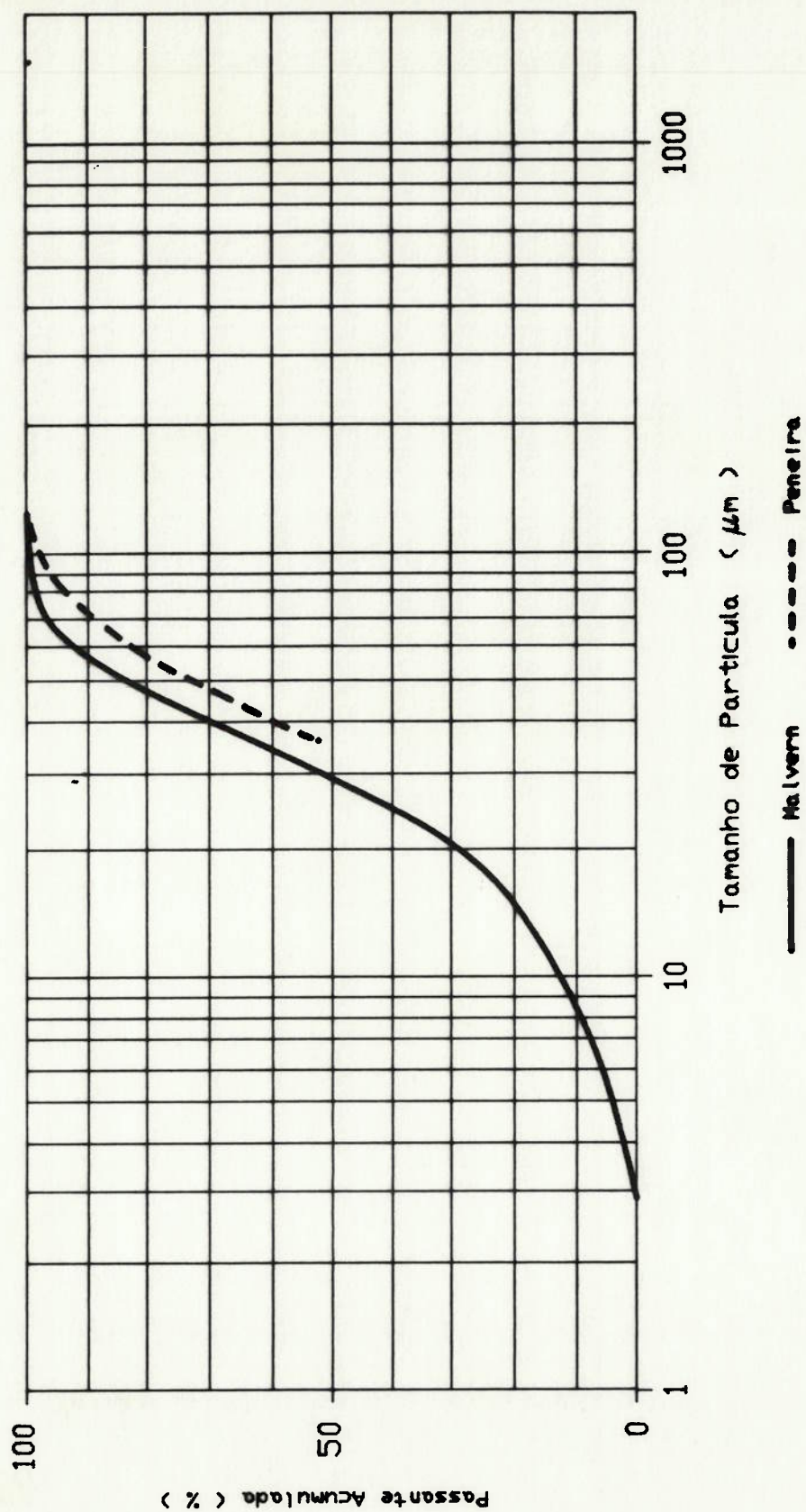


FIGURA 28 - Curvas de distribuição granulométrica (Malvern e peneiramento) do 80. produto.

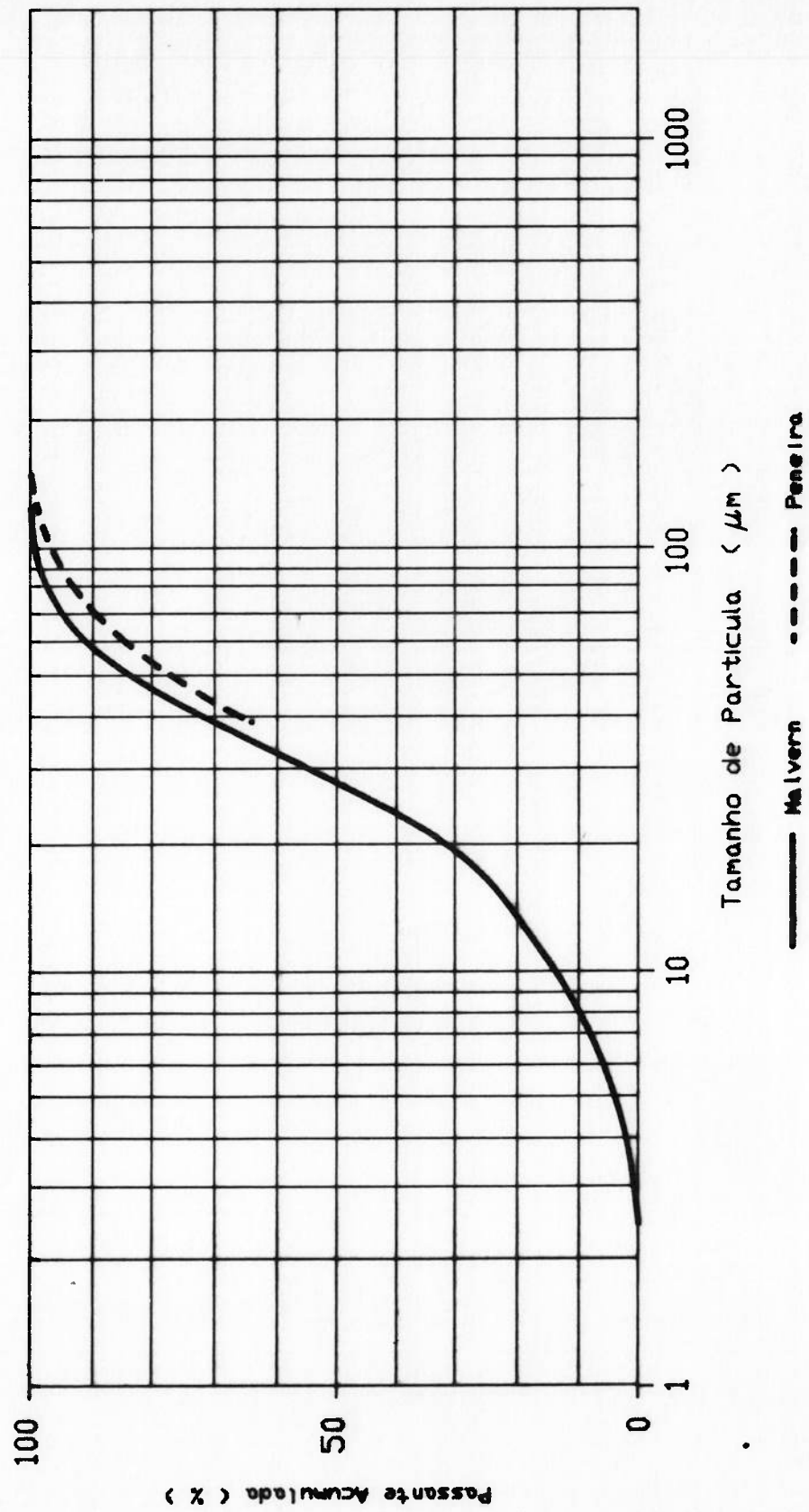


FIGURA 29 - Curvas de distribucao granulometrica (Malvern e peneiramento) do 9o. produto.

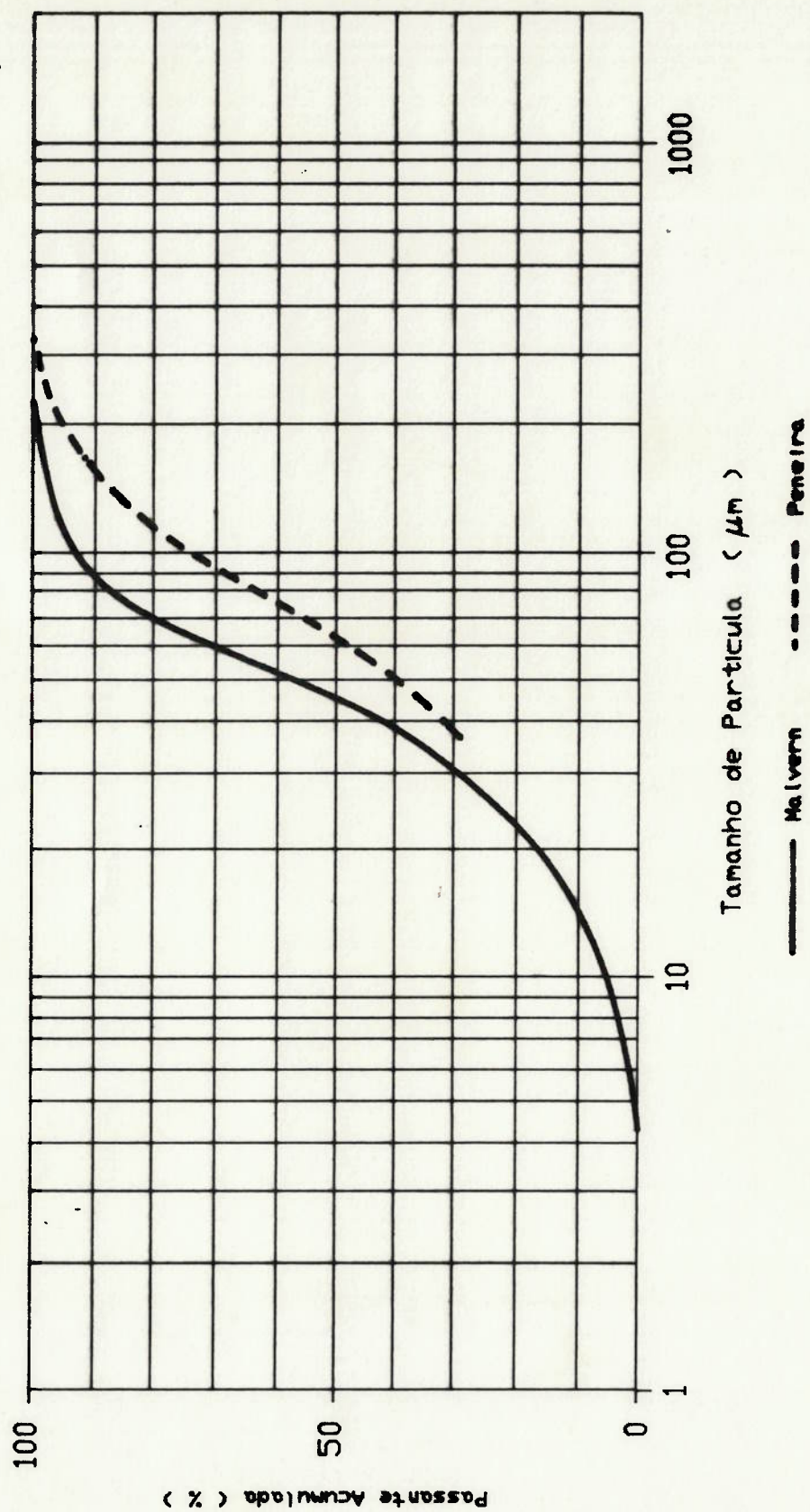


FIGURA 30 - Curvas de distribuição granulométrica (Malvern e peneiramento) do 10o. produto.

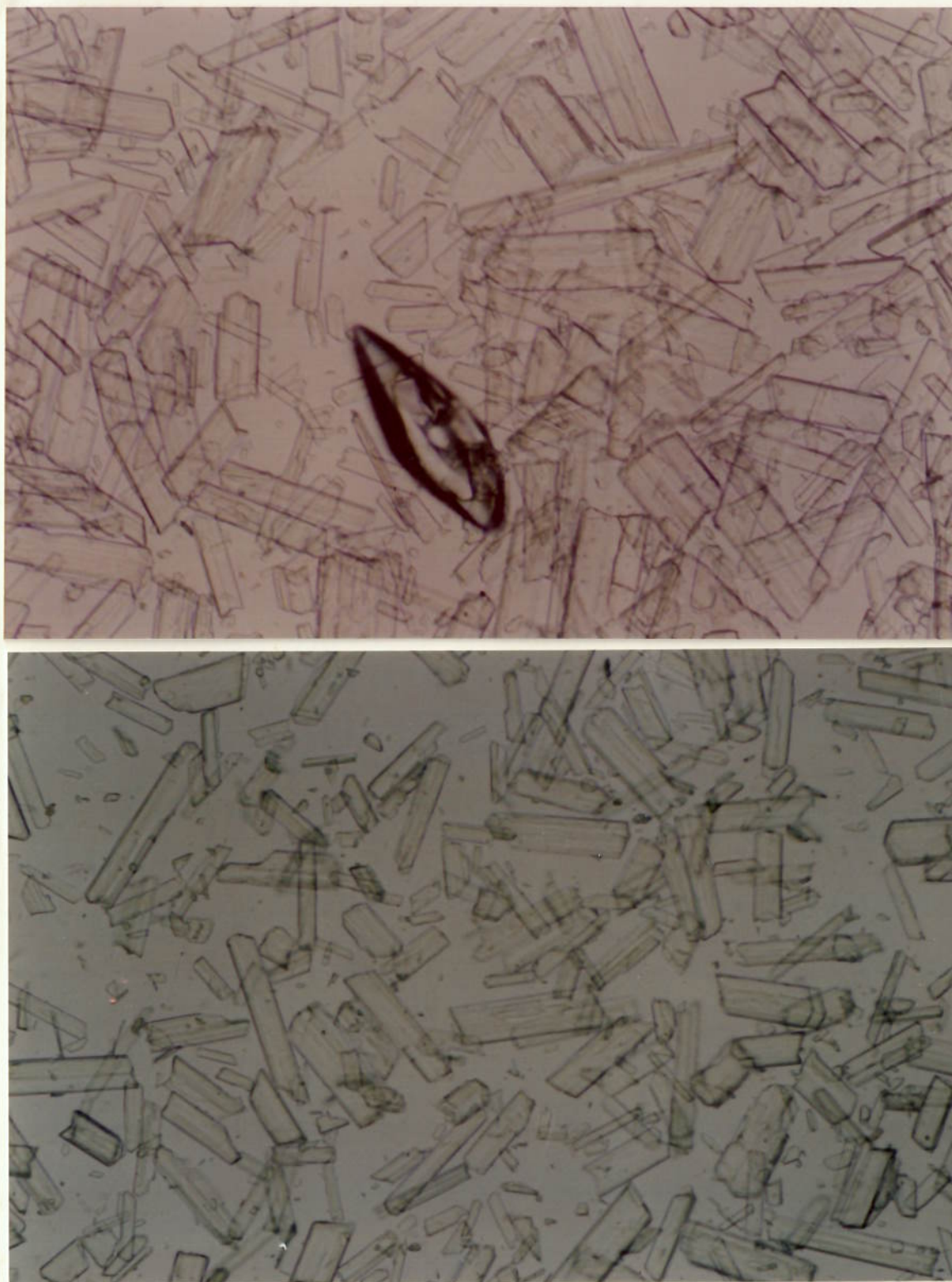


FIGURA 31: Fotomicrografias do 7o. produto (alto) e 8o. produto, aumento 100 vezes (baixo).

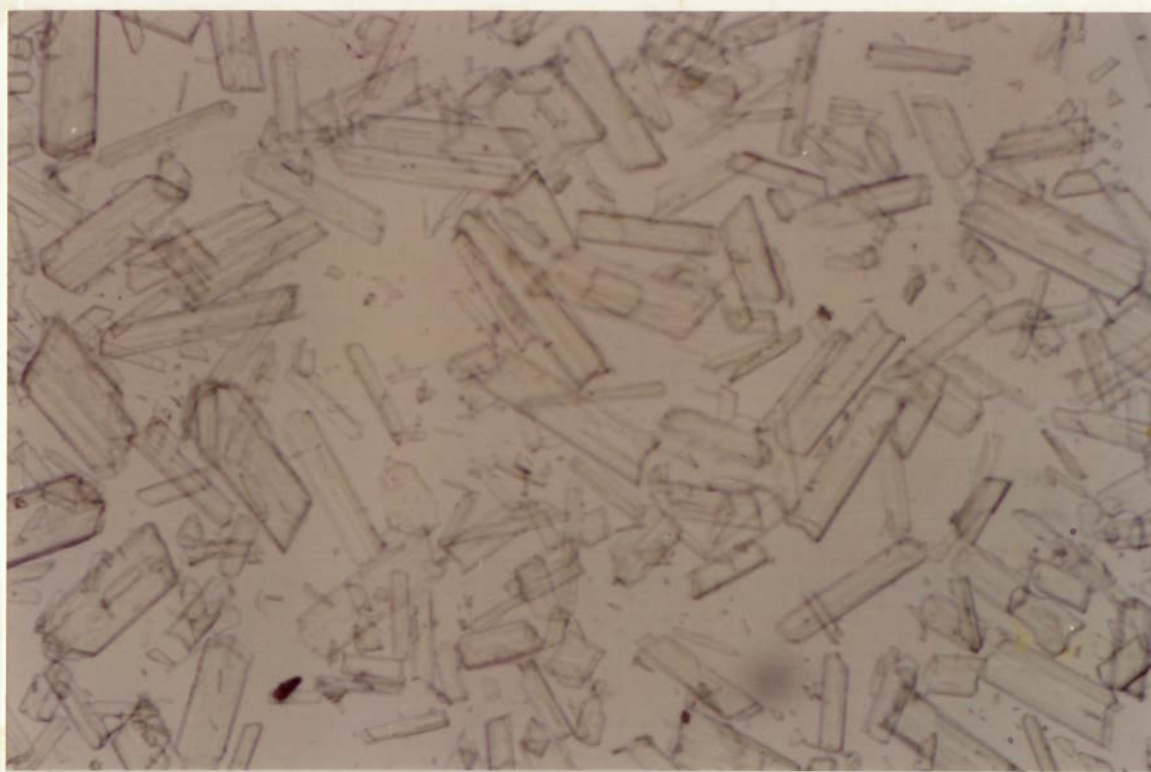


FIGURA 32: Fotomicrografias do 9o. produto, aumento 100 vezes (alto) e do papel confeccionado com o 9o. produto, aumento 200 vezes (baixo).



FIGURA 33: Fotomicrografias do 100. produto, aumento 100 vezes (alto) e do papel confeccionado com o 100. produto, aumento 200 vezes (baixo).

4.2 - PRODUÇÃO DE FOSFOGESSO EM ESCALA PILOTO

Com o objetivo de se gerar uma amostra de fosfogesso purificado com as características do 10º produto, e em volume suficiente para a realização de um ensaio industrial de fabricação de papel, foi montado o circuito piloto mostrado no fluxograma da figura 34.

O circuito piloto, com capacidade máxima de 1 t/h de alimentação foi composto pelos seguintes equipamentos:

1) Moega de Alimentação:

Em aço carbono com revestimento interno de polipropileno e vibrador eletro-mecânico para garantir o escoamento do material em função do teor de umidade. O revestimento, além de melhorar o escoamento, evita a contaminação do produto e conseqüente perda de alvura.

2) Alimentador:

Inicialmente de correia, foi trocado por um de rosca, devido à característica de compactação do material na saída da moega.

3) Tanque Agitador:

Para o empolpamento do material, preparando-o para o beneficiamento em meio úmido.

4) Bomba da Classificação:

Bomba de polpa centrífuga Denver 1 x 1 1/2"

5) Ciclones AKW de 4" (figura 35).

6) Bomba da Deslamagem:

Bomba de polpa centrífuga Denver 1 x 1 1/2"

7) Ciclones Krebs de 40 mm (figura 35).

8) Bomba de Rougher:

Bomba de polpa centrífuga Denver 1 1 1/2"

9) Célula Serrana de flotação pneumática (figura 36):

Unidades Rougher com diâmetro de 0,30 m.

10) Célula Serrana de flotação pneumática (figura 36):

Unidade Scavenger com diâmetro de 0,30 m

11) Bomba Scavenger

Denver 1 x 1 1/4"

12) Bomba de concentrado

Denver 1 x 1 1/4"

13) Tanque espessador com capacidade para 5 m³.

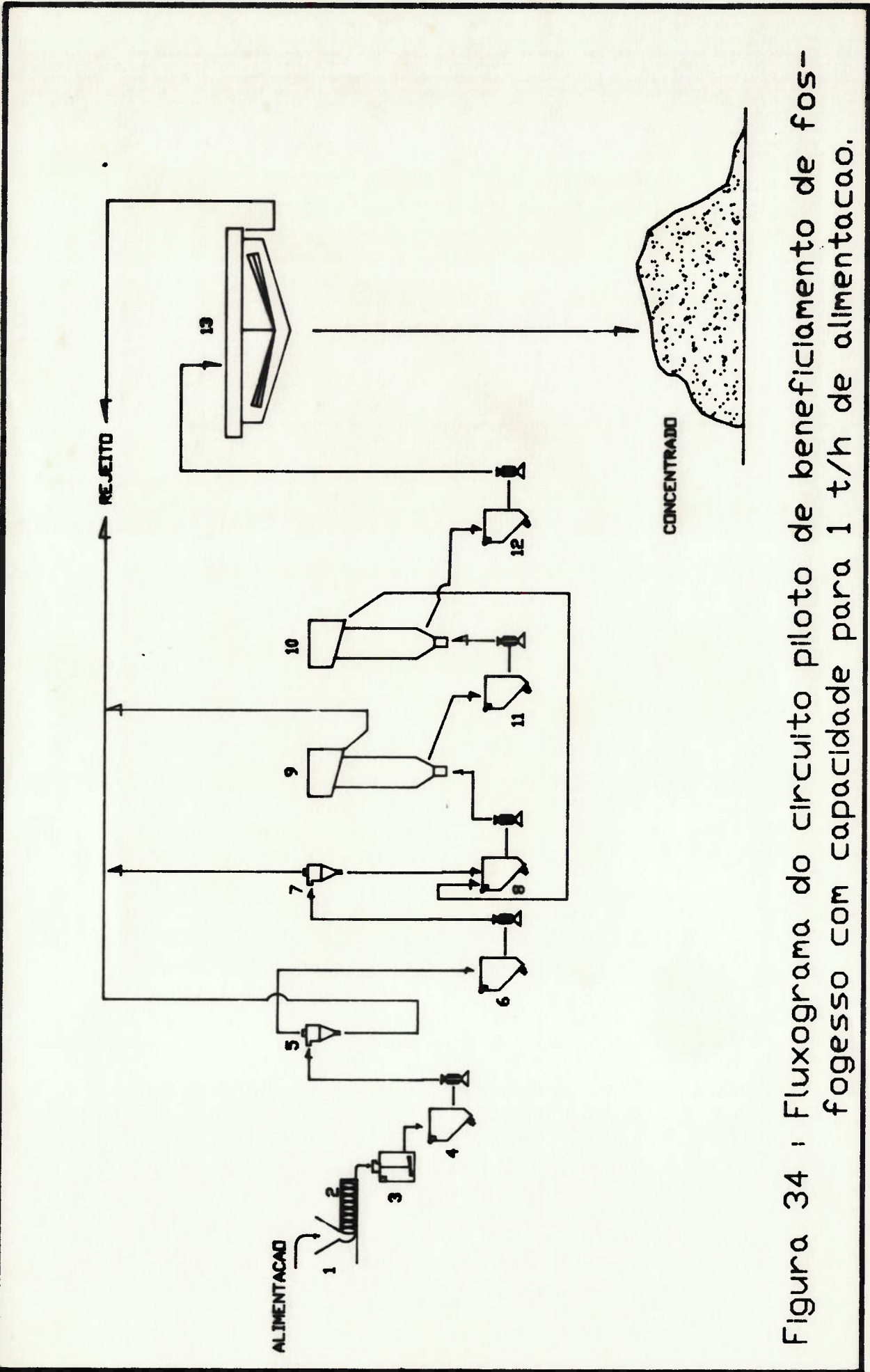


Figura 34 : Fluxograma do circuito piloto de beneficiamento de fosfógeno com capacidade para 1 t/h de alimentação.



FIGURA 35: Hidrociclones de classificação (4") e deslamagem (40 mm) do circuito piloto.

O material de alimentação do circuito foi o fosfogesso bruto recém-produzido com análise típica muito próxima da descrita no capítulo 3.6.

Iniciou-se a operação em dezembro de 1988, que foi marcada, desde o início, pela instabilidade do circuito em virtude do difícil manuseio do material de alimentação a 30% de umidade. Os problemas mais frequentes, que impossibilitaram a execução e otimização das operações unitárias foram:

- variação muito grande de alimentação devido à baixa escoabilidade do material na moega de pequenas dimensões do circuito piloto (boca de 0,40m x 0,40m),
- variações bruscas de porcentagens de sólidos e de pressão nos ciclones devido a variações nos bombeamentos e à alta viscosidade da polpa,
- entupimentos frequentes nos tubos aeradores das células Serrana de flotação pneumática



FIGURA 36: Células Serrana de flotação pneumática, unidade "rougher" e "scavenger" com diâmetro de 0,30 m.

- impossibilidade de secagem natural do concentrado em pilhas devido à característica tixotrópica do material.

Mesmo com as dificuldades operacionais, foi possível a obtenção de alguns resultados e a produção de 10 t para uma primeira avaliação industrial do produto beneficiado.

A operação em escala piloto e a geração do produto purificado em maior quantidade mostrou que as operações de classificação, deslamagem e flotação não garantiam a isenção de eventuais placas de mica e impurezas diversas (enxofre, madeira, borracha, ferrugem, etc.), eventualmente, parte delas geradas durante o processo de beneficiamento, como foi o caso de alguns pontos de ferrugem e borracha provavelmente oriundos das tubulações, equipamentos, correias dos transportadores e revestimento desgastado dos rotores das bombas centrífugas.

Face à presença destas impurezas e à especificação rígida da indústria de papel quanto à pureza da carga, mostrou-se necessária a adoção de mais uma operação unitária, o peneiramento, após a flotação, para garantir a qualidade final do produto.

Verificou-se também, a impossibilidade de operação do circuito utilizando tubulações, caixas de bombas e distribuidores em aço carbono devido à corrosão e à perda de qualidade do produto pela redução da alvura e amarelamento do mesmo.

Não houve diferença significativa de resultados entre o circuito rougher e o circuito rougher + scavenger de flotação pneumática.

Desta forma, a experiência no circuito piloto permitiu, obter informações importantes para o início de operação em escala semi-industrial.

4.3 - ENSAIOS EM ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

Os trabalhos para implantação do processo de beneficiamento de fosfogesso em escala semi-industrial iniciaram-se em março de 1989 e tiveram como premissa básica o aproveitamento das instalações de uma antiga usina de concentração de apatita desativada, a Usina 310 da Serrana, localizada em Jacupiranga, São Paulo.

A partir da experiência com a escala piloto, foi modificado o "lay-out" da Usina 310, aproveitando-se boa parte dos equipamentos, que foram antes reformados e receberam revestimento em epoxi nas parte de contato com a polpa. Todas as tubulações foram projetadas e dimensionadas em PVC e PBA.

Para o dimensionamento dos equipamentos e tubulações, cuidados especiais foram tomados devido à elevada viscosidade e à característica tixotrópica da polpa de fosfogesso.

4.3.1 - CIRCUITO 1

O primeiro circuito semi-industrial de beneficiamento de fosfogesso entrou em operação no dia 12/06/89, com capacidade máxima de alimentação de 4,0 t/h de fosfogesso bruto proveniente do depósito.

O circuito 1 foi operado durante um período de 3 meses e meio em regime de 2 turnos diários de 8 horas cada, com o objetivo de se comprovar a eficiência do processo na eliminação das impurezas do fosfogesso e de se gerar lotes do produto para ensaios industriais contínuos nas fábricas de papel.

Descrição geral do circuito 1

A operação semi-industrial de beneficiamento de fosfogesso no circuito 1 instalado na Usina 310 constituiu-se basicamente de quatro operações principais: classificação, deslamagem, flotação e peneiramento. O concentrado final era então desaguado por ciclonagem, sendo o underflow encaminhado para a filtragem, conforme apresentado no fluxograma da figura 37.

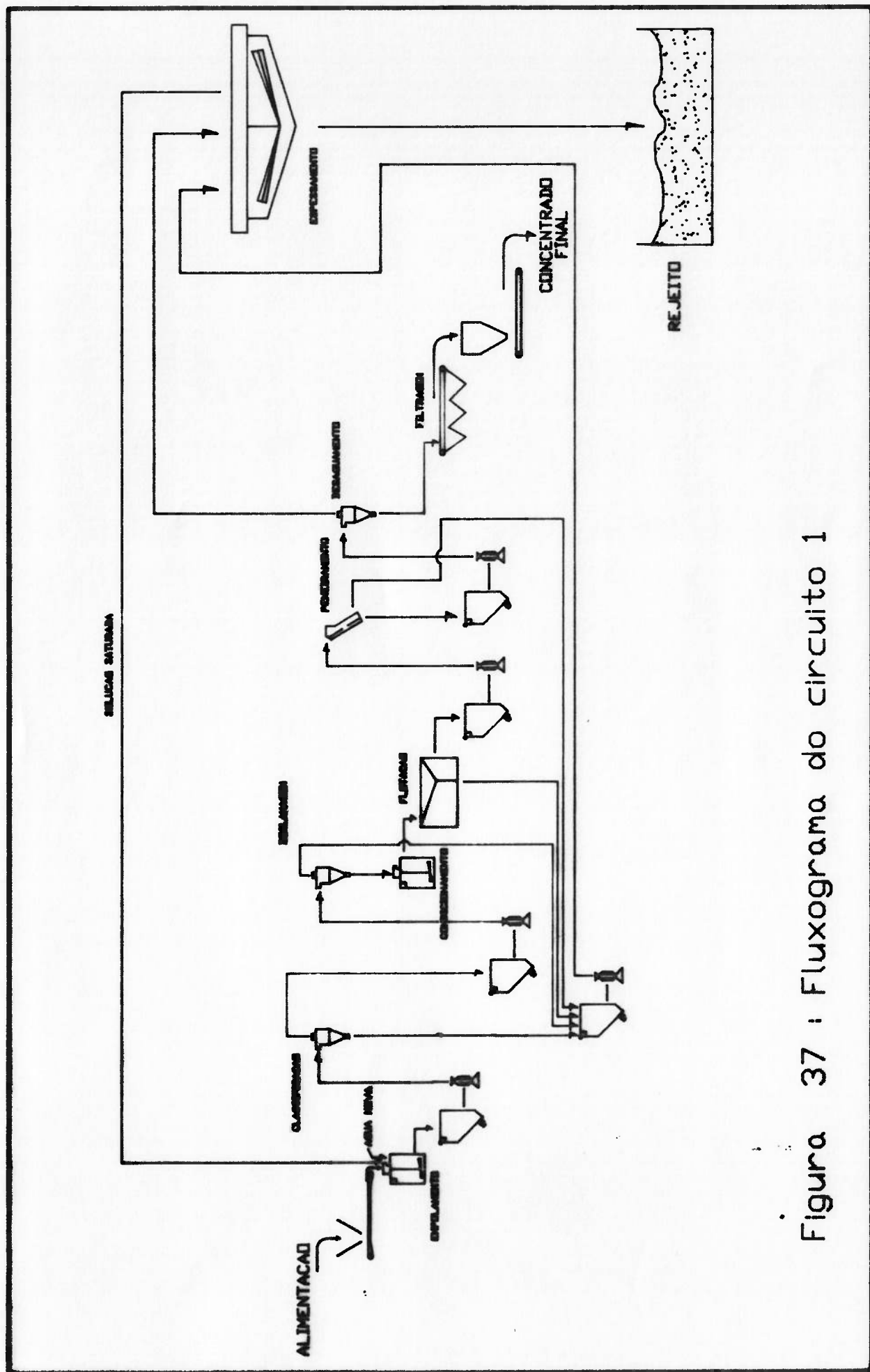


Figura 37 : Fluxograma do circuito 1

Classificação

Era a primeira etapa, precedida apenas pelo empolpamento. Foram utilizados quatro ciclones de 4" (10 mm) de diâmetro. O underflow desta ciclonagem era descartado enquanto que o overflow alimenta a deslamagem, etapa subsequente do processo. A recuperação média no "Overflow" era em torno de 75%.

Deslamagem

Alimentada com o overflow da classificação, a deslamagem foi constituída de uma bateria contendo 10 ciclones de 40 mm. O overflow da deslamagem era juntado ao underflow da classificação e ambos descartados. O underflow da deslamagem recuperava cerca de 85% da massa (recuperação total de 64%) e alimentava a etapa seguinte do processo; a flotação.

Flotação

Na etapa da flotação o produto era primeiramente encaminhado ao condicionamento com o coletor, o FLOTIGAM EDA. Era uma flotação catiônica (amina) realizada em pH ácido natural da polpa de fosfogesso. O tempo de condicionamento era de 5 a 6 minutos, em um tanque de 1200 l. A flotação reversa era feita em células mecânicas em um estágio rougher. A recuperação em massa variava entre 80 e 85% para o concentrado final, enquanto que a recuperação de K_2O no rejeito era da ordem de 75%.

Peneiramento

O peneiramento era a última etapa do processo para a remoção de impurezas. Foram utilizadas duas peneiras DSM DORR-OLIVER de 45 graus e tela de 150 mesh (0,104 mm). O concentrado final do processo era a fração passante do peneiramento, que recuperava entre 30% a 50% da massa alimentada e era encaminhada para as operações de desaguamento: ciclonagem e filtração.

Os rejeitos de cada etapa eram encaminhados para um espessador onde a água, uma solução saturada de CaSO_4 , era reaproveitada no processo.

BALANÇO METALÚRGICO

A figura 38 apresenta o fluxograma simplificado do circuito 1 com o balanço metalúrgico referente ao período de amostragem.

A variação dos elementos K_2O , Fe_2O_3 e P_2O_5 que quantificam as impurezas flogopita, magnetita e apatita residual, respectivamente, bem como a variação de alvura ao longo das operações unitárias do processo podem ser visualizadas nas figuras 39, 40, 41 e 42.

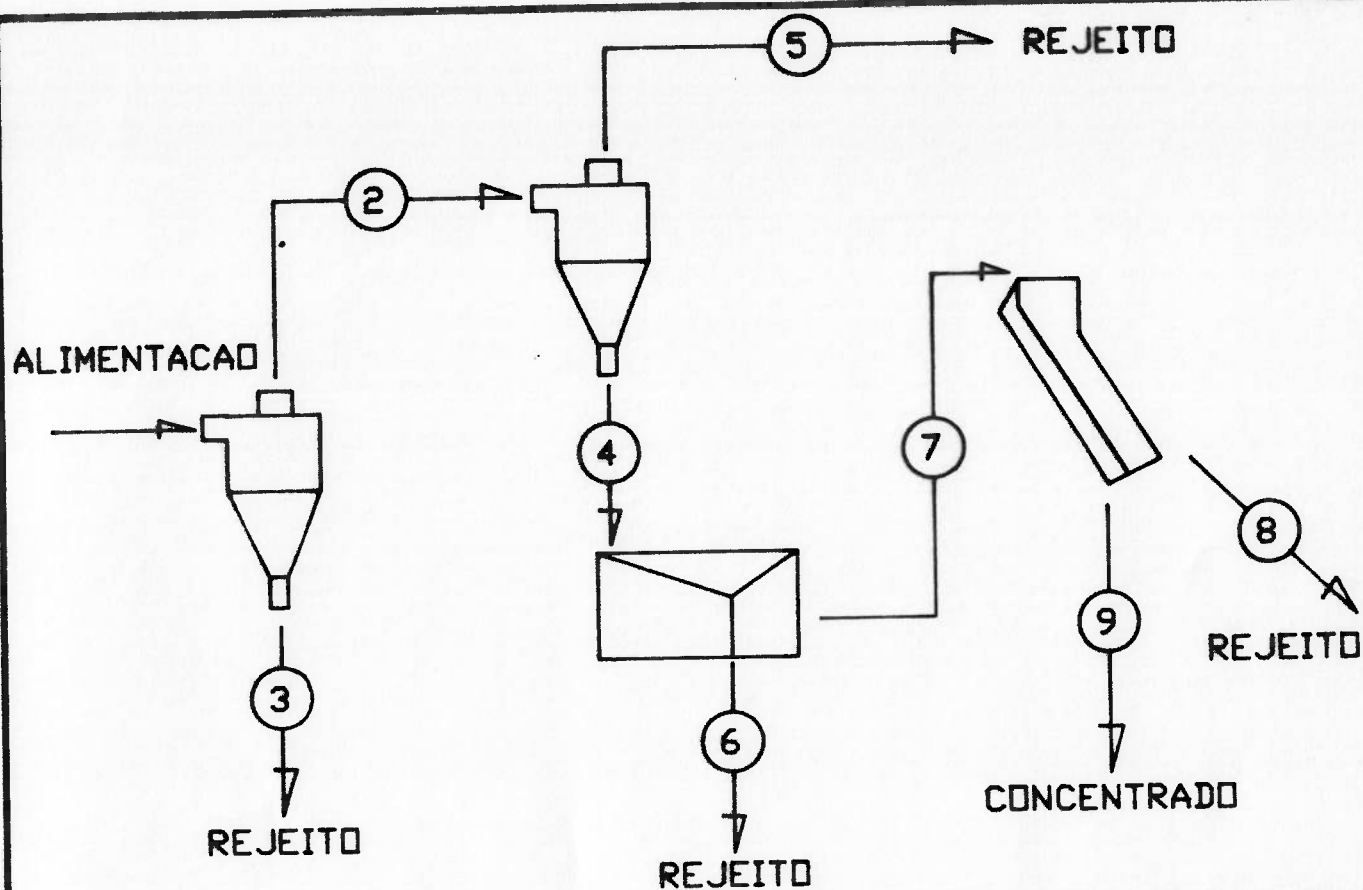
AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS E TRABALHOS DE OTIMIZAÇÃO

Os parâmetros de operação e resultados obtidos estão apresentados na tabela 33.

A operação no período de junho a setembro de 1989 foi marcada por problemas operacionais característicos da posta-em-marcha dos equipamentos e treinamento do pessoal.

A observação das médias e desvios-padrão da tabela 33 mostra a baixa recuperação em massa do processo ($21,7 \pm 8,3$).

Analisando-se as recuperações parciais de cada operação, verifica-se que o peneiramento, operação concebida apenas para a remoção de eventuais impurezas e não para o corte granulométrico no produto, apresentou níveis de recuperação muito baixos e elevado desvio-padrão. Nesta operação, foram muito frequentes os entupimentos chegando até à interrupção da produção.



		1	2	3	4	5	6	7	8	9
MASSA (t/h)		3.000	2.250	0.750	1.935	0.135	0.271	1.664	0.616	1.048
K2O (%)	TEDR	0.055	0.027	0.139	0.025	0.039	0.129	0.008	0.010	0.007
	REC. MASSA		75.0		85.7			86.0		66.60
	REC. K2O		36.8		79.4			27.5		58.30
P2O5 (%)	TEDR	0.894	0.602	1.770	0.599	0.866	0.510	0.567	0.596	0.550
	REC. MASSA		75.0		86.0			86.0		63.00
	REC. P2O5		50.5		79.9			87.2		61.10
Fe2O3 (%)	TEDR	0.072	0.065	0.093	0.049	0.163	0.123	0.037	0.064	0.021
	REC. MASSA		75.0		85.70			86.00		62.80
	REC. Fe2O3		67.70		79.40			64.90		35.60

FIGURA 38 : Fluxograma simplificado com balanço metalúrgico do circuito 1

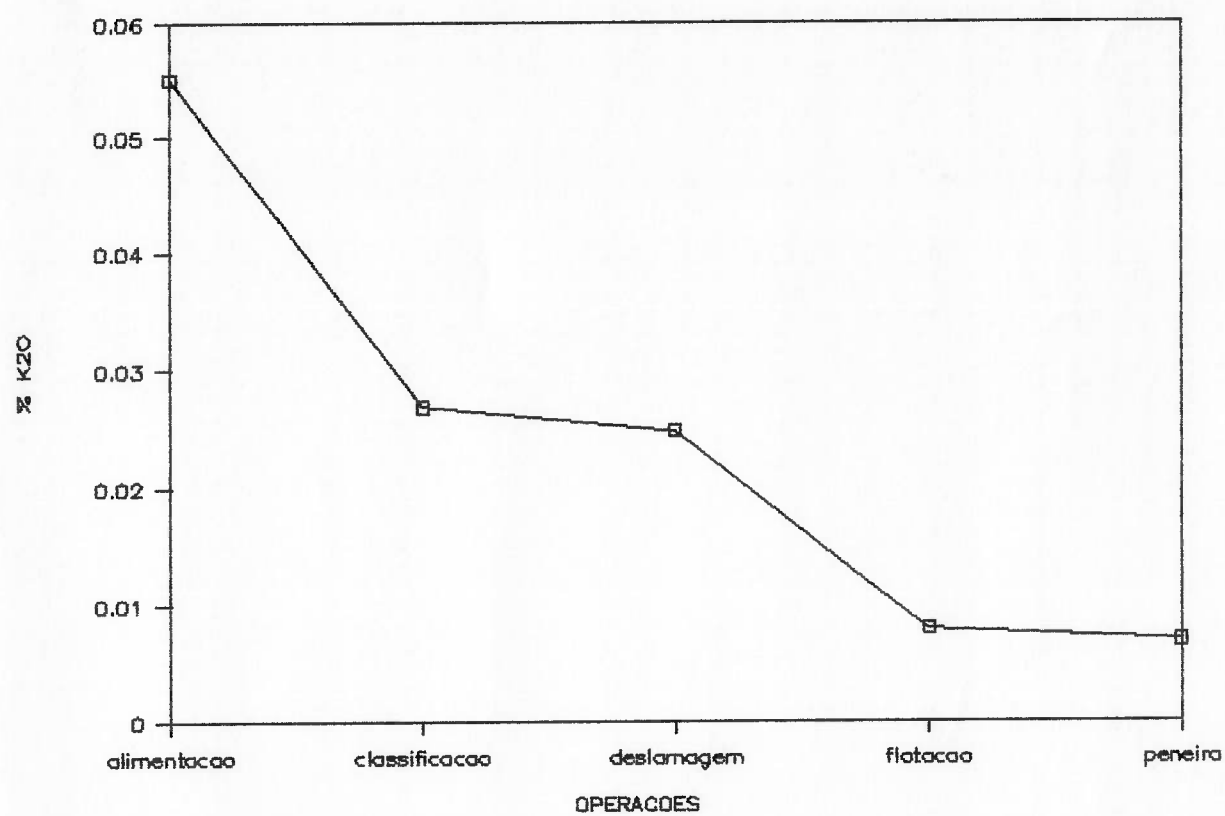


FIGURA 39: Gráfico da variação de K_2O (flogopita) ao longo das operações unitárias do processo no circuito 1.

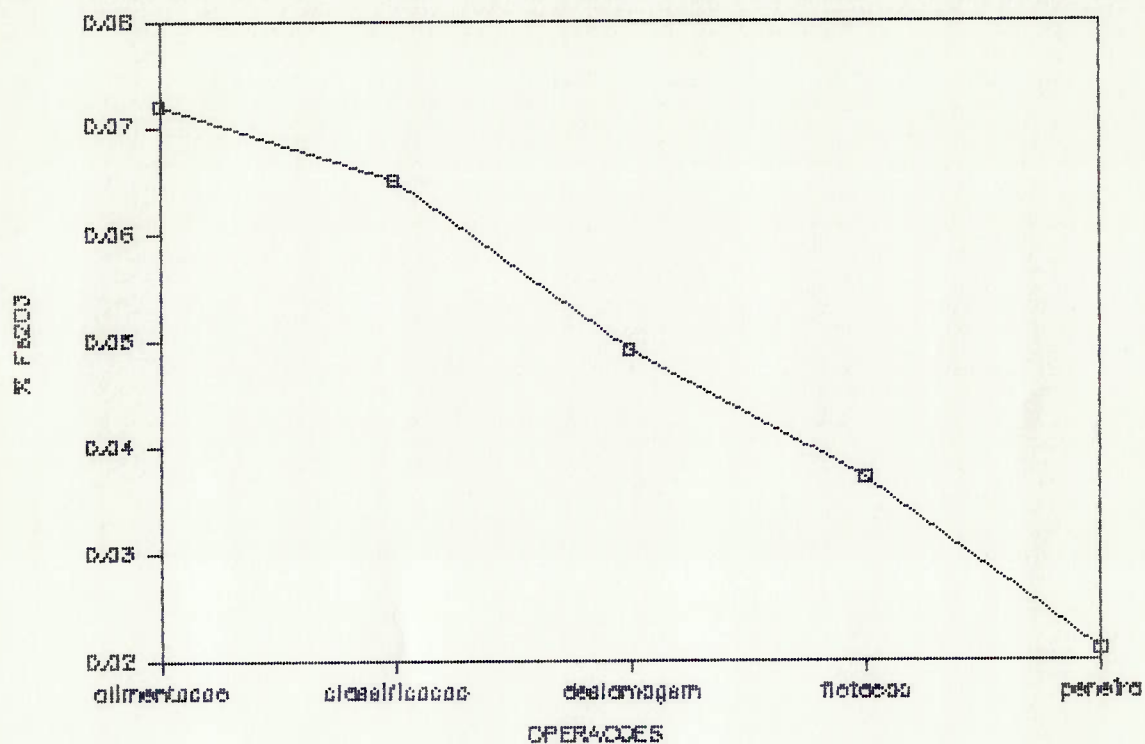


FIGURA 40: Gráfico da variação de Fe_2O_3 (magnetita) ao longo das operações unitárias do processo no circuito 1

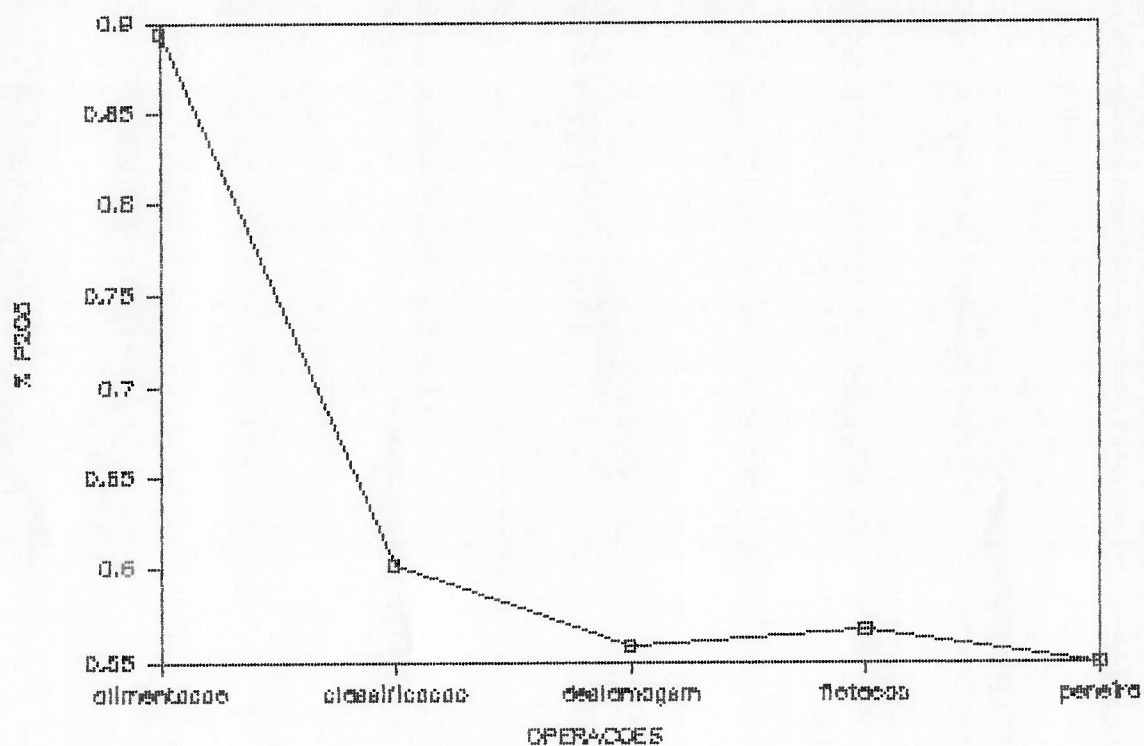


FIGURA 41: Gráfico da variação de $P_{22} \theta_w$ (apatita não reagida) ao longo das operações unitárias do processo no circuito 1.

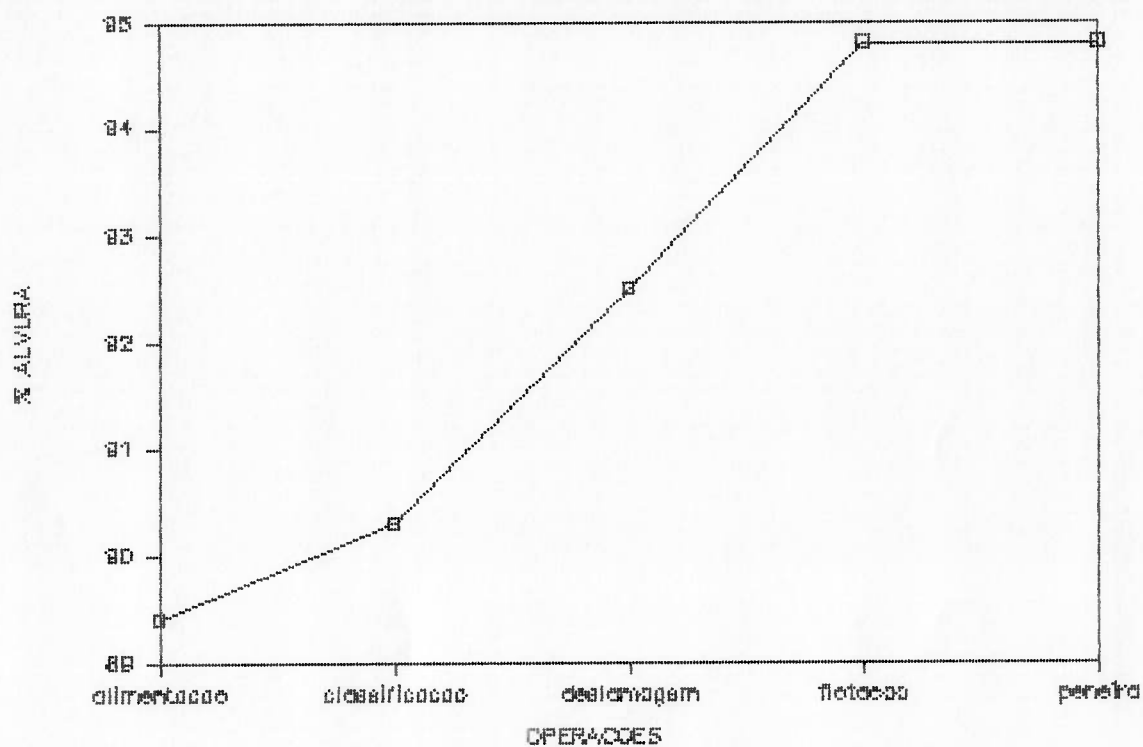


FIGURA 42: Gráfico da variação de alvura ao longo das operações unitárias do processo no circuito 1

TABELA 33 - Parametros de operacao e resultados obtidos com o circuito 1 de beneficiamento do fosfogesso em escala semi-industrial.

ID	ALIM. USINA		FLORAÇÃO		CLASSIFICAÇÃO		DESLAMAGEM		PENEIRAMENTO		RECUPERAÇÃO		PROD. USINA (TON)													
	ALIM. (t/h)	USINA (%)	FLORAÇÃO (%)	FLORAÇÃO (%)	CLASSIFICAÇÃO (%)	CLASSIFICAÇÃO (%)	DESLAMAGEM (%)	DESLAMAGEM (%)	PENEIRAMENTO (%)	PENEIRAMENTO (%)	RECUPERAÇÃO (%)	RECUPERAÇÃO (%)														
16	28,5	128,5	40	16,2	26,9	10,030	29,9	10,008	14,5	10,206	118,0	10,086	10,1	149,7	10,259	11,5	10,038	2,6	136,0	4,8	127,1	10,009	10,188	144,9	183,4	
17	46,3	120,0	56	16,1	22,2	10,029	24,6	10,007	18,0	10,196	116,9	10,070	11,4	147,0	10,239	17,8	10,002	4,0	139,5	8,5	139,5	10,007	10,008	113	176,3	
19	39,1	117,7	60	16,4	21,3	10,028	22,8	10,006	18,5	10,119	117,0	10,070	11,6	148,4	10,239	18,2	10,002	4,0	140,9	8,5	140,9	10,006	10,008	105	192,1	
20	35,8	117,8	60	16,5	21,3	10,029	24,8	10,007	16,8	10,090	121,4	10,088	17,8	148,0	10,267	14,8	10,031	3,4	143,0	10,010	143,0	10,007	10,007	107	161,6	
21	53,6	116,5	60	16,4	20,6	10,031	23,0	10,006	19,0	10,302	127,4	10,097	22,8	146,4	10,303	16,9	10,034	5,9	144,0	11,2	144,0	10,007	10,007	118	161,6	
22	56,3	116,5	61	16,5	19,4	10,041	22,1	10,007	14,4	10,367	124,7	10,100	22,9	149,3	10,320	15,1	10,037	4,9	135,9	11,1	135,9	10,007	10,007	174	186,4	
26	52,3	115,7	64	16,2	24,0	10,038	26,7	10,006	20,6	10,449	127,2	10,074	27,5	148,3	10,268	24,2	10,038	7,3	147,2	11,6	147,2	10,007	10,007	160	197,5	
27	45,3	116,9	64	16,3	24,7	10,041	25,6	10,008	13,3	10,401	133,4	10,091	28,0	148,2	10,251	16,4	10,039	4,4	148,1	11,4	148,1	10,009	10,009	109	162,1	
28	46,2	116,7	66	16,8	18,8	10,037	22,4	10,007	14,9	10,468	124,1	10,073	19,4	140,1	10,234	18,0	10,046	16,3	146,4	11,3	146,4	10,007	10,007	109	162,2	
29	45,8	118,1	70	17,1	16,3	10,033	24,2	10,006	11,7	10,145	125,5	10,101	20,8	143,7	10,240	11,9	10,041	2,7	146,7	11,8	146,7	10,007	10,007	109	162,2	
30	44,7	115,0	70	16,9	14,9	10,033	18,7	10,008	8,4	10,160	124,2	10,053	20,4	145,5	10,239	19,4	10,034	1,9	147,0	11,3	147,0	10,008	10,008	120	171,5	
37	55,9	116,6	70	16,8	15,5	10,029	22,6	10,007	8,2	10,316	129,6	10,056	26,1	144,5	10,921	12,0	10,032	1,4	144,3	11,4	144,3	10,007	10,007	114	171,4	
38	55,0	117,0	70	16,4	19,6	10,030	27,0	10,007	5,2	10,270	130,8	10,046	27,8	145,2	10,921	12,0	10,032	1,4	144,3	11,4	144,3	10,007	10,007	114	171,4	
40	60,6	118,3	70	16,5	16,6	10,030	24,0	10,009	5,1	10,180	128,0	10,034	24,8	146,5	10,190	15,0	10,030	3,0	147,8	11,4	147,8	10,008	10,008	107	177,1	
41	56,9	119,9	70	16,6	15,1	10,026	21,7	10,008	8,2	10,212	126,7	10,045	16,7	146,7	10,812	16,9	10,029	2,7	147,7	11,4	147,7	10,008	10,008	107	177,1	
42	56,9	117,8	70	16,5	17,3	10,028	22,1	10,007	8,5	10,330	125,5	10,099	24,4	145,7	10,130	14,6	10,041	2,8	147,9	11,4	147,9	10,008	10,008	107	177,1	
43	58,9	118,3	70	16,2	16,5	10,024	20,4	10,007	9,7	10,574	129,4	10,052	27,4	148,1	10,197	18,0	10,031	5,6	148,3	11,8	148,3	10,008	10,008	107	177,1	
44	57,2	115,8	70	16,6	17,1	10,032	17,9	10,010	6,5	10,440	128,4	10,073	25,6	145,3	10,147	16,8	10,045	6,9	147,1	12,4	147,1	10,007	10,007	107	177,1	
46	62,4	116,8	80	16,9	19,4	10,041	22,4	10,027	12,0	10,273	130,5	10,069	26,9	145,9	10,197	17,3	10,035	2,2	148,7	11,8	148,7	10,014	10,014	109	182,2	
47	61,8	116,8	80	16,7	15,7	10,045	18,8	10,023	7,3	10,292	132,9	10,091	30,6	147,7	10,335	21,3	10,043	3,8	148,8	12,8	148,8	10,017	10,017	109	182,2	
48	61,2	116,8	80	17,0	17,6	10,037	20,3	10,008	7,1	10,319	128,1	10,092	25,0	147,3	10,277	15,5	10,041	6,1	148,8	12,8	148,8	10,009	10,009	109	182,2	
49	61,8	115,4	70	16,7	14,9	10,037	18,4	10,007	6,2	10,257	128,0	10,061	26,4	145,3	10,243	13,9	10,035	4,5	147,5	11,4	147,5	10,008	10,008	109	182,2	
50	60,2	115,7	70	16,5	17,3	10,041	21,7	10,007	8,3	10,316	128,4	10,040	26,4	142,5	10,156	17,4	10,035	4,1	147,5	11,4	147,5	10,007	10,007	109	182,2	
51	55,5	115,2	70	16,8	14,2	10,035	19,0	10,007	8,2	10,342	125,0	10,059	22,7	144,2	10,226	13,5	10,041	3,2	146,9	11,4	146,9	10,007	10,007	109	182,2	
52	60,1	116,5	70	16,6	12,9	10,049	18,4	10,007	5,8	10,464	128,7	10,058	25,2	142,0	10,221	15,0	10,033	3,6	146,9	11,4	146,9	10,006	10,006	109	182,2	
54	63,3	115,5	70	16,7	17,1	10,037	22,4	10,009	5,3	10,315	130,0	10,056	28,1	144,2	10,261	23,6	10,031	11,8	147,3	11,2	147,3	10,006	10,006	109	182,2	
55	61,9	116,7	70	16,6	17,0	10,026	20,0	10,006	5,1	10,383	131,1	10,055	28,8	146,2	10,324	18,3	10,029	7,7	147,3	11,2	147,3	10,006	10,006	109	182,2	
56	46,0	116,3	70	17,0	14,0	10,031	18,4	10,006	5,1	10,330	124,7	10,055	21,9	144,1	10,269	10,8	10,034	1,9	144,6	11,4	144,6	10,006	10,006	109	182,2	
59	40,9	115,3	70	17,0	12,3	10,020	19,2	10,005	2,2	10,125	126,5	10,058	25,1	140,6	10,222	12,7	10,027	1,3	144,9	11,2	144,9	10,005	10,005	109	182,2	
62	45,3	115,4	70	17,1	13,5	10,028	19,0	10,007	4,1	10,371	125,6	10,095	23,3	143,6	10,272	11,5	10,050	1,9	145,5	11,2	145,5	10,008	10,008	109	182,2	
64	45,0	116,2	90	17,1	11,5	10,041	13,6	10,007	4,1	10,371	125,6	10,095	23,3	143,6	10,272	11,5	10,050	1,9	145,5	11,2	145,5	10,008	10,008	109	182,2	
69	44,4	117,2	100	16,8	11,6	10,045	14,1	10,007	5,9	10,250	124,7	10,095	23,4	144,5	10,300	10,9	10,050	1,7	145,7	11,2	145,7	10,008	10,008	109	182,2	
70	45,1	117,8	100	16,7	16,0	10,036	19,1	10,007	7,8	10,107	127,2	10,095	23,4	147,3	10,224	11,7	10,046	1,9	145,7	11,2	145,7	10,008	10,008	109	182,2	
71	46,3	116,8	100	17,1	14,1	10,036	16,4	10,007	6,9	10,173	123,8	10,085	19,4	144,1	10,254	11,5	10,042	1,7	145,8	11,2	145,8	10,007	10,007	109	182,2	
72	34,6	118,2	100	16,5	14,2	10,052	16,8	10,008	6,4	10,281	124,3	10,077	20,8	143,9	10,330	11,6	10,047	3,0	145,3	11,2	145,3	10,008	10,008	109	182,2	
74	44,9	117,7	103	16,1	16,4	10,058	19,5	10,008	11,2	10,121	123,4	10,084	20,4	144,6	10,202	10,8	10,055	2,5	144,6	11,2	144,6	10,008	10,008	109	182,2	
75	46,4	117,7	110	15,2	15,9	10,038	17,5	10,009	11,3	10,150	123,5	10,078	20,0	145,0	10,304	10,7	10,041	1,5	145,6	11,2	145,6	10,009	10,009	109	182,2	
76	46,3	117,3	110	15,5	16,5	10,034	18,6	10,008	10,1	10,095	123,5	10,083	22,0	145,3	10,277	11,2	10,037	3,0	146,9	11,1	146,9	10,008	10,008	109	182,2	
79	45,1	116,3	75	16,6	16,6	10,037	18,1	10,008	10,3	10,186	123,6	10,011	20,6	144,2	10,293	11,5	10,041	1,6	146,2	11,2	146,2	10,008	10,008	109	182,2	
80	30,2	115,1	70	16,6	15,8	10,034	16,7	10,008	5,5	10,398	123,1	10,070	20,6	144,7	10,236	10,8	10,062	1,7	147,1	11,0	147,1	10,008	10,008	109	182,2	
81	46,5	114,5	63	15,7	16,1	10,030	18,3	10,007	7,8	10,240	125,5	10,081	23,2	145,3	10,174	11,7	10,030	2,2	147,3	11,5	147,3	10,008	10,008	109	182,2	
84	46,2	116,5	34	14,8	16,0	10,031	17,8	10,008	8,2	10,166	125,8	10,080	22,6	146,3	10,250	11,8	10,034	2,5	147,5	11,6	147,5	10,007	10,007	109	182,2	
85	42,9	115,2	38	14,5	16,5	10,030	19,1	10,008	9,0	10,181	126,3	10,088	22,4	146,8	10,244	12,1	10,032	2,6	147,7	11,2	147,7	10,008	10,008	109	182,2	
MEDIA	49,7	117,0	170	16,4	16,9	10,034	20,5	10,008	19,37	10,270	126,0	10,064	23,5	144,9	10,676	14,7	10,037	3,80	145,7	11,4	145,7	10,007	10,007	109	182,2	
D. P.	18,95	12,16	119	10,5	3,33	10,007	3,38	10,003	4,41	10,115	13,58	10,026	5,34	13,92	12,831	3,55	10,009	2,81	10,024	13,03	14,02	16,90	10,016	10,001	10,090	19,59

ID	ALIM. USINA		FLORAÇÃO		CLASSIFICAÇÃO		DESLAMAGEM		PENEIRAMENTO		RECUPERAÇÃO		PROD. USINA (TON)									
	ALIM. (t/h)	USINA (%)	FLORAÇÃO (%)	FLORAÇÃO (%)	CLASSIFICAÇÃO (%)	CLASSIFICAÇÃO (%)	DESLAMAGEM (%)	DESLAMAGEM (%)	PENEIRAMENTO (%)	PENEIRAMENTO (%)	RECUPERAÇÃO (%)	RECUPERAÇÃO (%)										
16	28,5	128,5	40	16,2	26,9	10,030	29,9	10,008	14,5	10,206	118,0	10,086	10,1	149,7	10,259	11,5	10,038	2,6	136,0	4,8	127,1	10,009

A flotação apresentou grande variação devido a problemas operacionais e de otimização de dosagem.

A deslamagem foi inicialmente concebida em laboratório e escala piloto para eliminar as partículas ultra-finas e impurezas contidas na fração menor que 0,044 mm e, assim, melhorar o desempenho da flotação com conseqüente redução na dosagem de coletor. Ensaios semi-industriais esporádicos mostraram ser possível a eliminação desta etapa, sem prejuízo para a flotação e para a qualidade final do produto. Tal fato foi melhor explorado culminando na definição do circuito 2, sem a deslamagem.

A classificação, cujo objetivo era eliminar a fração acima de 0,15 mm bem como a magnetita e parte da flogopita e apatita residuais, apresentou oscilações devido a variações de alimentação e entupimentos na entrada dos ciclones.

Com o objetivo de se otimizar o processo, em paralelo à produção na Usina 310, foram feitos diversos ensaios, descritos a seguir:

ENSAIOS SEMI-INDUSTRIAIS COM CÉLULAS PNEUMÁTICAS SERRANA

O objetivo foi comparar os resultados da flotação mecânica da usina com os da célula pneumática Serrana, utilizada na usina piloto.

A tabela 34 apresenta os resultados comparativos dos dois tipos de equipamentos.

O material de alimentação da célula pneumática foi o mesmo da mecânica, previamente condicionado com coletor na usina e desviado da cabeceira do banco rougher mecânico.

TABELA 34 - Resultados comparativos entre o circuito pneumático e mecânico de flotação testados no circuito 1.

DATA	CIRCUITO MECANICO					CIRCUITO PNEUMATICO				
	ALIM. (Kg/h)	TEOR ALIM. (k20)	TEOR CONC. (k20)	TEOR REJ. (k20)	RECUP MASSA (%)	ALIM. (kg/h)	PROD. (kg/h)	TEOR CONC. (k20)	TEOR REJ. (k20)	RECUP MASSA (%)
14/08	4.223	0.056	0.007	0.315	90.4	711	328	0.008	0.284	46.1
15/08	4.117	0.036	0.007	0.383	93.9	630	336	0.007	1.087	53.3
16/08	3.065	0.055	0.006	0.330	87.2	454	306	0.007	0.869	67.4
17/08	3.060	0.055	0.007	0.206	84.2	374	290	0.006	1.065	77.5
18/08	2.981	0.048	0.005	0.406	89.8	433	320	0.005	0.776	73.9
24/08	3.021	0.027	0.006	0.263	87.0	419	188	0.006	0.870	44.9
25/08	2.507	0.071	0.005	0.374	90.4	446	335	0.007	2.016	75.1
28/08	2.999	0.111	0.008	0.374	93.0	448	321	0.008	1.997	71.7
29/08	2.961	0.129	0.007	0.230	84.6	416	252	0.008	2.687	60.6
30/08	3.006	0.095	0.008	0.177	89.2	580	353	0.008	1.190	60.9

Em termos de qualidade do concentrado, os teores obtidos com a célula pneumática acompanharam os do circuito mecânico, porém, a recuperação em massa foi bastante prejudicada.

No período de ensaios, houve muitos problemas com a instrumentação de controle do nível da célula pneumática. Contudo, o problema crítico verificado foi o constante entupimento dos tubos porosos dos aeradores, projetados para a flotação de minérios mais grossos.

ENSAIO DE FILTRAGEM:

Paralelamente à operação da usina, foram feitos também ensaios para determinação da capacidade máxima de filtragem atingindo-se a condição ótima de 7 t/h de produto (base seca) a 30% de umidade. Os ensaios mostraram não ser possível obter valores de umidade inferiores a 28% no filtro horizontal a vácuo EIMCO-EXTRACTOR (equipamento anteriormente utilizado para a filtragem de apatita).

Foram ainda realizados ensaios em filtro prensa convencional e filtro prensa de membrana piloto da Netzsch, chegando-se a valores de umidade da ordem de 24 a 26%.

Os melhores resultados foram obtidos com o filtro semi-contínuo de alta pressão Larox, chegando-se a valores de 12 a 14% de umidade para o concentrado de fosfogesso.

ENSAIOS DE PENEIRAMENTO:

Com o objetivo de se aumentar a recuperação em massa do peneiramento, mantendo-se a qualidade do produto final, foram

feitos ensaios em peneira vibratória horizontal MAVI-UHDE (utilizada no beneficiamento de caulim) e em peneira vibratória inclinada URSO BRANCO (utilizada em recuperação de lama de perfuração de poços de petróleo). Os resultados obtidos foram inferiores aos obtidos com a peneira DSM.

Passou-se, então, à operação da peneira DSM com tela 65 mesh no circuito 2, sem prejuízo da qualidade do produto e possibilitando o aumento do rendimento desta etapa do processo.

4.3.2 - CIRCUITO 2

O fluxograma do circuito 2 está apresentado na figura 43 e difere do circuito 1 apenas pela eliminação da etapa de deslamagem e substituição das telas das peneiras de 150 para 65 mesh (0,105 para 0,208 mm).

Iniciou-se a operação deste circuito em meados de setembro de 1989, trabalhando-se em regime de dois turnos diários de 8 horas até outubro e três turnos de novembro de 1989 a começo de fevereiro de 1990.

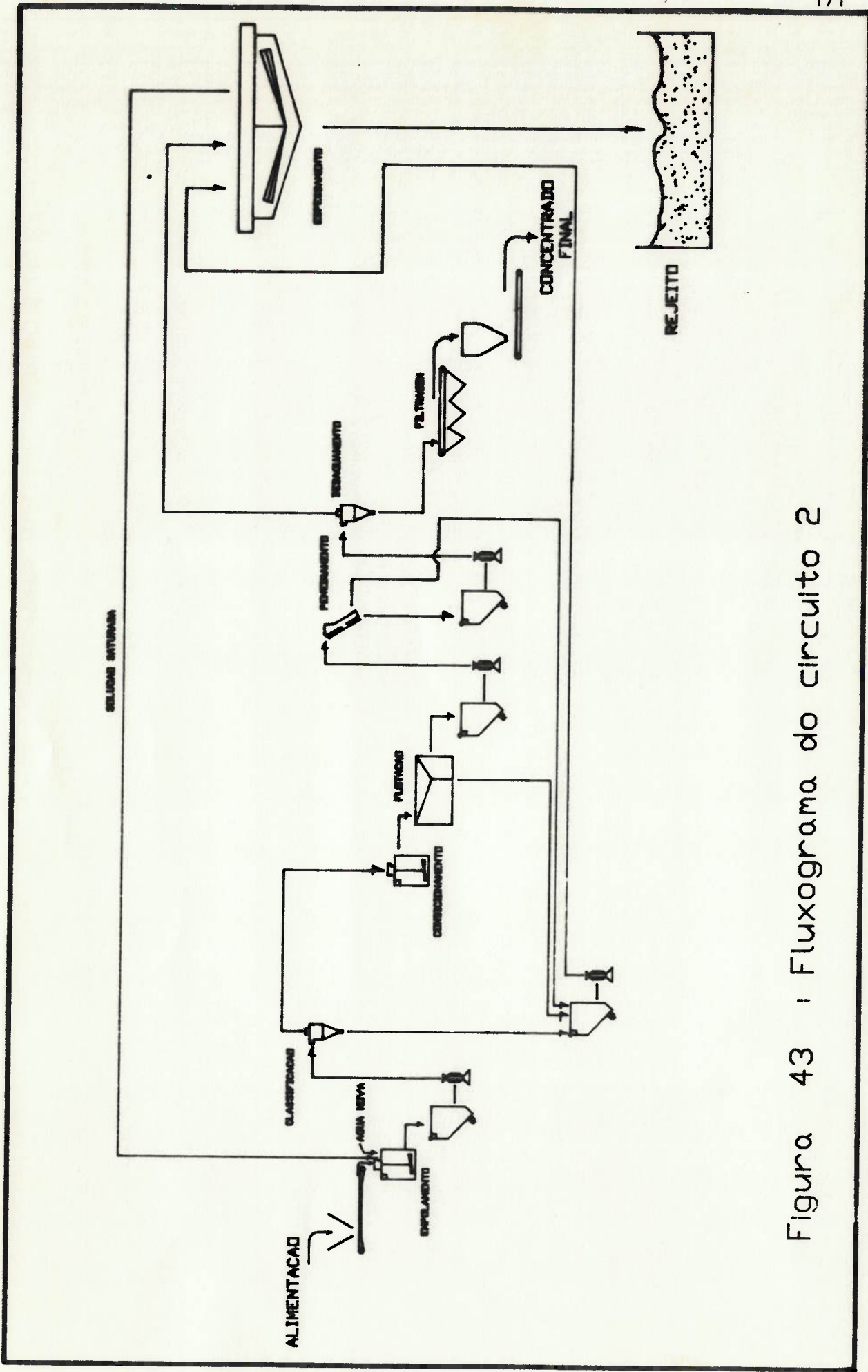


Figura 43 : Fluxograma do circuito 2

Para melhor avaliação das condições operacionais e resultados do circuito 2, foram separados os períodos de operação em 2 turnos (tabela 35) e 3 turnos (tabela 36).

AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS E TRABALHOS DE OTIMIZAÇÃO

Pode-se observar que os desvios-padrão dos resultados de recuperação no circuito 2 são menores, caracterizando uma operação mais estável.

Com a substituição das telas, houve um ganho de cerca de 15% em recuperação no peneiramento e, associado à eliminação da deslamagem, o rendimento em massa total do processo passou de 22% para 35 - 36%, mantendo-se a qualidade do produto.

ENSAIOS DE PENEIRAMENTO

Visando aumentar a eficiência do peneiramento, foram testadas alterações no sistema de vibração e no ângulo de inclinação das peneiras DSM, verificando-se significativa melhora com a inclinação da tela de 25°.

Nesta condição, verificou-se ainda a possibilidade de utilização de tela com abertura 35 mesh (0,417 mm) para eliminação de impurezas grosseiras geradas durante o processo e/ou não eliminadas nas operações unitárias anteriores.

TABELA 35 - Parametros de operacao e resultados obtidos com o circuito 2 durante o periodo de operacao em 2 turnos (Setembro e Outubro de 1989)

M	ALINH. USINA		F L O T A C A O		CL ASS I F I C A C A O		P E N E I R A M E N T O		R E C U P E R A C A O		HORAS:PROD.																	
	ALINH.	USINA	ALIMENTACAO	CONCENTRADO	REJEITO	ALIMENTACAO	UNDER	ALINH.	PASSANTE	RETIIDO		FINAL	EM	MASSA (%)	TRAB.	USINA												
IS	TA	(t/h)	PH	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20	ISOL	TK20			
16	44.0	15.5	40	15.2	116.2	0.035	18.5	0.009	9.1	10.142	26.0	0.052	22.0	47.1	0.227	12.5	8.6	0.007	24.0	0.008	0.007	0.334	171.1	86.3	51.4	31.5	14.4	5.8
18	45.3	16.8	40	15.3	117.5	0.062	18.4	0.008	15.8	10.235	26.0		22.4	48.0					25.0	0.008	0.007	0.212	174.0	85.1	35.1	16.9	15.0	12.8
20	38.0	16.7	50	14.8	116.6	0.089	18.4	0.008	15.3	10.313									23.7	0.011	0.008	0.171		74.8	34.2	25.8	15.0	13.9
21	36.4	16.8	37	14.1	115.2	0.039	16.7	0.008	8.7	10.561	21.7								12.4	0.006	0.007	0.276		66.0	54.2	35.1	15.0	10.5
22	43.4	17.0	26	14.6	116.4	0.040	17.6	0.007	11.9	10.433	23.7	0.102	20.3	47.4	0.226	11.8	6.2	0.009	21.5	0.007	0.009	0.282	173.6	73.0	50.1	26.9	15.0	6.7
23	44.2	15.7	20	14.6	117.8	0.028	19.1	0.008	12.5	10.216	23.9	0.077	21.3	49.0	0.205	15.3	9.3	0.008	21.3	0.008	0.007	0.296	175.0	74.5	50.6	28.3	15.0	6.5
25	43.3	17.2	20	14.9	117.0	0.025	18.0	0.007	74.5	10.310	23.4	0.057	17.7	48.5	0.142	16.0	11.5	0.008	130.0	0.008	0.007	0.606	168.0	73.1	53.7	26.9	15.0	11.1
26	44.1	16.7	20	15.0	116.2	0.026	17.9	0.008	10.5	10.202	26.7	0.065	17.4	49.0	0.155	15.1	9.5	0.008	126.4	0.006	0.007	0.223	171.0	74.9	61.3	32.2	15.0	10.0
27	27.5	16.1	20	13.4	117.5	0.029	19.4	0.009	10.5	10.227	25.8	0.070	17.6	47.8	0.204	15.8	9.7	0.008	124.8	0.008	0.008	0.220	175.1	73.6	55.6	30.7	9.3	12.9
28	45.3	16.6	20	14.3	118.9	0.030	20.2	0.007	12.2	10.244	26.4	0.050	20.0	47.8	0.156	17.7	10.4	0.009	25.8	0.008	0.006	0.229	169.0	84.3	69.0	40.1	15.0	10.2
29	46.0	15.4	20	14.5	119.9	0.029	19.5	0.008	12.6	10.252	25.9	0.059	21.5	47.5	0.181	19.1	11.9	0.008	27.5	0.006	0.007	0.296	173.6	79.1	59.8	34.4	15.0	12.2
30	44.0	15.1	20	15.6	117.7	0.027	19.5	0.007	11.3	10.347	25.1	0.086	20.4	47.8	0.226	18.3	11.9	0.008	27.5	0.006	0.007	0.230	173.6	81.5	64.9	38.9	15.0	6.6
3	29.6	16.6	20	15.4	116.8	0.024	18.7	0.009	10.5	10.608	25.1	0.043	21.5	48.5	0.009	15.9	17.8	0.007	29.3	0.008	0.008	0.118	171.8	83.6	68.3	41.0	10.0	10.7
4	43.8	17.7	28	15.3	117.5	0.037	19.6	0.006	11.5	10.571	25.8	0.061	21.9	46.8	0.202	14.5	10.4	0.009	27.6	0.007	0.007	0.337	173.6	84.8	67.1	41.5	15.0	22.4
5	44.3	16.1	30	15.6	116.9	0.047	18.9	0.008	7.1	10.675									28.9	0.007	0.007	0.554		87.9	67.7	40.0	15.0	21.0
6	43.7	16.0	30	16.2	117.9	0.046	19.2	0.007	11.4	10.990									28.7	0.008	0.007	0.250		79.5	57.3	45.5	15.0	11.3
7	44.7	16.1	30	16.1	116.2	0.048	17.5	0.008	10.8	10.740									25.7	0.008	0.007	0.396		84.7	64.4	41.8	15.0	13.8
10	44.4	17.0	30	16.5	120.0	0.055	21.6	0.009	11.7	10.628									29.0	0.010	0.009	0.060		78.5	71.4	31.9	15.0	10.8
13	43.7	17.4	30	15.7	117.2	0.023	18.4	0.006	10.5	10.214	25.1	0.041	20.6	46.9	0.115	16.4	9.7	0.008	28.7	0.009	0.007	0.009	170.1	90.0	43.5	28.4	15.0	9.1
14	44.8	16.4	30	15.6	117.5	0.023	19.1	0.007	10.4	10.260	24.9	0.036	20.8	46.5	0.210	17.1	10.4	0.006	19.4	0.006	0.006	0.100	177.7	84.0	52.3	34.1	15.0	9.7
16	44.3	17.3	30	15.7	117.3	0.003	18.6	0.007	11.1	10.266	24.7	0.071	21.0	47.8	0.193	18.2	10.9	0.007	29.8	0.006	0.006	0.073	174.5	83.4	51.0	31.6	15.0	15.5
17	36.3	16.6	25	16.0	117.6	0.028	18.8	0.006	10.9	10.150	24.9	0.052	22.1	46.9	0.171	16.6	11.4	0.006	29.5	0.005	0.006	0.069	173.0	83.1	58.0	35.1	12.0	17.2
18	45.0	17.5	20	15.6	117.6	0.030	18.8	0.008	13.1	10.206	24.8	0.056	21.5	47.3	0.191	16.3	11.8	0.006	29.9	0.007	0.006	0.087	171.7	83.8	61.0	36.8	15.0	19.4
19	44.9	17.0	20	15.8	117.5	0.030	18.3	0.007	11.3	10.095	24.5	0.066	21.0	48.1	0.190	15.9	10.3	0.007	27.6	0.007	0.007	0.325	173.5	86.4	57.4	36.4	15.0	13.6
20	43.1	16.9	20	15.5	116.9	0.026	18.7	0.007	11.8	12.740	24.2	0.055	20.8	46.8	0.179	12.0	8.2	0.008	22.3	0.008	0.007	0.129	168.1	84.6	62.6	36.1	15.0	21.9
21	44.1	17.3	20	15.6	117.1	0.026	18.8	0.008	9.9	10.298	24.4	0.052	21.2	45.8	0.180	17.7	10.8	0.013	29.7	0.010	0.007	0.058	167.5	88.5	69.9	41.7	15.0	16.3
23	43.7	17.5	24	15.2	117.2	0.029	18.1	0.010	10.5	10.250	25.0	0.080	21.0	47.0	0.200	16.6	10.5	0.010	28.2	0.008	0.008	0.082	172.9	89.5	63.8	41.5	15.0	12.8
24	43.3	16.7	30	15.5	115.7	0.029	17.2	0.008	10.6	10.300	22.1	0.065	19.7	48.9	0.185	15.1	10.0	0.009	27.6	0.008	0.008	0.154	171.3	85.7	63.4	38.7	15.0	22.2
25	42.8	16.9	30	15.5	115.5	0.026	14.0	0.006	12.3	10.241	21.8	0.044	14.9	47.3	0.164	11.7	9.8	0.009	27.2	0.009	0.008	0.121	170.1	85.0	75.0	42.5	15.0	14.5
26	43.0	16.7	22	15.5	116.5	0.026	17.3	0.008	11.5	10.231	23.4	0.044	20.0	48.4	0.140	14.8	11.4	0.008	27.8	0.009	0.008	0.058	172.5	88.3	65.1	41.6	15.0	23.3
27	43.8	17.2	20	15.5	116.3	0.025	17.6	0.008	11.2	10.237	24.8	0.051	21.8	47.9	0.128	15.8	10.2	0.010	28.3	0.008	0.007	0.620	171.9	91.0	58.0	37.9	15.0	15.6
28	43.4	16.9	20	15.9	117.5	0.076	19.1	0.008	11.5	11.160									28.5	0.010	0.007	0.094		78.0	42.8	33.4	14.6	7.1
30	37.7	16.6	20	15.9	116.8	0.097	18.5	0.008	12.1	10.799									26.5	0.010	0.007	0.148		83.7	60.4	50.6	15.0	24.8
31	35.9	16.2	20	16.1	117.5	0.103	18.8	0.007	11.6	11.800									25.8	0.009	0.006	0.220		84.8	63.9	49.5	15.0	14.2
MEDIA	42.1	16.7	25	15.3	117.1	0.039	18.49	0.007	13.18	10.498	24.6	0.059	20.4	47.5	0.177	15.6	10.0	0.008	26.6	0.007	0.024	0.218	172.2	81.6	58.3	36.0	14.5	13.71
D.P.	4.3	0.6	7.3	0.6	11.01	0.022	11.97	0.000	10.78	10.519	11.30	0.015	1.73	0.90	0.047	1.96	1.88	0.001	2.71	0.001	0.101	0.151	2.4	6.41	9.56	6.92	1.33	5.165

4.3.3 - CIRCUITO 3

O circuito 3 entrou em operação em março de 1990, porém, serão analisados aqui os dados e resultados do período de abril de 1990 a abril de 1991. Trata-se da configuração atual do processo de beneficiamento do fosfogesso.

O circuito foi dimensionado para uma capacidade de alimentação de 13,5 t/h (base seca), porém, no período analisado operou com alimentação média de 5,3 t/h para atender as primeiras fábricas de papel dispostas a utilizar o produto industrialmente.

As principais mudanças contemplaram a adequação do sistema de alimentação para a nova capacidade através do aumento do tanque empolpador, mudança dos ciclones de classificação de 4" (10 cm) para 10" (25 cm) (2 ciclones, operando apenas um, com alimentação de 5,3 t/h), adequação de bombas e tubulações, mudança das telas de peneiramento de 65 para 35 mesh (0,208 mm para 0,417), mudança de vibradores e ângulo das peneiras, aumento na bateria de ciclones desaguadores e adequação do sistema de deposição de rejeitos com recirculação da solução saturada para o processo.

A figura 44 apresenta o fluxograma do circuito 3 e nas tabelas 37 e 38 podem ser vistos os parâmetros e resultados do processo no período analisado.

No anexo C, são apresentadas fotografias com detalhes das etapas do processo no circuito 3.

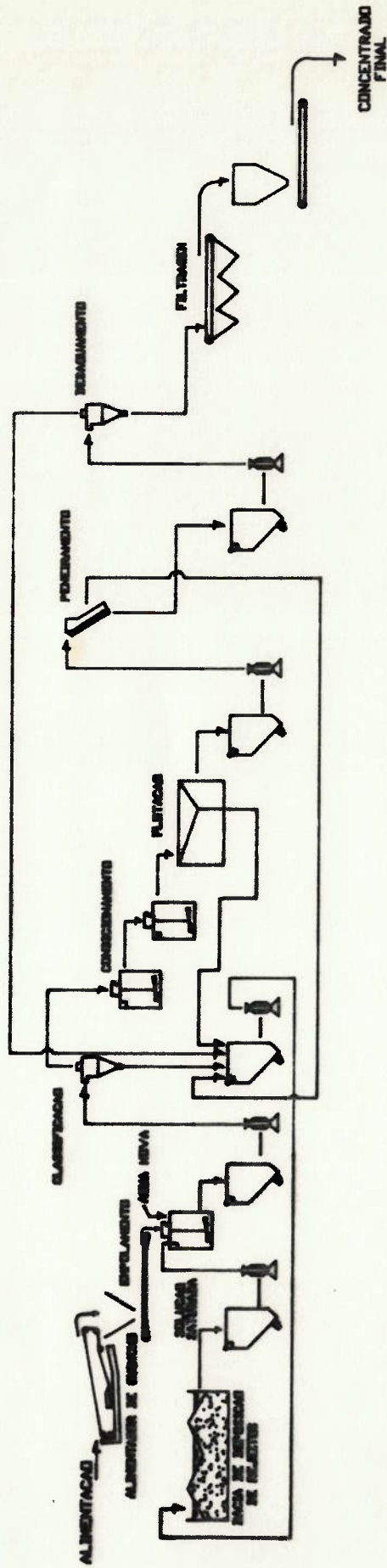


Figura 44 : Fluxograma do circuito 3

TABELA 38 - Parametros de operacao e resultados obtidos com o circuito 3 no periodo de julho de 1990 a abril de 1991.

ID	CLASSIFICACAO				F L O T A C A O						RECUPERACAO				RECUPERACOES RECALCULADAS													
	ALIM. USINA	UMID. (%)	ZSOL (%)	ALIM. OVER	PH	ALIM. CONC.	REJ. CONC.	ALIM. REJ.	REJ. CONC.	ALIM. REJ.	REJ. CONC.	REJ. CONC.	REJ. CONC.	REJ. CONC.	REJ. CONC.	REJ. CONC.	REJ. CONC.	REJ. CONC.	REJ. CONC.	REJ. CONC.								
3	119.8	18.7	20.5	0.091	15.8	37.0	80	6.1	15.1	17.0	8.9	0.037	0.008	0.850	17.0	15.6	89.2	88.5	94.2	74.4	10.007	23.8	84.2	70.3	96.6	86.2	60.0	
4	129.4	18.7	20.8	0.009	17.2	35.3	61	6.0	15.4	16.6	9.3	0.031	0.009	1.411	16.1	16.1	90.2	90.0	93.8	76.1	10.008	23.8	84.1	65.0	98.4	90.1	66.2	
12	111.2	18.3	20.2	0.085	16.2	32.7	58	6.2	12.8	15.1	7.7	0.034	0.008	1.337	14.6	13.2	88.5	86.7	95.8	73.5	10.007	23.8	89.0	80.0	98.0	81.3	60.8	
13	114.0	18.7	20.4	0.096	15.0	33.2	60	6.2	13.9	15.3	8.4	0.033	0.008	0.823	15.4	13.4	90.9	85.2	97.4	75.4	10.008	23.8	75.9	66.6	96.9	87.7	51.7	
7	14	72.1	18.0	20.0	0.104	15.1	31.0	60	6.2	11.2	13.0	7.9	0.034	0.009	0.774	14.7	13.2	90.4	83.9	97.2	73.7	10.007	14.8	54.6	75.7	97.4	75.1	52.2
17	115.6	18.5	20.3	0.103	15.3	34.4	60	6.2	14.6	16.1	8.6	0.035	0.009	1.538	15.7	15.2	90.1	85.2	97.4	74.8	10.007	23.8	83.1	71.9	98.3	88.2	55.6	
18	113.7	18.6	20.6	0.090	13.1	32.6	60	6.2	12.1	13.8	7.8	0.032	0.009	1.782	13.8	12.8	90.3	85.3	97.5	75.1	10.007	23.7	81.0	71.2	98.7	81.7	39.1	
19	113.3	19.2	19.9	0.095	13.0	32.0	60	6.2	12.6	14.6	8.0	0.036	0.008	1.468	14.4	13.6	90.8	85.0	97.5	75.2	10.007	23.7	80.2	70.8	98.1	80.8	41.6	
20	115.4	19.8	20.1	0.084	12.8	34.7	60	6.2	12.7	13.8	7.7	0.036	0.008	1.043	13.5	13.1	90.3	82.8	97.1	72.6	10.007	23.8	81.8	70.9	97.3	89.1	42.5	
24	78.7	19.9	18.2	0.080	10.9	29.2	40	6.2	11.2	12.1	6.3	0.032	0.008	1.503	11.6	10.1	86.1	83.6	94.7	68.2	10.007	23.8	50.9	64.7	98.4	91.3	36.0	
1	64.3	18.6	17.8	0.097	11.0	31.2	50	6.0	10.5	11.8	7.2	0.041	0.009	1.976	11.5	11.1	87.0	86.7	96.5	71.9	10.007	18.7	38.7	60.1	98.4	80.6	41.0	
3	89.0	17.8	18.9	0.075	11.2	30.4	50	6.3	10.7	11.6	7.3	0.032	0.007	1.273	11.4	10.5	87.4	85.4	96.5	72.0	10.007	21.7	50.4	56.6	98.0	85.7	35.5	
4	103.2	17.6	18.6	0.063	11.7	31.5	50	6.1	11.4	12.3	7.6	0.032	0.008	0.890	11.9	11.2	87.2	85.2	95.3	70.8	10.005	22.8	65.6	63.6	97.3	87.2	41.0	
7	98.9	18.4	18.8	0.091	11.3	31.1	60	6.1	10.7	12.0	6.6	0.029	0.008	1.307	12.0	11.9	87.9	85.8	96.4	72.5	10.008	22.8	50.2	50.8	98.4	85.2	37.3	
8	112.0	17.9	18.9	0.102	11.6	30.4	60	6.1	10.8	11.9	7.0	0.031	0.010	1.188	11.7	11.1	87.6	84.5	96.4	71.0	10.007	23.8	72.7	64.9	98.2	85.4	37.5	
9	109.8	18.4	18.7	0.082	10.9	31.1	60	6.1	10.5	11.7	7.3	0.032	0.008	0.742	11.4	10.7	87.2	84.4	96.4	70.9	10.006	23.8	66.9	60.9	96.7	81.0	35.8	
10	109.7	18.5	19.3	0.070	10.8	32.3	60	6.2	10.7	11.5	7.3	0.029	0.008	1.613	11.6	11.0	86.3	84.1	96.5	70.0	10.006	23.8	66.9	61.0	98.7	87.0	33.8	
11	96.2	18.0	19.5	0.081	11.5	33.5	60	6.2	11.3	11.9	7.2	0.029	0.008	0.751	11.5	11.3	85.0	83.5	96.3	68.8	10.007	23.8	49.8	51.8	97.2	91.9	37.5	
15	129.9	18.5	19.3	0.077	12.0	33.5	70	5.9	12.2	12.9	6.9	0.033	0.008	0.411	12.4	10.7	85.1	84.4	96.2	69.1	10.007	23.8	70.7	54.4	93.8	93.4	41.1	
16	133.9	19.4	19.3	0.088	12.4	32.9	70	6.0	12.4	13.3	7.2	0.039	0.009	1.326	13.2	12.4	84.9	83.6	96.3	68.1	10.008	23.8	104.2	77.9	97.7	91.4	42.6	
17	135.4	19.2	19.5	0.092	12.0	33.3	70	6.0	12.7	13.6	7.2	0.039	0.010	1.364	13.6	12.5	84.9	83.7	96.3	68.3	10.008	23.8	81.2	60.0	97.9	92.0	39.9	
18	126.9	18.3	18.8	0.089	11.5	32.2	78	6.0	12.4	13.2	6.7	0.038	0.011	1.304	13.2	11.6	85.1	83.2	96.6	68.6	10.008	23.8	90.8	71.6	97.9	93.3	39.6	
21	121.4	18.1	19.0	0.096	12.2	32.3	69	6.1	12.0	13.6	6.8	0.039	0.010	1.169	13.9	12.7	85.3	84.1	97.1	69.7	10.007	23.8	80.5	66.3	97.5	86.7	42.5	
22	97.0	18.7	19.1	0.104	11.7	32.6	60	6.1	12.5	13.5	6.8	0.046	0.011	1.289	13.5	12.6	85.0	84.4	96.7	69.4	10.009	23.8	80.5	82.9	98.5	91.9	39.6	
23	83.4	18.9	18.7	0.103	11.8	31.8	70	6.3	12.3	12.9	7.1	0.046	0.008	1.157	13.6	12.4	86.0	84.9	96.7	70.2	10.008	23.8	68.6	82.3	96.7	94.0	41.3	
30	85.1	17.7	18.9	0.092	11.4	33.3	88	6.3	12.1	12.8	6.9	0.039	0.014	1.215	12.5	12.1	85.6	84.4	96.4	70.1	10.011	23.8	65.0	76.4	97.9	93.2	39.7	
31	84.0	17.9	19.5	0.108	11.2	33.5	90	6.4	12.2	12.6	7.2	0.035	0.010	1.215	12.3	11.5	85.3	85.6	96.4	70.2	10.009	23.8	63.5	75.6	97.9	95.6	36.1	
11	82.6	17.7	20.4	0.091	11.7	31.3	60	6.3	12.2	13.0	7.1	0.034	0.010	0.532	12.5	11.7	86.5	85.0	96.5	71.0		23.7	58.6	71.0	95.4	92.1	31.9	
12	135.1	17.5	20.0	0.091	11.9	31.2	60	6.4	12.7	13.7	7.1	0.029	0.010	0.660	13.3	12.1	86.1	84.2	96.8	70.2	10.007	22.0	81.9	60.6	97.1	91.5	34.5	
18	78.8	16.7	20.2	0.121	12.4	32.2	40	5.6	11.4	12.3	7.2	0.034	0.008	0.480	11.8	10.6	83.9	85.7	96.0	68.8	10.001	21.8	54.2	68.8	94.5	88.9	37.2	
19	85.8	16.9	19.6	0.127	11.6	32.2	48	5.5	11.5	13.0	7.3	0.048	0.010	1.612	12.5	11.0	84.6	86.2	95.9	69.9		23.8	59.8	69.7	97.6	83.3	36.2	
9	20	96.4	17.4	20.2	0.084	11.4	31.4	63	5.7	11.1	12.4	7.1	0.031	0.007	0.812	11.7	10.7	85.5	86.7	97.0	71.9		23.8	68.7	71.2	97.3	84.3	31.6
21	78.9	17.1	19.6	0.129	11.4	30.5	60	5.7	11.2	12.3	6.8	0.027	0.008	1.435	11.9	10.7	85.5	86.1	96.9	71.3		22.0	51.5	65.3	98.7	87.9	33.2	
25	84.9	18.1	19.7	0.087	11.6	31.6	40	5.7	11.4	12.2	7.1	0.030	0.008	1.253	12.1	11.4	84.6	87.1	96.3	70.9		23.8	58.5	68.9	98.2	90.2	35.0	
26	85.8	17.9	19.4	0.099	11.6	31.9	33	5.6	10.8	11.6	6.9	0.032	0.010	0.738	11.8	11.1	85.5	86.8	96.3	71.5		23.8	57.4	66.8	97.0	89.1	36.8	
9	9	84.4	17.9	19.2	0.074	10.8	31.0	49	6.0	11.2	12.1	6.5	0.033	0.009	0.890	11.7	10.4	84.9	87.2	96.7	71.2		23.8	44.7	53.0	97.3	90.7	32.9
10	92.7	17.5	19.3	0.066	10.5	31.0	42	6.1	11.1	12.3	6.9	0.030	0.010	1.357	12.1	10.4	84.2	85.4	95.8	68.9		23.8	55.8	60.1	98.5	86.2	31.1	
11	111.7	17.2	19.4	0.071	12.0	34.3	56	6.1	13.0	13.8	7.5	0.040	0.010	0.843	13.6	10.8	85.6	85.5	96.5	70.6		23.8	68.7	61.5	96.4	92.7	41.3	
12	84.7	16.9	19.5	0.075	12.6	32.7	54	6.0	12.6	13.7	7.2	0.035	0.010	1.625	13.6	10.6	84.8	84.9	96.1	69.1		20.7	53.6	63.3	98.5	90.3	42.4	
13	101.7	17.3	19.7	0.108	12.0	31.9	59	6.0	11.3	12.0	7.3	0.045	0.012	1.844	12.1	10.6	85.1	84.6	95.8	69.3		21.8	60.3	59.2	98.8	90.4	37.3	
16	110.2	18.5	23.2	0.094	13.7	33.3	70	6.2	13.9	14.7	8.1	0.045	0.009	0.807	13.3	11.4	84.7	85.5	95.7	69.0		23.8	78.3	71.0	95.5	92.9	30.4	
17	115.7	19.5	20.1	0.082	14.1	33.4	70	6.2	13.4	14.2	8.0	0.039	0.010	0.975	13.7	11.4	84.6	83.5	96.0	67.9		23.8	79.5	68.7	97.0	92.3	48.3	
18	113.1	19.0	19.1	0.098	13.1	32.2	70	6.1	12.1	13.1	7.6	0.041	0.009	0.719	13.2	11.4	85.9	85.3	96.6	70.8		23.8	72.7	64.3	95.5	88.6	47.0	
19	117.5	18.7	19.7	0.087	13.7	31.8	70	6.2	13.3	14.1	8.2	0.037	0.010	1.089	13.4	12.2	85.6	83.7	96.5	69.1		23.8	73.4	62.5	97.5	91.6	46.5	
23	107.4	17.0	19.7	0.067	13.4	31.4	93	6.1	13.1	13.7	7.4	0.033	0.008	0.256	13.3	11.5	86.1	83.7	96.2	69.2		23.8	69.7	64.9	89.9	94.6	44.2	
24	112.5	17.4	19.9	0.089	13.5	30.9	60	5.9	13.4	14.2	7.3	0.037	0.010	1.797	13.7	11.2	86.1	84.0	96.2	69.3		23.8	71.8	63.8	97.5	93.7	42.9	
25	119.9	18.1	19.8	0.091	13.5	31.6	60	5.9	13.8	14.6	7.5	0.037	0.012	1.797	13.8	11.3	85.1	83.3	95.5	67.7	</							

TABELA 38 - Parametros de operacao e resultados obtidos com o circuito 3 no periodo de julho de 1990 a abril de 1991. (continuacao)

M	D	ALIM. USINA			CLASSIFICACAO			FLOTACAO			RECUPERACAO EM MASSA			RECUPERACAOES RECALCULADAS													
		MASSA (t/h)	UMID. (%)	Z SOLIDS (%)	ALIM (%)	Z SOLIDS (%)	ALIM (%)	PH	ALIM (%)	Z SOLIDS (%)	CONC (%)	REJ (%)	REJ (%)	CONC (%)	REJ (%)	REJ (%)	TRAB (TON)	PROD (%)	FLUTACAO	CLAS.							
1	1	94,4	17,2	19,5	0,073	12,0	30,7	49	6,1	12,1	13,2	7,5	0,028	0,009	0,220	12,7	11,3	84,7	84,0	96,6	68,6	21,7	68,3	72,4	91,0	88,0	36,9
6	6	88,9	18,3	18,9	0,077	10,8	30,9	50	6,1	10,7	11,8	7,8	0,036	0,010	0,270	11,6	10,7	83,9	85,3	96,1	68,5	23,5	60,0	67,5	90,0	80,0	34,1
7	7	89,4	17,5	18,5	0,092	10,6	30,7	50	6,0	10,5	11,6	8,2	0,038	0,010	0,635	11,1	10,7	84,1	85,1	96,5	68,7	23,7	61,8	69,1	95,5	74,7	34,8
9	9	107,5	17,6	19,2	0,092	11,3	31,2	50	6,1	10,9	12,0	8,0	0,035	0,011	0,365	11,6	10,8	85,1	85,5	96,6	69,8	23,8	64,4	59,9	93,2	79,8	35,5
10	10	117,8	17,4	19,3	0,073	11,4	31,3	70	6,2	11,6	12,6	7,8	0,030	0,009	0,269	12,4	10,8	85,9	84,3	96,2	69,7	22,8	76,5	64,9	91,9	86,0	35,6
13	13	122,6	16,6	19,0	0,081	11,8	31,4	90	5,9	11,6	12,1	8,1	0,034	0,010	0,500	11,7	10,6	85,0	83,7	96,3	68,2	23,8	70,7	57,7	95,1	91,3	39,3
14	14	120,9	17,3	18,6	0,083	12,0	31,9	90	6,0	11,9	13,0	8,1	0,030	0,009	0,673	12,6	11,2	84,8	85,3	96,5	69,6	23,8	70,4	58,2	96,8	84,7	43,1
17	17	98,6	17,0	18,9	0,063	12,5	31,8	80	5,9	12,2	13,2	8,2	0,029	0,010	0,723	12,6	11,5	83,9	84,2	96,4	67,9	22,8	64,6	65,5	97,3	86,6	44,2
11	20	94,7	16,7	19,9	0,078	10,8	30,8	70	6,0	10,7	11,6	7,9	0,031	0,009	0,896	11,3	10,3	83,7	84,0	95,9	67,4	22,8	53,8	56,8	97,5	82,0	29,6
22	22	118,8	16,5	20,0	0,080	12,5	32,0	70	6,0	12,2	13,4	7,9	0,032	0,010	0,819	13,1	12,0	84,5	82,7	95,2	66,5	23,8	67,2	56,6	97,3	85,9	38,5
23	23	128,3	16,4	19,7	0,064	13,2	32,4	70	6,1	12,7	13,7	8,1	0,034	0,008	0,441	13,4	11,5	84,9	81,6	95,3	66,1	23,8	73,4	57,2	94,0	88,6	44,3
24	24	114,2	16,7	19,5	0,054	13,0	32,1	70	6,0	12,4	13,5	8,3	0,034	0,009	0,624	13,2	11,1	84,5	81,7	95,7	66,1	22,8	59,1	51,8	95,9	85,8	44,0
27	27	126,7	16,4	19,6	0,095	12,4	31,7	78	6,1	12,4	13,8	8,0	0,036	0,010	0,630	13,2	11,3	84,9	83,0	96,1	67,4	23,8	85,5	67,5	95,8	84,4	39,7
28	28	134,0	16,8	20,2	0,069	11,5	32,9	80	6,2	13,9	14,7	8,5	0,026	0,008	0,534	14,2	11,6	84,5	81,8	95,2	65,6	23,8	90,2	67,3	96,6	92,1	33,8
29	29	139,7	16,8	20,0	0,056	12,0	33,6	78	6,1	13,3	14,4	8,6	0,023	0,007	0,640	14,4	11,7	85,8	81,3	95,1	66,1	23,8	82,9	59,3	97,5	87,7	37,8
4	4	104,9	17,0	19,5	0,060	11,6	31,0	60	6,2	12,4	13,2	8,3	0,029	0,011	1,063	13,1	11,6	84,3	82,5	95,1	65,3	23,8	67,7	64,5	98,3	89,1	35,3
11	11	108,5	17,1	19,5	0,063	10,8	32,5	80	6,6	12,1	13,0	7,9	0,032	0,009	0,160	12,4	11,6	84,3	82,5	95,3	66,2	20,8	71,6	66,0	84,8	88,5	33,2
12	12	124,0	16,7	20,0	0,075	11,9	32,5	80	6,5	12,6	13,2	8,0	0,035	0,010	0,446	12,5	12,1	83,5	82,4	94,8	65,2	23,8	67,3	54,3	94,3	92,7	36,1
13	13	117,3	16,8	20,5	0,082	11,9	32,1	85	6,3	12,4	13,1	8,0	0,037	0,009	0,301	12,7	12,1	84,1	81,9	95,0	64,7	19,5	66,8	57,0	90,4	91,1	33,3
14	14	150,5	17,2	19,9	0,065	11,7	31,4	80	6,2	12,4	12,9	8,2	0,037	0,008	0,277	12,6	12,1	84,2	81,8	95,0	65,3	23,8	79,8	53,0	89,2	93,0	34,3
15	15	145,1	16,7	20,4	0,066	11,5	32,1	82	6,4	12,3	12,9	8,1	0,028	0,008	0,389	13,0	12,2	84,7	82,2	94,5	65,6	23,8	80,7	55,6	94,8	91,8	32,0
18	18	144,4	17,0	22,0		12,7	33,0	82	6,3	13,5	13,9	9,1			13,3	12,9	85,5	82,4	92,4	64,2	21,1	64,7	44,8		94,4	31,3	
19	19	121,9	16,8	20,3		12,0	32,2	80	6,3	13,1	13,8	9,3			13,3	12,7	84,8	81,8	93,1	64,2	22,8	66,2	54,3		89,0	34,8	
22	22	142,4	16,9	20,8		12,2	32,0	80	6,5	13,6	14,3	9,1			13,8	13,1	84,0	82,6	92,7	63,8	24,0	83,0	58,3		91,0	33,2	
23	23	124,1	16,8	20,0		12,0	31,8	80	6,5	13,5	14,4	9,2			13,6	12,8	83,8	83,7	94,1	65,9	22,2	75,3	60,7		88,2	35,8	
24	24	124,0	17,1	19,8		11,9	30,5	80	6,4	12,8	13,4	8,8			12,8	11,9	85,6	83,0	95,4	67,8	24,0	75,4	60,8		91,0	34,6	
25	25	121,8	17,6	19,3		11,8	31,0	93	6,5	12,1	12,6	8,3			12,2	11,5	85,4	84,0	95,5	67,8	24,0	70,4	57,8		92,0	37,3	
26	26	117,2	17,5	18,9		11,7	30,3	100	6,6	11,9	12,3	7,9			11,6	11,2	85,1	83,7	95,7	68,0	24,0	69,2	59,1		94,0	37,9	
29	29	156,3	17,7	19,9		11,5	31,5	110	6,5	12,2	12,8	8,8			12,6	12,0	85,1	82,6	95,0	66,8	23,5	88,8	56,8		89,2	33,4	
30	30	111,7	17,8	20,2		11,5	31,4	110	6,5	12,3	13,1	8,5			12,8	12,1	83,9	81,7	95,4	65,4	21,8	70,7	63,3		88,0	32,0	
31	31	124,2	17,5	19,7		12,1	31,9	110	6,6	12,8	13,3	8,9			12,9	12,3	84,1	82,5	95,9	66,5	23,8	70,7	56,9		92,1	37,8	
1	1	122,1	17,8	19,5	0,063	11,9	31,9	96	6,4	12,5	12,9	8,2	0,020	0,009	0,318	12,3	11,9	84,4	83,2	95,1	66,8	23,8	77,7	63,6	96,4	94,4	37,8
2	2	132,1	17,5	19,4	0,082	12,0	32,3	80	6,4	12,6	13,5	8,8	0,036	0,010		13,1	12,6	84,0	83,6	95,4	67,0	23,8	72,1	54,6		86,6	39,3
4	4	94,5	17,8	20,1		11,0	30,9	100	6,5	11,9	12,7	8,7			12,6	11,8	84,5	82,1	94,8	65,8	15,8	53,5	56,6		85,4	29,7	
5	5	127,6	17,0	20,5	0,175	11,6	31,3	100	6,3	12,4	13,0	8,7	0,022	0,009	0,343	12,4	11,9	84,0	82,4	95,2	65,9	23,8	80,5	63,1	96,1	90,2	31,0
6	6	119,1	16,8	20,7	0,081	11,8	32,2	95	6,6	12,2	13,0	8,4	0,027	0,009	0,606	12,7	12,1	83,6	82,4	95,8	65,7	22,2	73,1	61,4	97,0	88,0	32,1
7	7	126,1	17,0	20,3	0,116	12,1	31,1	60	6,6	12,7	13,2	8,9	0,035	0,011	0,126	12,8	12,4	84,5	83,3	95,6	67,1	23,8	73,0	57,9	79,1	91,9	33,9
8	8	124,0	17,5	20,6	0,073	12,2	31,7	83	6,5	13,1	13,5	8,7	0,034	0,010		13,1	12,1	84,7	83,9	95,1	67,3	20,5	81,5	65,7		94,5	33,7
9	9	145,3	17,4	21,1		12,5	32,2	80	6,6	12,7	13,2	8,7			12,9	12,7	84,0	81,4	94,6	64,7	18,3	56,0	38,5		92,4	33,4	
13	13	96,7	16,6	20,4		12,6	31,2	60	6,5	12,9	13,5	8,9			12,8	12,5	83,3	81,3	95,1	64,6	15,3	48,0	49,6		91,0	35,9	
14	14	138,0	16,8	19,9		12,6	31,7	60	6,5	13,1	13,6	8,7			12,6	12,5	83,6	81,4	95,3	64,1	23,8	67,7	49,1		93,2	39,1	
15	15	181,8	16,5	20,8		12,7	33,2	73	6,5	13,4	13,8	8,9			12,8	12,5	84,1	82,7	95,0	65,4	23,8	72,0	39,6		94,6	36,9	
16	16	128,0	16,7	19,7		12,1	31,2	80	6,5	12,7	13,2	8,7			12,8	12,5	83,9	82,7	95,5	68,1	22,8	69,2	54,1		92,4	37,0	
25	25	108,2	16,9	20,1		11,8	31,7	80	6,6	12,4	13,0	8,7			12,8	12,4	84,0	81,8	95,4	65,1	15,8	50,3	46,5		90,2	34,2	
26	26	110,1	17,1	19,2		11,4	31,7	68	6,5	11,4	12,6	8,6			13,7	13,2	83,7	83,2	95,7	66,2	19,5	58,8	53,4		77,4	36,6	

TABELA 38 - Parametros de operacao e resultados obtidos com o circuito 3 no periodo de julho de 1990 a abril de 1991. (continuacao)

M E S	D	ALIM. USINA	CLASSIFICACAO			F L O T A C A O				RECUPEIRAMENTO			RECUPEIRACAO EM MASSA		CONC.		RECUPERACOES RECALCULADAS								
			UMID. (%)	ZSOL (%)	ALIM	OVER	% SOLIDOS	PH	ALIM	CONC.	REJ	% SOLIDOS	ALIM	CONC	REJ	% K2O	ZSOLIDOS	ENSAB.	TRAB (TON)	PROD	% K2O	% SOL	CLAS.		
5	5	99,4	17,2	20,0	12,8	30,3	94	6,0	13,2	13,7	7,7	0,009	13,0	12,7	83,1	81,9	93,8	63,8	14,5	27,9	28,1	95,1	37,7		
6	6	159,6	17,6	19,6	11,8	31,3	90	6,5	13,2	13,6	8,5	0,010	12,9	12,0	83,9	82,5	95,0	65,8	23,8	83,3	52,2	94,9	36,1		
7	7	159,2	17,9	19,6	12,1	30,5	90	6,3	12,9	13,3	8,4	0,009	12,7	12,1	83,7	82,6	95,0	65,8	23,8	89,7	56,3	94,7	36,6		
8	8	118,4	17,7	20,0	11,9	30,7	90	6,3	12,6	13,0	8,8	0,010	12,6	12,1	84,7	82,5	95,0	66,4	17,7	74,8	63,2	93,3	33,9		
9	9	71,9	17,6	21,1	12,2	31,7	90	6,5	12,8	13,5	8,5	0,009	13,1	12,4	84,5	82,2	94,7	65,8	10,7	26,0	36,2	90,7	31,4		
12	12	158,3	17,7	19,8	12,5	31,4	100	6,6	13,5	14,0	8,3	0,009	13,4	12,6	83,7	81,9	95,0	64,0	23,8	87,5	55,3	94,6	38,7		
13	13	163,4	17,5	20,7	12,9	31,9	105	6,4	13,5	13,9	8,2	0,009	13,7	12,7	84,5	81,8	95,1	65,9	23,8	100,4	61,4	95,7	36,7		
3	14	181,1	18,1	21,7	14,6	40,2	109	6,4	14,7	15,4	8,5	0,009	14,3	14,6	83,4	81,8	95,1	65,3	23,8	87,4	48,3	94,1	48,6		
15	15	138,4	17,7	19,6	12,8	41,2	94	6,6	13,3	13,9	8,3	0,009	13,5	13,0	86,0	81,4	94,8	66,1	23,8	93,0	67,2	93,3	49,7		
16	16	108,1	17,4	18,6	12,2	45,2	80	6,5	13,1	13,4	8,3	0,010	12,9	12,2	90,8	80,9	95,1	69,1	20,8	71,0	65,7	96,3	52,9		
22	22	128,0	17,2	20,0	13,1	43,0	83	6,4	13,4	14,5	8,5	0,032	13,9	12,5	86,2	72,0	95,2	59,5	23,8	77,2	60,3	94,6	50,4		
23	23	103,7	16,8	20,3	13,8	45,6	80	6,3	14,2	14,8	7,9	0,031	14,3	13,5	87,9	81,9	94,5	66,1	18,5	63,9	61,6	97,1	54,1		
26	26	172,7	16,9	20,5	14,0	47,2	90	6,1	14,5	15,4	8,5	0,031	14,8	13,6	88,2	81,4	95,4	68,0	23,8	84,9	49,2	92,4	54,9		
27	27	158,6	16,7	20,6	13,8	47,5	90	6,2	14,3	15,3	8,2	0,031	14,5	13,5	87,1	82,2	94,6	67,4	23,8	91,0	57,4	91,9	53,5		
28	28	159,7	16,8	20,6	14,2	47,8	90	6,2	14,8	15,2	8,4	0,031	15,2	13,3	88,1	81,5	95,6	68,4	23,8	77,1	48,3	96,6	55,8		
2	2	148,7	17,1	21,1	13,3	44,4	90	5,8	14,2	15,0	8,4	0,033	14,4	13,7	87,2	80,7	94,9	66,8	23,8	80,1	53,9	97,7	47,2		
3	3	173,8	16,7	21,5	14,7	38,1	90	5,8	15,1	16,0	8,5	0,032	15,0	14,4	87,2	82,1	94,6	67,7	23,8	85,5	49,2	93,2	48,5		
4	4	185,8	17,0	21,7	13,6	36,1	91	5,7	14,3	15,1	8,5	0,033	14,3	13,7	86,6	81,4	95,2	66,6	23,8	64,6	34,8	92,8	40,1		
5	5	134,6	17,3	20,1	12,0	35,3	93	5,7	12,9	13,6	8,3	0,034	13,1	12,6	84,8	81,8	94,1	65,2	23,8	63,6	47,3	93,6	38,9		
23	23	155,2	17,3	20,5	12,6	33,7	87	5,7	13,7	15,0	8,1	0,035	14,2	13,7	85,5	81,3	94,8	65,9	23,8	100,1	64,5	95,9	38,5		
25	25	165,5	16,8	20,4	12,8	36,0	90	5,9	13,1	14,1	8,2	0,030	13,7	13,1	85,5	81,0	94,7	65,4	23,8	101,0	61,0	93,5	42,2		
26	26	120,9	16,8	20,9	12,5	36,9	80	5,9	13,0	13,9	8,1		13,2	12,7	84,7	80,9	94,7	64,8	21,3	81,5	67,3	90,3	39,2		
30	30	126,3	19,7	22,3	13,3	39,6	83	3,9	13,7	14,8	8,2	0,028	14,0	13,7	85,2	62,5	95,1	66,5	20,2	79,7	63,1	90,0	39,2		
MEDIA		118,5	17,57	19,86	12,37	33,15	73	6,17	12,56	13,44	7,99	0,034	13,1	12,0	85,5	82,6	95,6	68,4	22,7	71,2	60,1	97,2	39,8		
D. P.		25,1	0,80	0,83	1,17	3,72	17	0,33	1,08	1,09	0,68	0,005	1,1	1,1	1,8	8,1	1,0	4,0	0,002	2,3	13,8	9,3	3,2	4,4	7,0

5. RESULTADOS

Para a obtenção dos valores de recuperação de cada etapa do processo, foram excluídos os dados referentes aos períodos de operação em condições adversas ou com resultados muito discrepantes.

Os valores de recuperação em massa foram obtidos por medida direta de vazão em massa.

RECUPERAÇÃO POR VAZÃO EM MASSA E AJUSTADA POR PRODUÇÃO

Considerou-se este método como o mais confiável. O valor de recuperação em massa total da planta corresponde à massa produzida (medida pelo número de sacos e peso de caminhão expedido) pela massa alimentada (medida pela balança e peso de caminhão que transporta a alimentação da pilha até a Usina).

Os demais valores de recuperação para as operações unitárias são ajustados de acordo com as medidas de vazão em massa.

Recuperação ajustada

por produção	Z
Classificação	81,5
Flotação	81,8
Peneiramento	97,0
Desaguamento	93,0
Total	60,1

A recuperação no peneiramento não é medida rotineiramente na Usina. Considerou-se o valor de amostragem localizada de 97% para a malha 35 mesh.

A figura 45 apresenta o balanço de massas ajustado por produção.

Na tabela 39 os valores de recuperação por produção de julho/90 até março/91. Observa-se que tanto para a alimentação medida pelo transporte como pela balança de alimentação da usina os valores foram muito próximos. Os valores são baixos pois não foram considerados os volumes de material na fossa de alimentação, nos silos de produto final, nem tampouco as horas paradas da planta.

O rendimento em massa do processo de beneficiamento do fosfogesso de Jacupiranga é, portanto, atualmente com a operação do circuito 3, da ordem de 60%.

Das operações unitárias que compõem o processo, esforços estão sendo conduzidos para a otimização da flotação catiônica da flogopita. Além de muito fina e bastante alterada durante a reação de produção de ácido fosfórico, a flogopita é flotada em uma polpa de concentração iônica complexa com a presença de cálcio, sulfato, flúor, fósforo, etc.

Com o fechamento do circuito e recirculação total da água do processo (solução saturada em CaSO_4) observou-se uma significativa redução do consumo de coletor que passou também a recircular no processo.

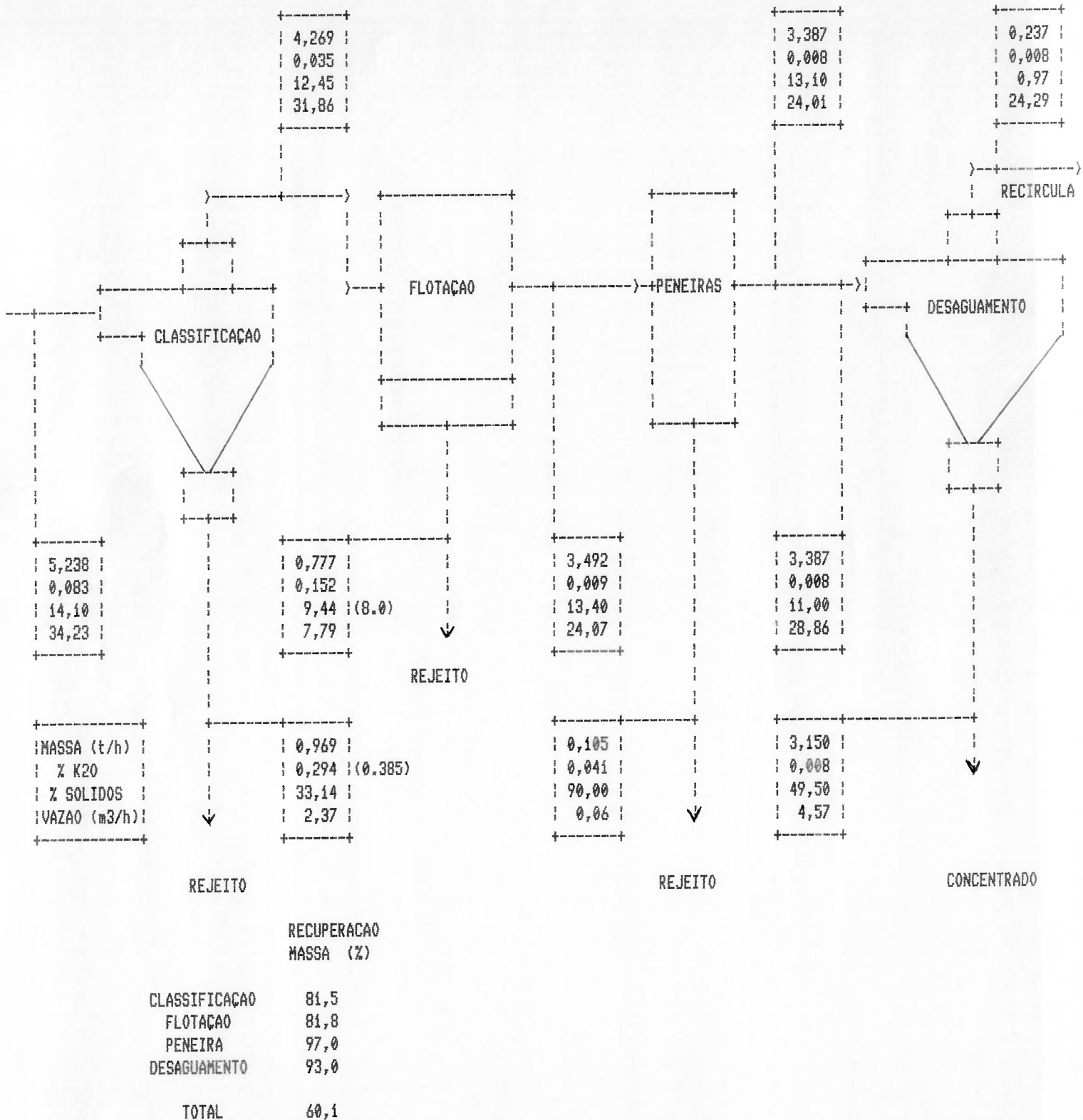


FIGURA 45: Balanço de massas do circuito 3 por medidas de vazão e ajustado por produção.

TABELA 39 - Valores de recuperacao por producao (massa produzida/massa alimentada) calculado a partir da massa transportada de gesso (peso de caminhoes) e da massa alimentada (medida no tapete de alimentacao da Usina no periodo de julho de 1990 a marco de 1991.

MES	GESSO TRANSPORTADO (t/mes)	GESSO TRANSPORTADO BASE SECA (t/mes)	ALIMENTACAO DA PLANTA BASE SECA (t/mes)	CONSUMO PERCENTUAL DO GESSO TRANSPORTADO	PRODUCAO DA PLANTA (t/mes)	RECUPERACAO PRODUCAO (%) BASE ALIM. USINA	RECUPERACAO PRODUCAO (%) BASE GESSO TRANSPORTADO
JULHO	3026.500	2494.205	2108.639	84.5	1413.29	67.0	56.7
AGOSTO	2584.130	2129.582	2490.581	117.0	1363.64	54.8	64.0
SETEMBRO	2324.600	1915.769	1584.455	82.7	647.98	40.9	33.8
OUTUBRO	2297.630	1893.477	2090.910	110,4	1340.94	64.1	70.8
NOVEMBRO	2635.700	2172.080	2299.106	105.8	1384.49	60.2	63.7
DEZEMBRO	2211.500	1822.563	1219.084	66.9	670.84	55.0	36.8
JANEIRO	1597.091	1316.163	1462.246	111.1	856.48	58.6	65.1
FEVEREIRO	2894.200	2385.176	1866.810	78.3	959.16	51.4	40.2
MARCO	2793.520	2302.140	2299.971	99.9	1243.17	54.1	54.0
MEDIA	2485.021	2047.906	1935.756	95.2	1097.777	56.2	53.9
D.P.	409.945	337.835	407.222	16.5	297.160	7.2	12.9

6. CONCLUSÕES

Atualmente, com o circuito 3, estão sendo colocadas no mercado cerca de 2000 t/mês de fosfogesso purificado para utilização como carga mineral na Indústria de Papel a um preço de US\$ 50 a 60 /t.

Da análise dos resultados dos ensaios semi-industriais, verifica-se que os esforços devem ser conduzidos no sentido de aumentar o rendimento do processo. Das operações unitárias, a flotação pode ser otimizada pois apresenta uma recuperação em massa de 85% sendo que apenas 0,5 a 1,0% em massa da alimentação corresponde à flogopita. Estudos fundamentais estão sendo conduzidos para a flotação deste mineral que apresenta suas características bastante alteradas em virtude de ser parcialmente atacado ao passar pelos reatores da fabricação de ácido fosfórico.

Os resultados do processo e a resposta do mercado obtidos até o momento forneceram subsídios para o projeto de uma usina industrial com capacidade inicial de 60 mil t/ano e duas fases posteriores de ampliação para 90 e 120 mil t/ano.

O desenvolvimento conjunto do processo e da aplicação possibilitou a visualização de outros produtos a partir do fosfogesso puro. Ensaios em laboratório e em escala piloto estão sendo feitos com moagem, micronização, dispersão e calcinação gerando-se produtos bastante promissores para outras aplicações no segmento de papel - carga para papéis de baixa gramatura e "coating" - e nos segmentos de tintas,

plásticos e borrachas (38), que podem atingir valores de US\$ 300 a 400/t.

A caracterização tecnológica e estudos de laboratório com os demais fosfogessos brasileiros (39) indicaram que o processo aqui desenvolvido não é adequado para a remoção das impurezas insolúveis de gesso de origem e características distintas das impurezas do fosfogesso de Jacupiranga. Tal fato é perfeitamente explicado pela diferença entre as rochas fosfáticas e, em alguns casos, pelas diferenças entre os processos de solubilização dos concentrados de rocha fosfática.

Com relação à aplicação do fosfogesso purificado como carga mineral na fabricação de papéis vêm se observando, a nível industrial, os seguintes resultados (40):

- Redução de custos na Indústria de Papel pela maior substituição de fibras de celulose por fosfogesso puro, sem perda da resistência mecânica do papel, quando comparado com as das cargas convencionais caulim e carbonato de cálcio.
- Melhora no processo de drenagem e secagem da folha de papel durante sua fabricação, em razão da melhor permeabilidade obtida com os cristais aciculares do fosfogesso. Tal fato possibilita a redução de custos de energia e/ou aumento de produtividade da máquina de papel pelos motivos expostos no item anterior.
- Redução no consumo de alvejantes óticos, devido à alta alvura do fosfogesso puro.

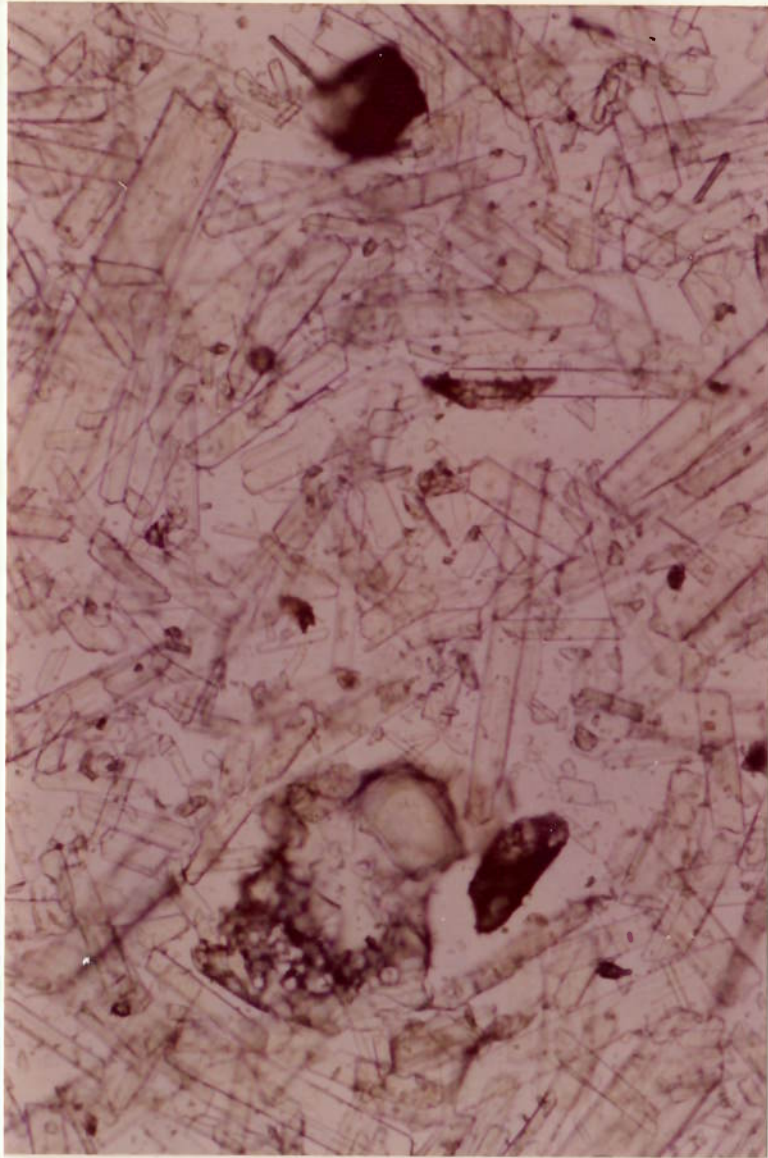
- Maior eficiência dos corantes em papéis coloridos devido ao cálcio atuar como agente fixador.
- Possibilidade do fosfogesso puro ser utilizado tanto em processo ácido como neutro/alcalino de fabricação de papel.

Este último, amplamente utilizado nos EUA e Europa caracteriza-se pelo uso do carbonato de cálcio como carga, por causar menor problema ambiental com efluentes neutros e por maior alvura e durabilidade do papel.

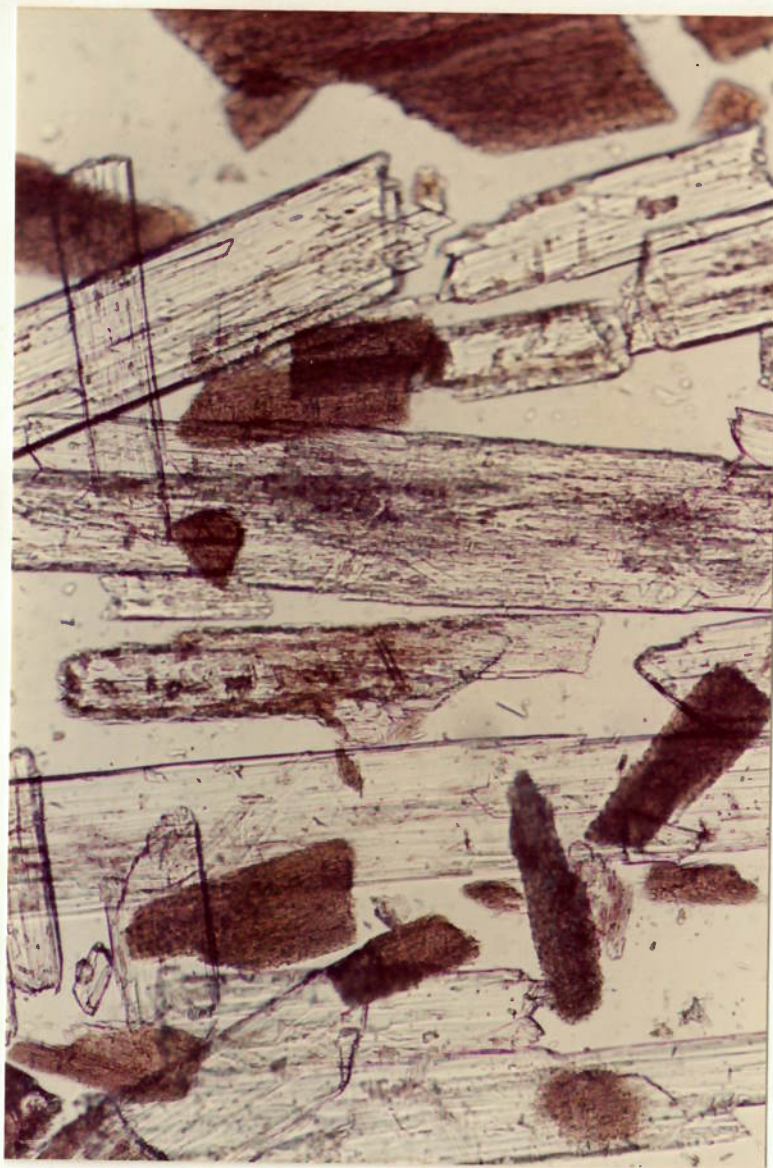
Do ponto de vista ambiental, o processo de beneficiamento do fosfogesso corresponde a uma solução tecnológica que reduz significativamente o problema de deposição de rejeitos do Complexo Mínero-Químico de Jacupiranga (41), transformando um rejeito em produto de elevado valor agregado. O próprio rejeito do beneficiamento, composto basicamente por fosfogesso grosso, magnetita, mica e apatita não reagida é adequado às aplicações convencionais como retardador de pega em cimento e corretivo de solo, com a vantagem de conter menor acidez e elementos solubilizados devido à lixiviação ocorrida ao longo do processamento via úmida.

Também a possível redução do consumo de celulose com a utilização do fosfogesso como carga é um forte apelo ambiental, pois têm-se, hoje no Brasil, com a utilização de celulose de eucalipto, uma relação média de consumo de 24 árvores para a produção de 1 t de papel.

Anexo A - Fotomicrografias do fosfocesso
recém-produzido e de suas frações
granulométricas



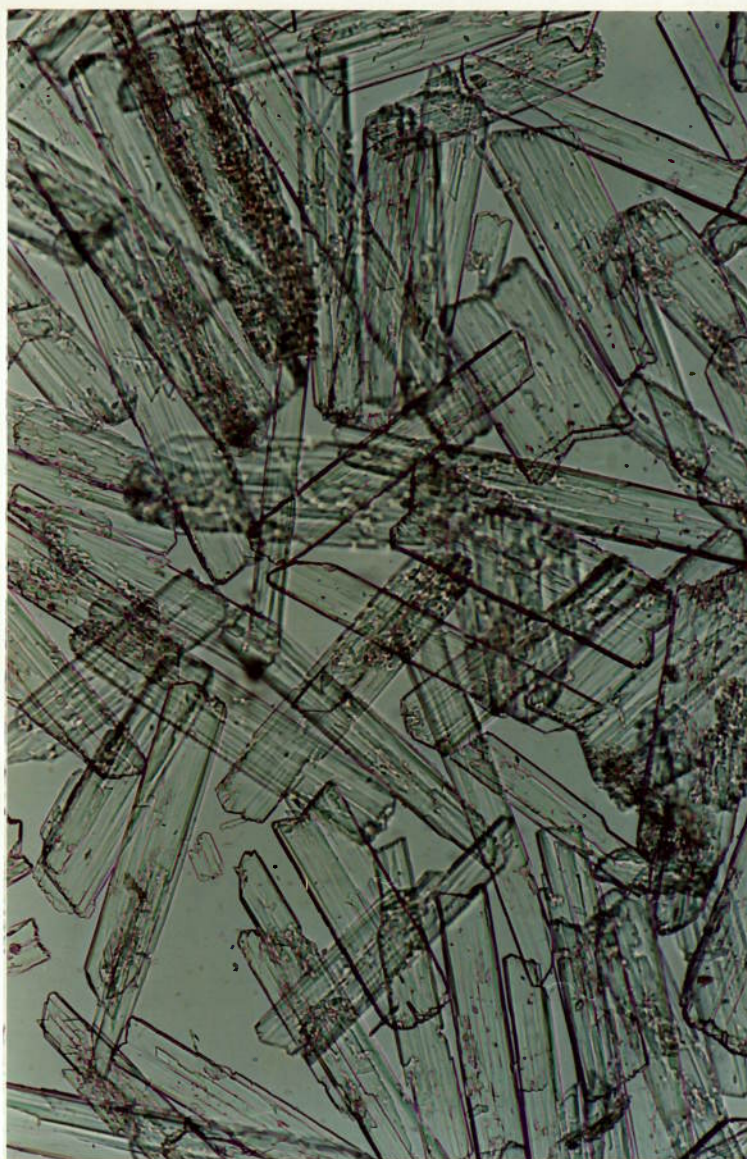
Fotomicrografia do fosfogesso bruto recém- produzido
(aumento 100 vezes).



Fotomicrografia da fração + 48 # do fosfogesso bruto recém-produzido (aumento 100 vezes)



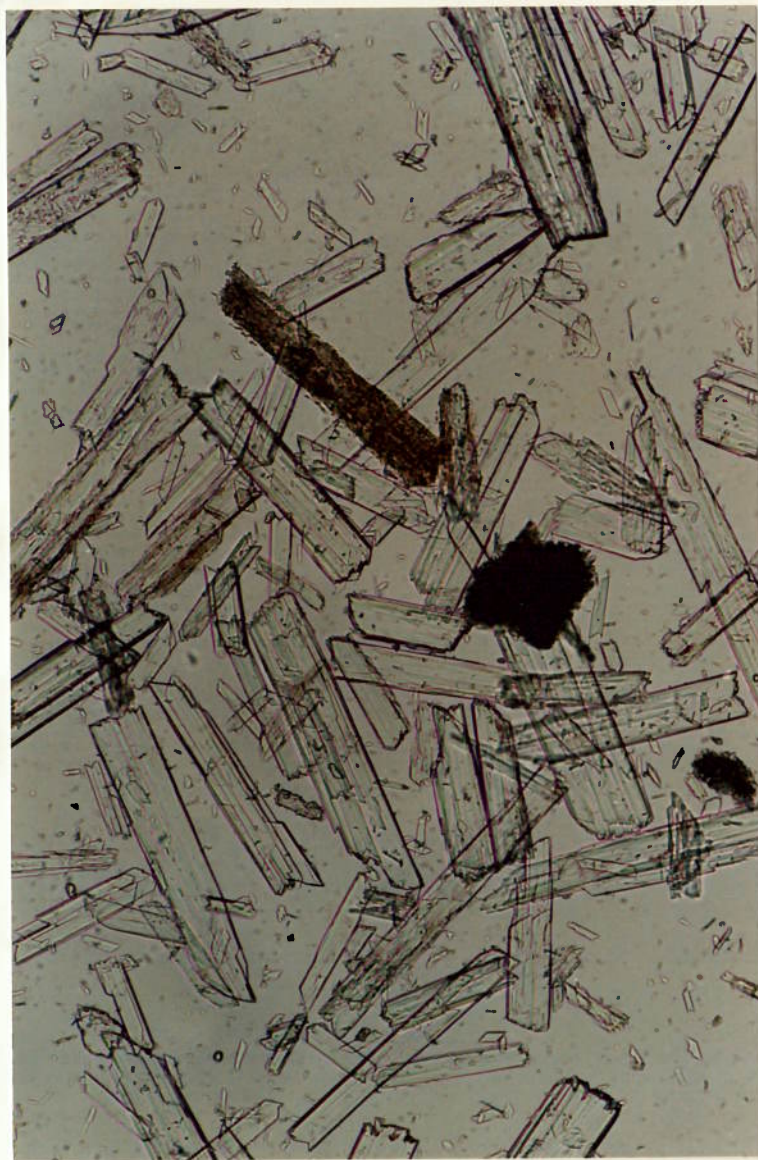
Fotomicrografia da fração - 48 + 65 # do fosfogesso
bruto recém-produzido (aumento 100 vezes).



Fotomicrografia da fração - 65 + 100 # do fosfogesso
bruto recém-produzido (aumento 100 vezes).



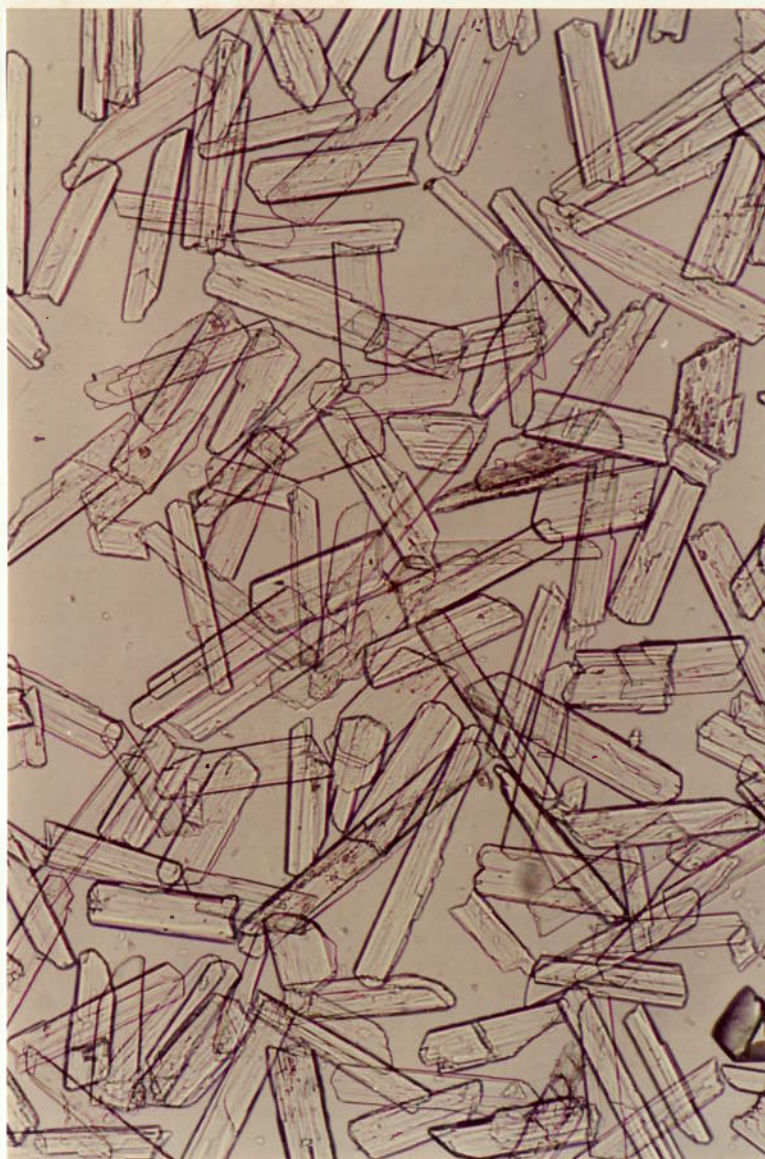
Fotomicrografia da fração - 100 + 150 # do fosfogesso bruto recém-produzido (aumento 100 vezes).



Fotomicrografia da fração - 150 + 200 # do fosfogesso bruto recém-produzido (aumento 100 vezes).



Fotomicrografia da fração - 200 + 270 # do fosfogesso bruto recém-produzido (aumento 100 vezes).



Fotomicrografia da fração - 200 + 325 # do fosfogesso bruto recém-produzido (aumento 100 vezes).



Fotomicrografia da fração - 325 + 400 # do fosfogesso bruto recém-produzido (aumento 100 vezes).



Fotomicrografia da fração - 400 # do fosfogesso bruto recém-produzido (aumento 200 vezes).

Anexo B - Tratamento estatístico dos
resultados de análises
químicas do depósito de
fosfogesso por faixas de
profundidade e por furos

Medias, desvios-padro e valores minimos de P2O5
lattice por faixas de profundidade (2 a 4 m ,
8 a 10 m e 18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

FAIXAS DE PROFUNDIDADE	% P2O5 LATTICE		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	0,30	0,04	0,22
intermediaria (8 a 10 m)	0,34	0,04	0,30
base (18 a 20 m)	0,36	0,04	0,30
TOTAL	0,34	0,04	0,22

FUROS	% P2O5 LATTICE		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	0,33	0,02	0,31
F 2	0,36	0,06	0,29
F 3	0,30	0,07	0,22
F 4	0,31	0,01	0,30
F 5	0,35	0,05	0,30
F 6	0,32	0,04	0,28
F 7	ERR	ERR	0,28
F 8	ERR	ERR	0,31
TOTAL	0,34	0,04	0,22

Medias, desvios - padrao e valores minimos de P2O5 U.R.
por faixas de profundidade (2 a 4 m , 8 a 10 m e 18 a 20 m)
e por furos (F1 a F8)

FAIXAS DE PROFUNDIDADE	% P2O5 U.R. (não reagido)		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	0,50	0,17	0,20
intermediaria (8 a 10 m)	0,51	0,15	0,37
base (18 a 20 m)	0,43	0,26	0,12
TOTAL	0,48	0,20	0,12

FUROS	% P2O5 U.R. (não reagido)		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	0,48	0,22	0,24
F 2	0,28	0,11	0,19
F 3	0,24	0,14	0,12
F 4	0,36	0,16	0,20
F 5	0,63	0,10	0,52
F 6	0,52	0,08	0,45
F 7	0,72	0,12	0,63
F 8	0,63	0,15	0,52
TOTAL	0,48	0,20	0,12

Medias, desvios-padrão e valores mínimos de P2O5 S.A.
por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e
18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

FAIXAS DE PROFUNDIDADE	% P2O5 S.A. (solúvel em água)		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	0,11	0,22	0,01
intermediária (8 a 10 m)	0,20	0,36	0,02
base (18 a 20 m)	0,11	0,04	0,05
TOTAL	0,14	0,25	0,01

FUROS	% P2O5 S.A. (solúvel em água)		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	0,04	0,04	0,10
F 2	0,05	0,05	0,01
F 3	0,05	0,06	0,01
F 4	0,06	0,04	0,02
F 5	0,07	0,04	0,02
F 6	0,08	0,04	0,03
F 7	0,30	0,28	0,06
F 8	0,47	0,49	0,07
TOTAL	0,14	0,25	0,01

Medias, desvios-padro e valores minimos de P2O5 total
por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m
e 18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

% P2O5 TOTAL			
FAIXAS DE PROFUNDIDADE	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	0,86	0,30	0,43
intermediaria (8 a 10 m)	1,01	0,46	0,74
base (18 a 20 m)	0,84	0,26	0,56
TOTAL	0,90	0,36	0,43

% P2O5 TOTAL			
FUROS	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	0,77	0,16	0,60
F 2	0,70	0,17	0,56
F 3	0,58	0,16	0,43
F 4	0,73	0,14	0,59
F 5	1,04	0,14	0,90
F 6	0,91	0,14	0,81
F 7	1,21	0,22	0,94
F 8	1,29	0,66	0,77
TOTAL	0,90	0,22	0,43

Medias, desvios-padro e valores minimos de indice de acidez por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e 18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

FAIXAS DE PROFUNDIDADE	% INDICE DE ACIDEZ		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	2,15	3,41	0,16
intermediaria (8 a 10 m)	3,25	3,94	0,63
base (18 a 20 m)	3,91	1,20	1,66
TOTAL	3,10	3,18	0,16

FUROS	% INDICE DE ACIDEZ		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	1,52	1,44	0,29
F 2	1,53	1,08	0,39
F 3	1,31	1,60	0,16
F 4	1,69	1,13	0,38
F 5	2,44	1,73	0,52
F 6	2,58	2,23	0,42
F 7	6,04	3,17	2,83
F 8	7,71	4,11	4,92
TOTAL	3,10	3,18	0,16

Medias, desvios-padro e valores minimos de umidade por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e 18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

FAIXAS DE PROFUNDIDADE	% UMIDADE		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	13,82	0,81	13,58
intermediaria (8 a 10 m)	13,79	0,75	14,10
base (18 a 20 m)	13,74	0,45	13,53
TOTAL	13,78	0,69	13,53

FUROS	% UMIDADE		
	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	14,31	0,16	14,22
F 2	13,81	0,27	13,65
F 3	14,13	0,23	13,95
F 4	14,03	0,15	13,86
F 5	13,87	0,31	13,55
F 6	13,81	0,45	13,53
F 7	13,55	1,17	12,59
F 8	12,74	0,73	12,06
TOTAL	13,78	0,69	13,53

Medias, desvios-padro e valores minimos de SO₄ por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e 18 a 20m) e por furos (F1 a F8).

% SO ₄			
FAIXAS DE PROFUNDIDADE	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	53,81	0,33	53,28
intermediaria (8 a 10 m)	53,88	0,51	53,51
base (18 a 20 m)	53,71	0,95	52,58
TOTAL	53,80	0,65	52,58

% SO ₄			
FUROS	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	54,04	0,59	53,58
F 2	54,22	0,16	54,06
F 3	54,38	0,41	54,09
F 4	54,21	0,37	53,83
F 5	53,69	0,63	53,28
F 6	53,36	0,72	52,58
F 7	53,48	0,65	52,85
F 8	53,02	0,65	52,43
TOTAL	53,80	0,65	52,43

Medias, desvios-padrão e valores mínimos de CaO por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e 18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

% CaO			
FAIXAS DE PROFUNDIDADE	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	33,39	0,35	32,74
intermediaria (8 a 10 m)	33,27	0,32	32,89
base (18 a 20 m)	33,34	0,24	33,10
TOTAL	33,33	0,31	32,74

% CaO			
FUROS	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	33,43	0,46	33,10
F 2	33,19	0,08	33,10
F 3	33,34	0,09	33,20
F 4	33,76	0,15	33,62
F 5	33,27	0,51	32,74
F 6	33,23	0,30	32,89
F 7	33,42	0,00	33,42
F 8	32,99	0,12	32,84
TOTAL	33,33	0,31	32,74

Medias, desvios-padroa e valores minimos de MgO por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e 18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

% MgO			
FAIXAS DE PROFUNDIDADE	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	0,25	0,24	0,10
intermediaria (8 a 10 m)	0,14	0,08	0,07
base (18 a 20 m)	0,11	0,10	0,01
TOTAL	0,17	0,17	0,01

% MgO			
FUROS	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	0,13	0,06	0,06
F 2	0,07	0,06	0,01
F 3	0,32	0,38	0,01
F 4	0,07	0,05	0,01
F 5	0,14	0,04	0,10
F 6	0,09	0,02	0,07
F 7	0,25	0,05	0,20
F 8	0,27	0,05	0,21
TOTAL	0,17	0,17	0,01

Medias, desvios-padro e valores minimos de Fe₂O₃
por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e
18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

% Fe ₂ O ₃			
FAIXAS DE PROFUNDIDADE	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	0,09	0,03	0,06
intermediaria (8 a 10 m)	0,10	0,03	0,07
base (18 a 20 m)	0,08	0,04	0,05
TOTAL	0,09	0,03	0,05

% Fe ₂ O ₃			
FUROS	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	0,11	0,05	0,06
F 2	0,07	0,02	0,06
F 3	0,07	0,02	0,05
F 4	0,07	0,02	0,05
F 5	0,07	0,01	0,07
F 6	0,14	0,02	0,13
F 7	0,07	0,01	0,06
F 8	0,09	0,01	0,08
TOTAL	0,09	0,03	0,05

Medias, desvios-padro e valores minimos de K₂O por faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e 18 a 20 m) e por furos (F1 a F8).

% K ₂ O			
FAIXAS DE PROFUNDIDADE	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	0,09	0,03	0,08
intermediaria (8 a 10 m)	0,09	0,05	0,07
base (18 a 20 m)	0,08	0,03	0,05
TOTAL	0,09	0,04	0,05

% K ₂ O			
FUROS	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	0,15	0,06	0,07
F 2	0,07	0,02	0,05
F 3	0,09	0,02	0,07
F 4	0,08	0,02	0,06
F 5	0,11	0,04	0,08
F 6	0,09	0,01	0,08
F 7	0,05	0,01	0,04
F 8	0,07	0,01	0,06
TOTAL	0,09	0,04	0,04

Medias, desvios-padro e valores minimos de Na₂O por
faixas de profundidade (2 a 4 m, 8 a 10 m e 18 a 20 m)
e por furos (F1 a F8).

% Na ₂ O			
FAIXAS DE PROFUNDIDADE	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
sub-superficial (2 a 4 m)	0,09	0,03	0,07
intermediaria (8 a 10 m)	0,09	0,02	0,08
base (18 a 20 m)	0,09	0,03	0,05
TOTAL	0,09	0,02	0,05

% Na ₂ O			
FUROS	MEDIA	DESVIO-PADRAO	VALOR MINIMO
F 1	0,07	0,02	0,05
F 2	0,09	0,01	0,09
F 3	0,10	0,01	0,08
F 4	0,11	0,01	0,11
F 5	0,11	0,02	0,10
F 6	0,10	0,02	0,09
F 7	0,06	0,01	0,05
F 8	0,05	0,01	0,04
TOTAL	0,09	0,02	0,04

Anexo C- Fotografias com detalhes do processo
de beneficiamento do fosfógeno
(circuito 3)



Vista parcial do depósito de fosfogesso que é retomado para alimentar o circuito 3.



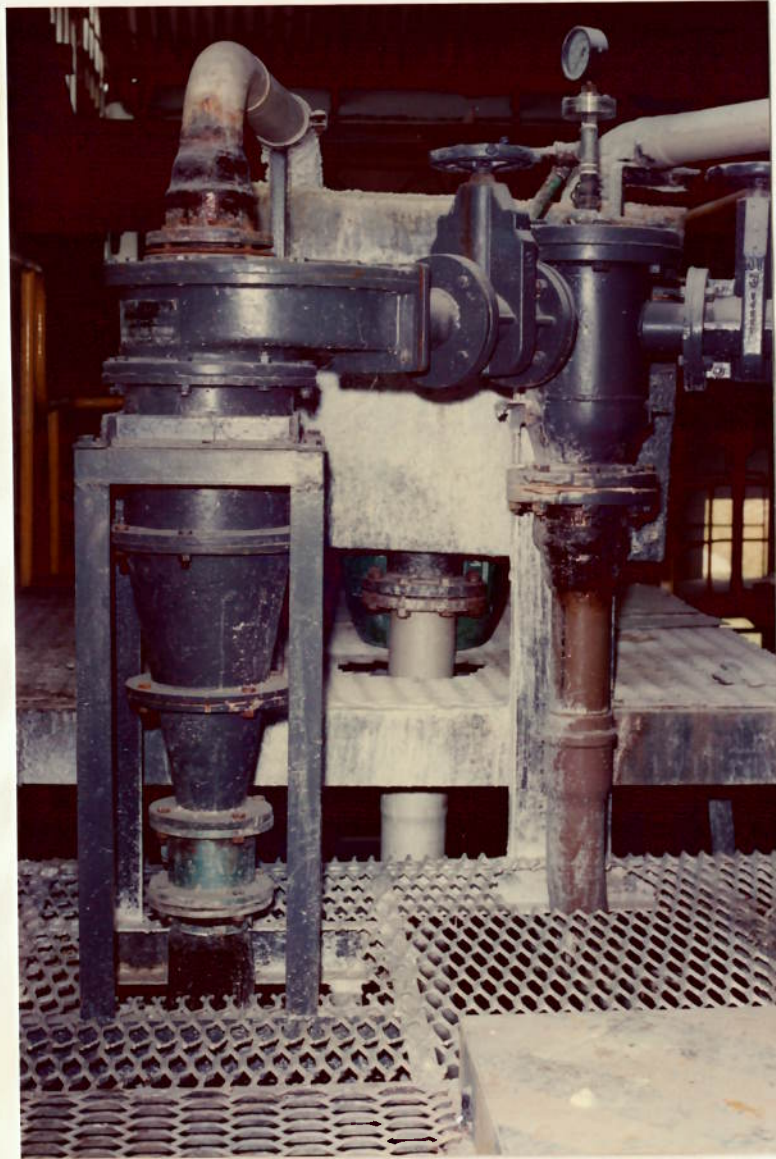
Sistema de retomada com pá carregadeira e caminhões.



Sistema de alimentação da usina semi-industrial de beneficiamento de fosfogesso (circuito 3) composto por fossa e guincho com caçamba.



Detalhe da fossa e guincho..



Distribuidor e ciclone de classificação (Krebs de 10'').



Detalhe do "Underflow" do ciclone de classificação contendo parte das impurezas retiradas no processo e fosfogesso grosso.



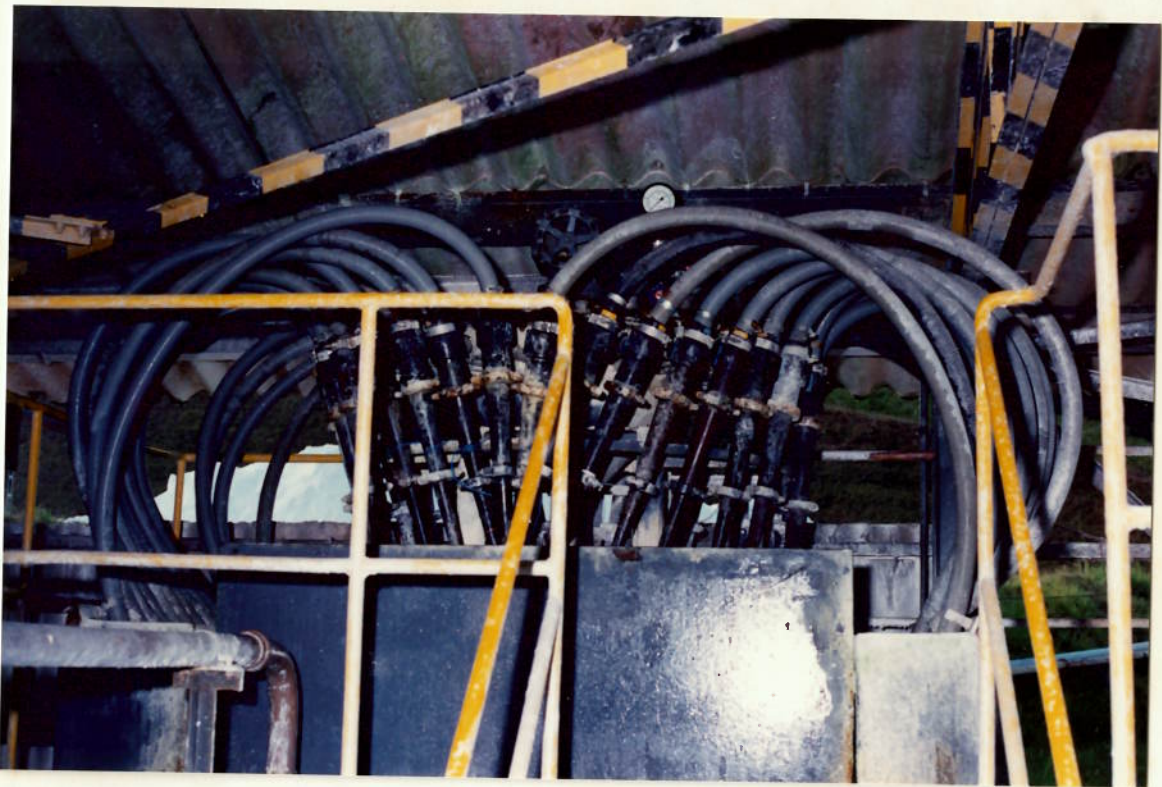
Banco de flotação mecânica da mica.



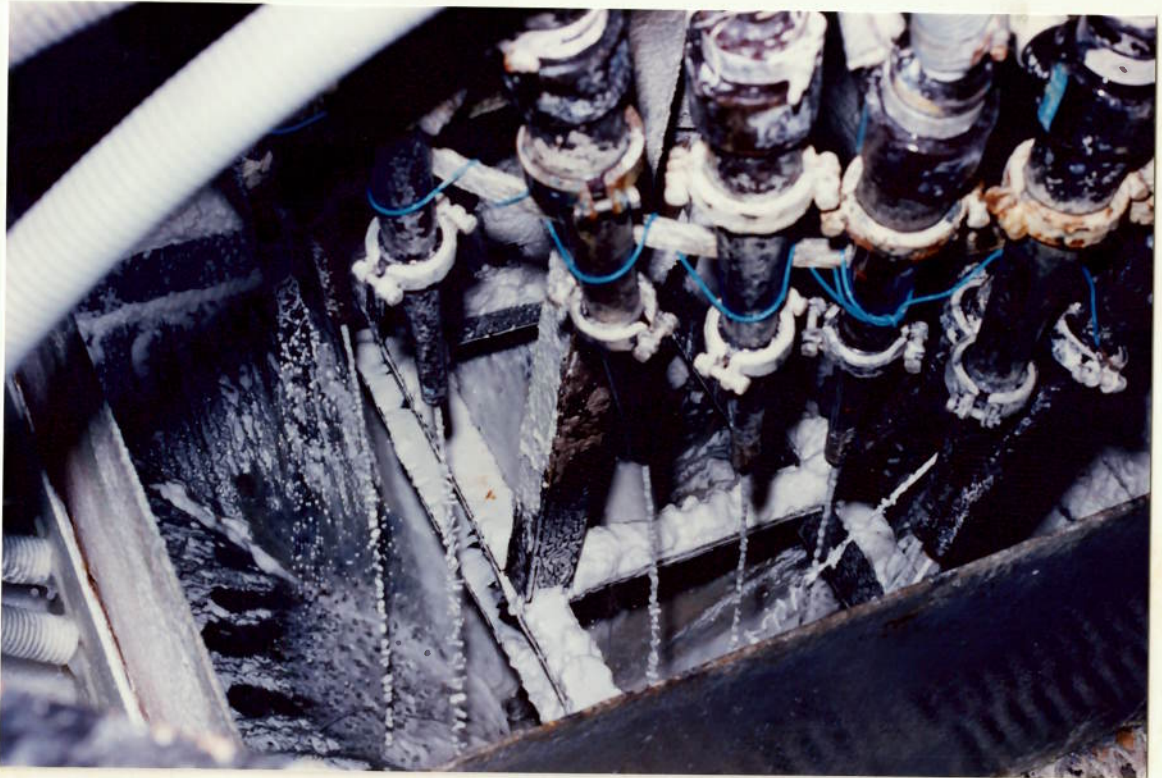
Detalhe da célula de flotação com a espuma mineralizada.



Peneiras DSM modificadas.



Bateria de ciclones desaguadores (22 ciclones AKW de 40 mm).



Detalhe do "Underflow" dos ciclones desaguadores.



Descarga da torta de fosfogesso puro do filtro.



Detalhe da torta de fosfogesso puro.



Vista da bacia de deposição de rejeitos. A solução saturada (água do processo) retorna para o circuito.



Vista geral da usina semi-industrial de beneficiamento de fosfogesso (circuito 3).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HUBER, O. Panorama das matérias-primas inorgânicas para fabricação de papel. **Revista Wochenblatt fiir papierfabrication**, no.7, p.321-328, 1970.
- (2) HUBER, O. Caracterização de materiais de carga. **Jahrgang**, no.21, 1967.
- (3) ELLISON, N. & MAKANSI, J. World by product gypsum utilisation. **Industrial minerals**. no.270, mar,1990, p.33-45.
- (4) PATENTE V.K. 7934187. **Purifying and/or bleaching calcium sulphate**. KVANT, M.B. 2 oct. 1979.
- (5) PATENTE V.S. 4, 344,925. **Ozone Whitening of synthetic gypsum**. Societe chimique des charbonnages. PICHAT, P.; SINN, R. & NEIL, M, aug.1982.
- (6) BRASIL. P.I. 8000193. **Processo de purificação de gipso químico**. PICHAT, P.; SINN, R. & NEIL, M. 11 nov. 1980.
- (7) MOISSET, J. **Complete removal of radium from phosphogypsum**. In.: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOSPHOGYPSUM, 3. **Supplement**. Florida: Florida Institute of phosphate Research, 1990, p.181-196.
- (8) PATENTE INTERNACIONAL. WO/83/02111. **Process for reducing radioactive contamination in phosphogypsum**. PALMER, J. & GAYNOR, J.C. 23 jun. 1983.
- (9) PATENTE EUROPÉIA. 829016450. **Treating calcined gypsum with solubilizing agent**. BOUNINI, L. 6 abr. 1982.
- (10) LITEANN, C. & HOPIRTEAN, E. A new procedure for obtaining sulphur dioxide starting from calcium sulfate (II). **Revue Roumaine de Chimie**, V.21, no. 9/10, 1976, p.1395-1404.
- (11) MARIANTCHIK, L.V.; RALKO, V.A.; ASTROV, N.S. Carga a base de fosfogesso. **Revista Bumaynaya Promuphlenost**. p.25-26, dez.1984.
- (12) PATENTE SOVIÉTICA, SU 1142561-A. **Processo de Preparação do fosfogesso para carga em polpa de papel**. POTAPENKO, A.P.; MARIANTCHIK, L.W.; KOZINA, S.M.; ASTRATOV, N.S.; ARTAMASOV, B.A.; KOIFMAN, I.D. & KVASKO, N.Z. 28 FEV. 1985.
- (13) PATENTE SOVIÉTICA, 730923. **Papel-base preparação de papel anti-corrosivo**. MAKUSHIN, E.M.; GRABOVENKO, S.S.; KVASKO, N.Z.; LITVINENKO, L.V. & ZIMINA, I.A. 30 abr. 1980.

- (14) PATENTE SOVIÉTICA, 854965. **Material de carga para papel.** MARIANTCHIK, L.V.; GORINA, N.V.; SAFRONOV, V.S.; STOLIAROV, V.I.; GRABOVENKO, S.S.; KVASCO, N.Z.; KOIFMAN, I.D.; POTA PENKO, A.P.; IGNATIEV, N.V. 17 ago. 1981.
- (15) PATENTE INTERNACIONAL. WO 80/00248. **A method of preparing gypsum articles.** NORDQUIST, S. 21 fev. 1980.
- (16) LEWOWICKI, S. Estudos sobre a adequação dos refugos da produção de papel como matérias-primas secundárias. **Revista Silikattechnik**, no. 36, 1985, p.135.
- (17) IVANOVA, N. & BENTCHEVA, S. O fosfogesso como matéria-prima para a indústria. **Revista novidades na indústria de celulose e papel**, p.15-17.
- (18) EKLUND, D. New pigment gain ground in finnish coating. **Pulp and paper Institute**, p.67-68, apr. 1981.
- (19) KRAFT, K. & HUGGENBERGER, L. Situação e tendências no desenvolvimento dos pigmentos para tintura de papel. **Jahrgang**, v.40, no. 10A, 1986, p.114-119.
- (20) HOFMANN, H.P. & WEIGL, J. **Industrial gypsum as a coating pigment.** In.: 1990 COATING CONFERENCE. **Proceedings.** Boston, may 13-16, 1990, p.105-124.
- (21) GUSSINYER CANADELL, J. **Una nueva carga para la industria papelera.** In.: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CELULOSA Y PAPEL, 2. **Proceedings.** Torremolinos: IPE, 1981, V.1, p.187-201.
- (22) JANÉ, J.V. El sulfato cálcico como carga para el papel. **Inv. téc. papel num.** 79, 1984, p.100-101.
- (23) CANADELL, J.G. **O uso de produtos derivados do CaSO₄ permite uma economia muito importante de celulose na fabricação de papel.** In.: ENCONTRO TÉCNICO DE ESPINHO. México, apr. 1984.
- (24) LUDWIG, V & KHAN, N.Y. **Beitrag zur quantitativen Phasenanalyse von Mischgipsen des Systems CaSO₄/H₂O.** Cologne: Westdeutscher ver lag 1978.
- (25) BERETKA, J. **Physico-chemical properties of by product gypsum.** Society of chemical Industry, 31, 1981, p.151-162.
- (26) KRUIS, H & SPATH, H. **Tonindus triezei tung 75,** 1951, p.341-395.
- (27) BETEJTIN, A. **Curso de Mineralogia,** Editora MIR. Moscow, 1977.
- (28) WIRSCHING, F. **Gypsum.** Chemische Technologie, Gebr. Knauf Westdeutsche Gipswerke D-8715 Iphofen, 1983, p.1-18.
- (29) ROSKILL. **The economics of gypsum & anhydrite fifth edition,** 1989.
- (30) PEREIRA, Eliezer Braz. **Projeto perfis analíticos gipsita.** DNPM, s.l.p.s.d.p.

- (31) DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL. **Balanco Mineral Brasileiro.** Brasília: DNPM, 1988.
- (32) NAYAR, K.P.A. & BALASUBRAMANIAM, S. **Wet process phosphoric acid.** In.: SEMINAR ON TECHNOLOGY OF COMPOUND FERTILISERS BASED ON UREA, AND USE AND BENEFICIATION OF LOW GRADE PHOSPHATE ROCK. Proceedings. New Delhi: FERTILIZER ASSOCIATION OF INDIA, dec. 8-10, 1975 - paper V/1-10.
- (33) PHOSPHORUS & POTASSIUM 87 (1977), 89 (1977), 94 (1978), 96 (1978).
- (34) TEST REPORT ON PRELIMINARY EVALUATION OF BY PRODUCT PHOSPHOGYPSUM FROM SERRANA S.A. DE MINERAÇÃO PLANT SALTZGITTER REPORT, 1990
- (35) VALERY Jr, W. et al. **Beneficiation of phosphogypsum for utilisation as a superior filler in the paper industry.** In.: INDUSTRIAL MINERALS INTERNATIONAL CONGRESS, 9. PAPERS. London: metal Bulletin PLC, mar 1990, p.125-137.
- (36) VALERY Jr, W. et al. **Beneficiation of phosphogypsum for utilisation as a superior filler in the industry.** In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOSPHOGYPSUM, 3. **Proceedings.** Flórida: Flórida Institute of Phosphate Research, dec. 1990, V-1. p.240-266.
- (37) VALERY Jr, W. et al. **Comparação de técnicas de análise granulométrica de partículas finas e ultrafinas.** In: SIMPÓSIO EPUSP DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL. Anais. São Paulo: EPUSP, 7 a 9 nov., 1990, p.179-209.
- (38) VALERY Jr, W. et al. **Fosfogesso purificado: perspectivas de aplicação.** In: WORKSHOP TECNOLOGIA DE FOSFATADOS. Jacupiranga: Serrana S.A. de Mineração, agosto, 1990
- (39) VALERY Jr, W. et al. **Obtenção de fosfogesso de alta pureza e alvura, e sua utilização como carga mineral superior.** In: ENCONTRO NACIONAL DO TALCO, 5/ SIMPÓSIO DE CARGAS MINERAIS, 2. Anais. Ponta Grossa: Sindicato da Indústria de Extração de Minerais não metálicos de Ponta Grossa, 18 a 21 set., 1990, p.123-149.
- (40) VALERY Jr, W. et al. **Desenvolvimento de uma nova carga mineral para a indústria de papel - comparação com a carga convencional.** In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 23. Anais. São Paulo: ABCTP, 5 a 9 nov., 1990, p.349-364.
- (41) VALERY Jr, W. **Reciclagem de fosfogesso, um subproduto da fabricação de ácido fosfórico.** TRABALHO VENCEDOR DO PRÊMIO JOVEM CIENTISTA DE 1990 (3o. lugar categoria graduados) promovido pelo CNPq, Grupo Gerdau e Fundação Roberto Marinho.