

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Escola Politécnica da USP - EPUSP
Departamento de Engenharia de Minas**

**Contribuição ao Projeto de Reatores de Ácido Fosfórico para
Processamento de Concentrados Apatíticos Brasileiros**

Roberto Mattioli Silva

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia**

Área de Concentração: Engenharia Mineral

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Camilher Damasceno

**São Paulo
2.000**

Aos meus queridos pais, Onofre e Nilza.
À minha querida família, Neila, Fernando
e Leandro.

Pela compreensão e inestimáveis incentivos
recebidos uma vez mais!

AGRADECIMENTOS

É imperativo manifestar minha imensa gratidão aos amigos, colegas e entidades que comigo colaboraram, tornando este trabalho uma realidade. Seria impossível mencionar todos e a extensão de suas colaborações.

Entretanto, gostaria de externar o meu reconhecimento a todos e especialmente a: Prof. Dr. Eduardo Camilher Damasceno, Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, Prof. Dr. Gil Anderi da Silva, Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho, Prof.^a Dr.^a Virgínia Sampaio Ciminelli, Prof. Noé Chaves, Nelson Pereira dos Reis, Michelangelo Falino, Guido Hirata, Edison Guedes, Jarbas Almeida de Melo, Rogério Rios Carneiro, José Francisco da Silva, Paulo de Tarso Florenzano, Éder Jorge Estevam, Cristina Elaine Marques, José Alex C. Rezende, Reinaldo Carvalho, Jair Marques Brazão, Armando Dias Filho, Antônio Pereira Neto, Ivair Antônio de Almeida, Delfim Brás dos Santos Júnior, Alberto Varella, Mário Sérgio Ribeiro, Orlando Dias Novaes, Otávio Lage de Siqueira Filho, José Ludovico dos Reis, Ricardo Steckelberg, José Roberto P. Marinho, Geraldo Luiz da Silva, Belini Tomagnini, Oscar Montandon de Lima, Luiz Fernando Quirino, Roberto Luiz F. Arantes, Luiz Antonio Fonseca de Barros, Manoel Barreto Ribeiro, Paul A. Smith, John Sinden, Jeová Moreira da Costa, Goodson Barbosa de Moura, João Henrique Rieder, Victor José Carvalho e Valter José das Neves.

Meus agradecimentos e reconhecimento, pelo apoio recebido, às seguintes entidades:

- . Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia de Minas
- . Copebrás Ltda.
- . Jalles Machado Açúcar e Alcool S.A.
- . M&M Consultores Associados Ltda.
- . Tecplan Consultoria e Planejamento Ltda.

“Toda investigação consciente requer consagração, dedicação e um entusiasmo firme e inalterável.”

“Ao conhecimento ninguém pode chegar com soberba nem pretensões.”

(Raumsol, 1937)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xiv
“ABSTRACT”	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	1
1.2 RELEVÂNCIA	3
1.3 HISTÓRICO	5
2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	14
2.1 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	14
2.1.1 Processos Via Úmida	14
2.1.2 Processos Via Ácido Sulfúrico	14
2.1.3 Reatores de Ácido Fosfórico	28
2.2 COMPARAÇÃO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	34
2.2.1 Vantagens e Desvantagens	34
2.2.2 Investimentos e Custos Operacionais	37
3 TERMOQUÍMICA DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	39
3.1 CARACTERÍSTICAS DO MEIO REACIONAL	39
3.1.1 Rocha Fosfática	40
3.1.2 Impurezas Minerais	49
3.1.3 Sulfato de Cálcio	52
3.1.4 Fase Líquida	58
3.2 ANÁLISE TERMOQUÍMICA	62
3.2.1 Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	62
3.2.2 Reações Químicas de Solubilização	72
3.2.3 Calor de Reação	82
4 CINÉTICA QUÍMICA DA OBTENÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	92
4.1 PROJETO DE REATORES	92
4.2 SOLUBILIZAÇÃO DE APATITAS EM MEIO FOSFÓRICO	94
4.2.1 Metodologia de Ensaio Cinéticos	94
4.2.2 Cinética de Solubilização de Fosfatos Ígneos	97
4.3 DIMENSIONAMENTO DO VOLUME REACIONAL	137
4.3.1 Distribuição do Tempo de Residência	137
4.3.2 Cálculo do Tempo de Residência	143
4.3.3 Arranjos de Reatores	143

5	REATORES PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	152
5.1	PRINCÍPIOS BÁSICOS E DESENVOLVIMENTO	152
5.1.1	Testes em Escalas Piloto e Industrial	152
5.1.2	Cristalização do Sulfato de Cálcio	164
5.1.3	Agitação Mecânica de Polpa Fosfórica	185
5.2	SISTEMA REACIONAL PARA FOSFATOS ÍGNEOS	207
5.2.1	Concepção do Reator	207
5.2.2	Aplicação Industrial	219
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	222
	ANEXO	227
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	240

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Estrutura do setor de fertilizantes	9
Figura 2.1	Principais arranjos básicos de rotas de ácido fosfórico via separação em estágio único	18
Figura 2.2	Principais arranjos básicos de rotas de ácido fosfórico via separação em dois estágios	21
Figura 2.3	Principais arranjos de reatores para produção de ácido fosfórico – filtração em estágio único	30
Figura 2.4	Principais arranjos de reatores para produção de ácido fosfórico – filtração em dois estágios	31
Figura 3.1	Aspectos cristalográficos da apatita	42
Figura 3.2	Localização dos íons hidróxido (OHAp), cloro (ClAp) e flúor (FAP) na estrutura das apatitas – Canais X	44
Figura 3.3	Influência de substituições isomórficas nos parâmetros cristalográficos de apatitas	48
Figura 3.4	Influência dos parâmetros cristalográficos na solubilidade de apatitas	50
Figura 3.5	Influência de substituições isomórficas na solubilidade de apatitas	51
Figura 3.6	Aspectos cristalográficos do fosfogesso	56
Figura 3.7	Diagramas de distribuição de espécies para ácidos sulfúrico e fosfórico em soluções diluídas (10^{-4} M)	60
Figura 3.8	Diagramas de distribuição de espécies para ácidos sulfúrico e fosfórico em reatores	61
Figura 3.9	Diagrama de estabilidade de fases – transição dihidrato/hemihidrato	70
Figura 3.10	Diagrama de estabilidade de fases para o sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	71
Figura 3.11	Balço simplificado de material e energia para uma unidade de ácido fosfórico via dihidrato, 360 t/dia de P_2O_5 (nominal)	91
Figura 4.1	Composição mineralógica de concentrados apatíticos ígneos oriundos da jazida de Araxá	99

Figura 4.2	Efeito da intensidade de agitação na taxa de solubilização de fosfatos; (a) conversão; (b) etapa controladora	102
Figura 4.3	Difusão como etapa controladora da reação na faixa de agitação com baixa intensidade	104
Figura 4.4	Efeito da concentração do ácido fosfórico na velocidade inicial de solubilização dos fosfatos APG e APM	108
Figura 4.5	Efeito do nível de sulfato do ácido fosfórico na velocidade inicial de solubilização dos fosfatos APG e APM	110
Figura 4.6	Inibição do ataque do fosfato APG pelo aumento do nível de sulfato – “bloqueio da reação”	111
Figura 4.7	Inibição do ataque do fosfato APM pelo aumento do nível de sulfato – “bloqueio da reação”	112
Figura 4.8	Efeito combinado do nível de sulfato e granulometria na solubilização do fosfato APG	113
Figura 4.9	Efeito combinado do nível de sulfato e granulometria na solubilização do fosfato APM	114
Figura 4.10	Velocidade inicial V_i vs o inverso do diâmetro médio das partículas de fosfato – influência do nível de sulfato	119
Figura 4.11	Velocidade inicial V_i vs o inverso do diâmetro médio das partículas de fosfato – influência da temperatura	120
Figura 4.12	Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM – 0 g/l de SO_4	123
Figura 4.13	Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM – 10 g/l de SO_4	124
Figura 4.14	Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM – 25 g/l de SO_4	125
Figura 4.15	Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM – 33 g/l de SO_4	126
Figura 4.16	Concentrados apatíticos da jazida fosfática de Araxá	128
Figura 4.17	Concentrados apatíticos da jazida fosfática de Araxá - MEV	129
Figura 4.18	Dissolução da apatita APG em meio fosfórico – fase inicial	130
Figura 4.19	Dissolução da apatita APG em meio fosfórico – fase avançada	131

Figura 4.20	Superfície da apatita microcristalina APM	132
Figura 4.21	Dissolução da apatita microcristalina e exposição de silicatos oclusos	133
Figura 4.22	Área superficial das apatitas microcristalinas - APM	134
Figura 4.23	Deposição de fosfogesso na superfície da apatita APG	135
Figura 4.24	Fosfogesso na superfície da apatita APG	136
Figura 4.25	Precipitação maciça de fosfogesso – “bloqueio da reação”	136
Figura 4.26	Distribuição de tempo de residência em reator monocuba	141
Figura 4.27	Distribuição de tempo de residência em dois reatores em série	142
Figura 4.28	Cinética de solubilização de apatita granular – APG (baixo sulfato)	145
Figura 4.29	Cinética de solubilização de apatita granular – APG (alto sulfato)	146
Figura 4.30	Desempenho de arranjos de reatores para ácido fosfórico	151
Figura 5.1	Fluxograma conceitual de uma unidade piloto de ácido fosfórico	156
Figura 5.2	Isotermas de solubilidade do sulfato de cálcio dihidrato em ácido fosfórico	165
Figura 5.3	Diagrama de solubilidade do sulfato de cálcio dihidrato em ácido fosfórico	168
Figura 5.4	Densidade populacional em função do tamanho médio dos cristais de gesso originados do fosfato de Araxá – reator multicompartimentado	180
Figura 5.5	Densidade populacional em função do tamanho médio dos cristais de gesso originados do fosfato de Araxá – reator monocuba	182
Figura 5.6	Influência do flúor e alumínio do ácido fosfórico no hábito cristalino do sulfato de cálcio dihidrato	184
Figura 5.7	Impelidor axial – perfil de velocidades e bombeamento	187
Figura 5.8	Configuração do reator modelo utilizado para testes de agitação de polpa fosfórica – integração de compartimentos adjacentes	200
Figura 5.9	Traçador ácido-base para medição de circulação em tanques agitados	205

Figura 5.10	Circulação em compartimentos agitados	206
Figura 5.11	Otimização do volume específico de reação para reatores de ácido fosfórico	218
Figura 5.12	Fluxograma de processo do setor de reação com reaquecimento a vácuo (Unidade de 360 t P ₂ O ₅ /dia)	220

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Principais eventos da evolução dos processos de produção de ácido fosfórico	6
Tabela 1.2	Evolução da capacidade de produção de processos de ácido fosfórico	13
Tabela 2.1	Alternativas de processos de ácido fosfórico em função do número de separações sólido-líquido e tipo de cristal	16
Tabela 2.2	Características de processos de produção de ácido fosfórico	27
Tabela 2.3	Comparação técnica de rotas processuais para ácido fosfórico	35
Tabela 2.4	Comparação econômica de rotas processuais para ácido fosfórico	38
Tabela 3.1	Dimensões de células unitárias de apatitas	41
Tabela 3.2	Propriedades termodinâmicas de apatitas	45
Tabela 3.3	Principais substituições na estrutura das apatitas	45
Tabela 3.4	Composição de apatitas ígneas e metamórficas	46
Tabela 3.5	Composição química e solubilidade de rochas fosfáticas	47
Tabela 3.6	Composição mineralógica de minérios e concentrados fosfáticos nacionais	53
Tabela 3.7	Propriedades termodinâmicas de minerais presentes em concentrados fosfáticos	54
Tabela 3.8	Características das fases cristalinas de sulfato de cálcio	57
Tabela 3.9	Fase líquida no reator de ácido fosfórico	59
Tabela 3.10	Constantes de dissociação de ácidos a 25 °C	59
Tabela 3.11	Dados para cálculo da transição dihidrato-hemihidrato	64
Tabela 3.12	Cálculo do parâmetro $(K_a)^{2/3}$ para a reação dihidrato-hemihidrato	65
Tabela 3.13	Pressão de vapor de soluções de ácido fosfórico	66
Tabela 3.14	Atividade da água em soluções de ácido fosfórico calculada via pressão de vapor	67

Tabela 3.15	Temperatura de transição de dihidrato para hemihidrato em soluções de ácido fosfórico	69
Tabela 3.16	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução da fluorapatita	74
Tabela 3.17	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução da fluorapatita com H_3PO_4 molecular	75
Tabela 3.18	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução da fluorapatita com H_3PO_4 dissociado	76
Tabela 3.19	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução da hidroxiapatita	78
Tabela 3.20	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução de carbonatos	79
Tabela 3.21	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução da magnetita	80
Tabela 3.22	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução da goethita	81
Tabela 3.23	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução de moscovita	83
Tabela 3.24	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução de diopsídio	84
Tabela 3.25	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução de quartzo com HF dissociado	85
Tabela 3.26	Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato – dissolução de quartzo com HF molecular	86
Tabela 3.27	Composição mineralógica calculada para rocha fosfática de Catalão	88
Tabela 3.28	Cálculo do calor de reação e calor a ser removido a partir da composição mineralógica da rocha fosfática	89
Tabela 4.1	Caracterização de concentrados fosfáticos da jazida de Araxá	98
Tabela 4.2	Ensaio cinéticos de solubilização de concentrados fosfáticos – efeito da agitação	101
Tabela 4.3	Efeito da concentração de P_2O_5 do ácido sobre a taxa de solubilização do fosfato APG	105

Tabela 4.4	Efeito da concentração de P_2O_5 do ácido sobre a taxa de solubilização do fosfato APM	106
Tabela 4.5	Efeito do tamanho das partículas na cinética de solubilização dos fosfatos APG e APM	118
Tabela 4.6	Cinética de solubilização de apatita granular de Araxá – APG	144
Tabela 4.7	Cálculo do tempo de residência para reator do tipo monocuba – baixo sulfato	147
Tabela 4.8	Cálculo do tempo de residência para reator do tipo monocuba – alto sulfato	148
Tabela 4.9	Cálculo do tempo de residência para reatores agitados em série – alto sulfato	149
Tabela 5.1	Testes de produção de ácido fosfórico em escala piloto com reatores do tipo tanque único	158
Tabela 5.2	Testes de produção de ácido fosfórico em escala piloto com reatores multicompartimentados	159
Tabela 5.3	Testes industriais de produção de ácido fosfórico	162
Tabela 5.4	Distribuição de componentes entre fosfogesso e ácido fosfórico	163
Tabela 5.5	Solubilidade do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ em ácido fosfórico	167
Tabela 5.6	Precipitação do sulfato de cálcio no reator de ácido fosfórico	174
Tabela 5.7	Cálculo de taxas de nucleação e de crescimento de cristais de fosfogesso – reator multicompartimentado	179
Tabela 5.8	Cálculo de taxas de nucleação e de crescimento de cristais de fosfogesso – reator monocuba	181
Tabela 5.9	Agitação mecânica (expoente “n”) vs natureza do processamento	198
Tabela 5.10	Configuração de agitadores para testes de circulação e integração de compartimentos em reatores	203
Tabela 5.11	Testes de circulação e integração de compartimentos	204
Tabela 5.12	Relações geométricas típicas em tanques agitados	209

RESUMO

Através da análise do comportamento de concentrados apatíticos brasileiros na produção de ácido fosfórico, objetivou este trabalho o desenvolvimento de uma metodologia para elaboração do projeto conceitual de reatores, a partir de dados gerados em bancada e em escala piloto.

A base de dados utilizada resultou da experiência industrial e da compilação de informações de testes e estudos realizados com os fosfatos ígneos oriundos das jazidas de Araxá, Tapira e Catalão. A análise desenvolvida, contemplou, além dos aspectos de ordem mineralógica, termoquímica, cinética química; cristalização, transferência de calor, massa e de quantidade de movimento, uma revisão dos processos de produção de ácido fosfórico e suas possíveis combinações, em função do grau de hidratação do sulfato de cálcio – dihidrato (DH), hemihidrato (HH) e anidrita (AH).

O roteiro delineado para a elaboração do projeto de um reator de ácido fosfórico, contempla atividades como (i) caracterização física, química e mineralógica do concentrado apatítico a ser testado, (ii) testes cinéticos em reator descontínuo (iii) corridas de produção de ácido fosfórico em planta piloto, para levantamento e confirmação de dados de processo e (iv) projeto conceitual: definição da configuração do reator, volume útil de reação, sistemas de agitação, resfriamento e tratamento de gases, especificação de materiais de construção e desenhos dimensionais básicos.

Esta estratégia de abordagem permite elaborar a concepção e o projeto sob medida de reatores de ácido fosfórico, para o processamento otimizado de concentrados apatíticos ígneos.

“ABSTRACT”

Based on the Brazilian phosphate rocks behavior in a phosphoric acid production, the main objective of this study is a methodology development for preparing a chemical reactor conceptual design from bench and pilot plant data.

The data base used in this analysis is derived from practice and technical informations from pilot and industrial tests with Araxá, Tapira and Catalão igneous phosphate rocks. Beyond the mineralogical, thermochemical, chemical kinetics, crystallization, heat, mass and momentum transfer aspects contemplated, this analysis considered also a phosphoric acid process review and their possible variations due to hydration grade of calcium sulphate crystals - dihydrate (DH), hemihydrate (HH) and anhydrite (AH).

The guidelines proposed to develop the phosphoric acid reactor design are the following: (i) phosphate rock physical, chemical and mineralogical characterization, (ii) kinetics tests in a batch reactor, (iii) pilot plant runs, in order to generate and confirm process data and (iv) conceptual design: reactor configuration, effective reactor volume, agitation, cooling and gas treatment systems design, construction materials specifications and dimensional drawings.

This approach allow an optimized Taylor made phosphoric acid reactor design to process igneous phosphate rocks.

1 INTRODUÇÃO

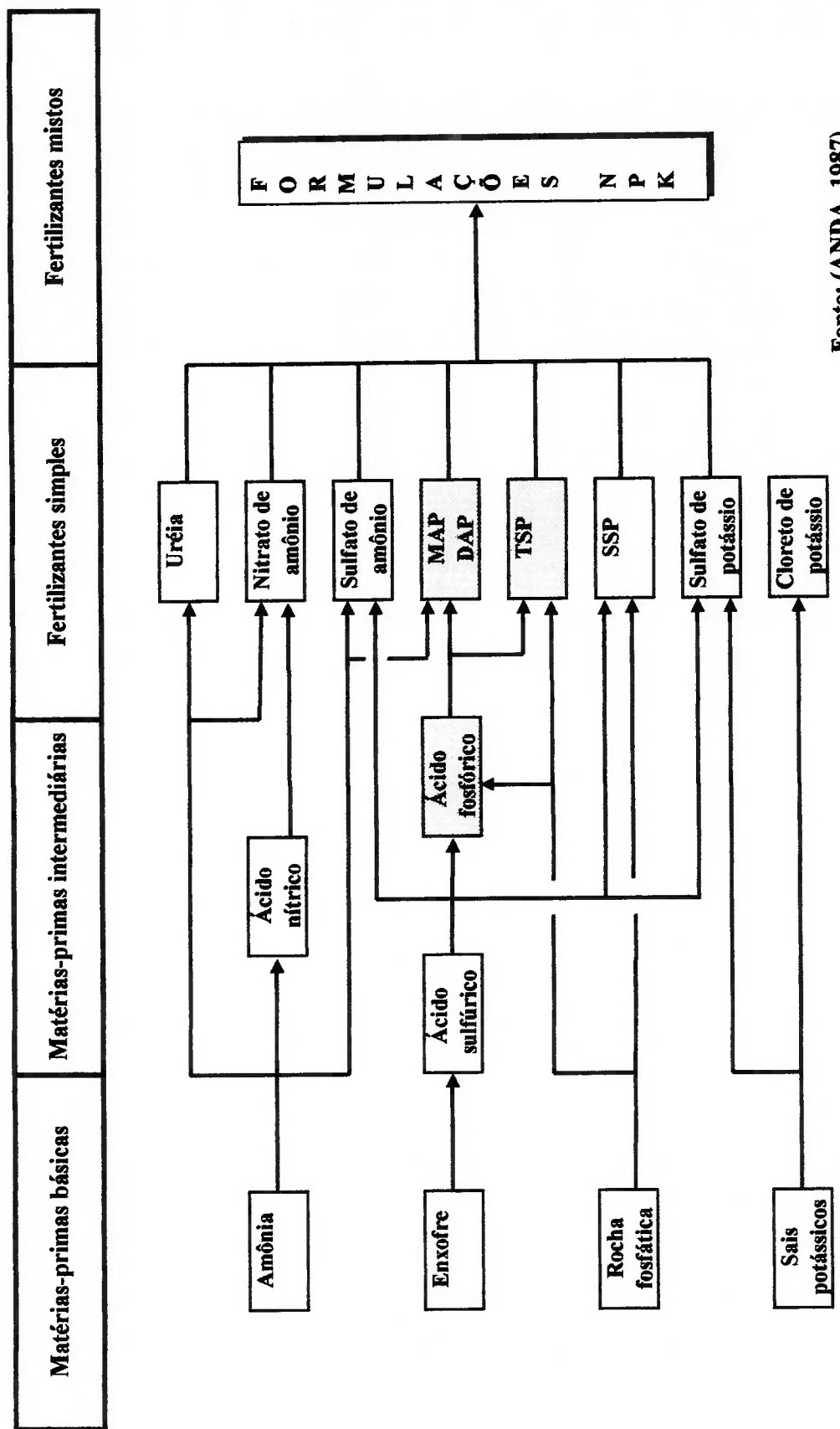
1.1 OBJETIVOS

A produção de ácido fosfórico ocupa um importante espaço no contexto do setor de fertilizantes fosfatados. A capacidade instalada mundial de produção de rocha fosfática, na atualidade, é da ordem de 51 milhões de t/ano de P_2O_5 . A demanda mundial desta matéria-prima é estimada em 39 milhões de t/ano de P_2O_5 . Desse total, a indústria de fertilizantes consome cerca de 33 milhões de t/ano de P_2O_5 , ou seja, quase 85% da demanda.

Atualmente, a capacidade instalada mundial de produção de ácido fosfórico gira por volta de 38 milhões de t/ano de P_2O_5 . A produção mundial de ácido fosfórico é estimada em 28 milhões de t/ano de P_2O_5 , e a indústria de fertilizantes absorve perto de 24 milhões de t/ano de P_2O_5 , o que representa algo ao redor de 85% da demanda mundial. Este cenário mostra que, três quartos, aproximadamente, do fósforo consumido no mundo como fertilizante fosfatado passam pela rota do ácido fosfórico (IFA, 1999).

No Brasil, a estrutura de processamento do setor de fertilizantes fosfatados está baseada na produção de ácido fosfórico para a fabricação de produtos de alta concentração de P_2O_5 , como superfosfato triplo - TSP -, e fosfatos de mono e diamônio - MAP e DAP - (Figura 1.1). O atual consumo brasileiro de fertilizantes fosfatados é da ordem 2 milhões de t/ano de P_2O_5 . A capacidade instalada nacional de produção de ácido fosfórico é de 1 milhão de t/ano de P_2O_5 , aproximadamente, e o consumo atual gira por volta de 900 mil t/ano de P_2O_5 . Isto significa que, praticamente, a metade do fósforo solúvel consumido no País passa pela rota do ácido fosfórico.

O projeto de unidades de ácido fosfórico inicia-se com testes de processos em escala piloto, a partir de amostras de concentrados fosfáticos que nem sempre representam todos os tipos de minérios existentes numa jazida. Mesmo assim, o desenvolvimento do projeto acaba prosseguindo, sem que a influência das impurezas minerais presentes tenha sido devidamente avaliada, em termos de efeitos sobre a cristalização e filtrabilidade do fosfogesso, parâmetros estes que são determinantes da produtividade da unidade industrial de ácido fosfórico. Com o decorrer do tempo, o perfil das impurezas, que contaminam o concentrado fosfático, vai se modificando



Fonte: (ANDA, 1987)

Figura 1.1 - Produção de fertilizantes minerais

e alterações na rota de processamento poderão se tornar necessárias, a fim de garantir a produtividade, a continuidade operacional da unidade industrial e a manutenção dos padrões de qualidade do ácido fosfórico produzido.

O grande desafio do projeto de uma fábrica de ácido fosfórico é dotá-la de flexibilidade suficiente para processar concentrados fosfáticos que vão se modificando progressivamente, em termos de composição mineralógica, com o decorrer da exploração da mina de fosfato, de forma a possibilitar a operação com índices de recuperação de P_2O_5 aceitáveis do ponto de vista econômico, como também a manutenção da qualidade do produto final.

Inferir o comportamento de concentrados fosfáticos, baseando-se apenas na análise de sua composição química, leva a prognósticos limitados, em razão da dificuldade de se prever a solubilidade das impurezas minerais presentes e, principalmente, de se avaliar a sua influência sobre a cristalização e filtrabilidade do fosfogesso resultante. Assim, este trabalho visa atingir os seguintes objetivos:

- a) analisar o comportamento de alguns concentrados apatíticos brasileiros testados em unidade piloto de ácido fosfórico;
- b) delinear uma metodologia para a elaboração da concepção do sistema reacional, voltada para a solubilização de apatitas ígneas (projeto conceitual dos reatores), a partir de dados gerados em escala de bancada e em escala piloto;

1.2 RELEVÂNCIA

A indústria nacional de rocha fosfática teve seu início marcado pelo desenvolvimento da técnica para tratamento de minérios fosfáticos ígneos de baixo teor de P_2O_5 , pelo Prof. Paulo Abib Andery, no período de 1961-1966. Pesquisando soluções para o tratamento do fosfato da chaminé alcalino-carbonática de Cajati (SP), Paulo Abib desenvolveu um processo de concentração de apatita, a partir de minérios de origem magmática e de baixo teor de fósforo, superando a complexidade mineralógica daquela jazida.

Viabilizada economicamente, essa técnica revolucionou a oferta de rocha fosfática no Brasil, possibilitando colocar em produção, a partir de 1977, as jazidas de fosfato do Brasil Central - Araxá (MG), Tapira (MG) e Catalão (GO). A implantação

desses complexos industriais proporcionou que o País se tornasse auto-suficiente em rocha fosfática em 1984. Os impactos dessa realização repercutiram sobretudo sobre o setor nacional de fertilizantes, contribuindo expressivamente para a expansão do agronegócio brasileiro (ITEP, 1980; IPT, 1980).

A experiência industrial mostra que, um concentrado fosfático pode apresentar comportamentos diferenciados em relação aos diversos processos de produção de ácido fosfórico. Assim, a simples aquisição de um determinado processo, em que pesem as garantias dadas pelo detentor do mesmo, pode não ser a melhor forma de resolver o problema de processamento. Deve-se, na realidade, em função das características mineralógicas e químicas do concentrado fosfático, buscar a melhor concepção tecnológica para seu processamento, através do desenvolvimento de um sistema reacional adequado, dotado de recursos que possibilitem otimizar as condições operacionais da unidade industrial. Em síntese, pode-se dizer que, o caminho mais apropriado é a execução do projeto caso a caso, pois a qualidade do concentrado fosfático sofrerá, mesmo para uma determinada jazida, alterações com o decorrer do aprofundamento da lavra.

A simulação em unidade piloto tem sido o recurso mais difundido para avaliar o comportamento de concentrados fosfáticos frente aos processos de produção de ácido fosfórico. Impondo ao sistema reacional condições operacionais variadas, é possível verificar o comportamento do fosfato em termos de produtividade, qualidade do ácido produzido e potencial de recuperação de fósforo.

Os fosfatos ígneos nacionais, testados em unidade piloto, mostraram peculiaridades quanto a cinética de solubilização da apatita contida, influência das impurezas minerais sobre a cristalização do sulfato de cálcio e taxas de filtração, liberação de flúor etc. Esses aspectos, somados à experiência industrial de fabricação de ácido fosfórico no Brasil, merecem análises mais detidas e aprofundadas, pois sugerem a possibilidade de desenvolvimento de um processo próprio de produção, com características e recursos específicos voltados para o tratamento de fosfatos magmáticos.

Sob esta ótica, o presente trabalho visa oferecer subsídios para ampliar a compreensão do processo de obtenção de ácido fosfórico, a partir de fosfatos ígneos, e deixar, como desafio, uma proposta para o desenvolvimento de uma rota de processamento, voltada para os concentrados apatíticos nacionais.

1.3 HISTÓRICO

Após a descoberta do fósforo em 1669 (Tabela 1.1), decorreram dois séculos até a primeira produção comercial de ácido fosfórico por via úmida, para fins fertilizantes, a partir de fosforitas, por volta de 1870, na Alemanha. (Corbridge, 1985; Slack, 1968).

O processo consistia de solubilização de rocha fosfática moída, utilizando ácido sulfúrico a 16% p/p, em tanques de madeira, por bateladas. A polpa fosfórica resultante, uma mistura de fosfogesso e ácido diluído, era submetida à filtração (filtro do tipo bandeja fixa), obtendo-se um licor contendo 8-10% de P_2O_5 . Posteriormente este licor era concentrado por evaporação, em tachos revestidos de chumbo. O ácido fosfórico assim obtido era utilizado para a produção de superfosfato concentrado.

Nos Estados Unidos, a produção comercial de ácido fosfórico teve início no ano de 1890, também pelo processo de bateladas. A Stauffer Chemical fabricava, em 1897, ácido fosfórico através de acidulação de ossos com ácido sulfúrico, passando, a partir de 1912, a utilizar rocha fosfática como matéria-prima. Até 1915, utilizou-se o processo descontínuo de produção, que recebeu alguns aperfeiçoamentos, como a introdução dos filtros de placas para a separação do fosfogesso.

Em 1915, a Dorr Company, uma empresa americana, desenvolveu um novo sistema de reatores para solubilização da rocha fosfática. Este novo processo, operando de modo contínuo, consistia de uma bateria de tanques em série (digestores), nos quais a agitação da mistura de rocha fosfática e ácido (polpa fosfórica) era efetuada por meio de injeção de ar. Em seguida, o fosfogesso resultante era submetido à lavagem com água, em contra-corrente, numa bateria de decantadores. Este processo contínuo possibilitou a obtenção de ácido fosfórico com concentrações de 22-23% de P_2O_5 , bem mais elevadas em relação ao processo por bateladas, e representou um expressivo avanço na técnica de produção de ácido fosfórico pela via úmida.

Por volta de 1920, um outro significativo aperfeiçoamento foi introduzido no processo de obtenção de ácido fosfórico, com a substituição dos decantadores por filtros contínuos a vácuo, desenvolvidos pela Oliver Company. O resultado foi a produção de ácido fosfórico mais concentrado ainda, chegando a 25% de P_2O_5 .

O desenvolvimento do processo contínuo de produção de ácido fosfórico viabilizou comercialmente a utilização desta tecnologia em grande escala, tendo sido

Tabela 1.1 - Principais eventos da evolução dos processos de produção de ácido fosfórico

Data	Evento	Referência
Sec. VII-XIV	preparação de ácidos minerais (nitríco, clorídrico e sulfúrico) pelos alquimistas Geber e Basil	Agricola, 1556
1669	descoberta do fósforo branco por Hennig Brand (Brandt ?), em Hamburgo na Alemanha	Corbridge, 1985
1694	obtenção de ácido fosfórico, por Boyle, dissolvendo-se o fósforo oxidado em água	"
1775	Scheele prepara fósforo a partir de ossos	Slack, 1968
1779	descoberta do primeiro mineral portador de fósforo - piromorfita - por Gahn	Corbridge, 1985
1812	invenção do fósforo de segurança por Derosne	"
1812	Societé Coignet (França) inicia a produção de fosfato de cálcio e colas a partir de ossos	Slack, 1968
1838	produção de fósforo elementar para fósforo de segurança, na Inglaterra e França	"
1840	Justus Von Liebig reconhece o fosfato de ossos como nutrientes para os vegetais	"
1842	Lawes e Murray (Inglaterra) patenteiam fertilizantes a partir de ossos e ácido sulfúrico	"
1847	descoberta do fósforo vermelho por A. Schroeter	Trifonov, 1980
1850	produção comercial de ácido fosfórico via úmida a partir de ossos e ácido sulfúrico	Moldovan, 1969
1851	fundação da Albright & Wilson (Inglaterra), grande produtor de ácido fosfórico	Slack, 1968
1870	produção comercial de ácido fosfórico via úmida, a partir de fosforitas, por bateladas (Alemanha)	"
1890	produção comercial de ácido fosfórico via úmida (bateladas) nos EUA	"
1890	produção de fósforo elementar, em forno elétrico, na Inglaterra (John Readman)	"
1897	produção de fósforo elementar, em forno elétrico, nos EUA.	"
1897	Stauffer (EUA) desenvolve seu processo de ácido fosfórico a partir de acidulação de ossos	"
1903	descoberta das formas de hidratação do CaSO ₄ em ácido fosfórico (J. H. van't Hoff)	"
1912	Stauffer Chemical converte seu processo para acidulação de rocha fosfática	"
1912	Stauffer Chemical desenvolve processo para obtenção de ácido fosfórico grau alimentício	"
1915	desenvolvimento do processo contínuo de produção de ácido fosfórico - Dorr Company (EUA)	"
1920	introdução de filtros contínuos desenvolvidos pela Oliver Company (EUA)	"
1926	início do desenvolvimento do processo anidrita (Suécia), por Sven Nordengren	"
1927	início do desenvolvimento do processo hemihidrato-dihidrato (Suíça), pela Dorr-KPV	"
1928	primeira fábrica de ácido fosfórico em pequena escala pelo processo anidrita (Suécia - Ladskrona)	"

Tabela 1.1 (Cont.) - Principais eventos da evolução dos processos de produção de ácido fosfórico

Data	Evento	Referência
1931/32	introdução da técnica de reciclo de polpa fosfórica para controle da cristalização (W. Weber, Dorr)	Van Wazer, 1961
1932	desenvolvimento do filtro horizontal de correia por G. Wallny (Suécia - Landskrona)	Slack, 1968
1933	consolidação da base conceitual da rota hemi-dihidrato por Larsson (KPV-Dorr)	Slack, 1968
1936	patente de resfriamento de reatores de ácido fosfórico com ar (H. Howard, EUA)	Van Wazer, 1961
1937/39	introdução do filtro de mesa rotativa com rosca extratora de fosfosseno	P&K, 1991a
1929/45	desenvolvimento do resfriamento a vácuo, para reatores (Chemico?, EUA e Dorr-KPV)	Sauchelli, 1966
1943	introdução dos filtros horizontais de bandejas basculantes pela Prayon, na Bélgica	P&K, 1991a
1945	aperfeiçoamento dos filtros horizontais de mesa rotativa, pela Oliver Company, nos EUA	Waggaman, 1969
1945	primeira unidade de ácido fosfórico, Prayon, com reatores multi-tanques (Bélgica)	Davister, 1986
1953	construção de uma unidade de ácido fosfórico via anidrita (1,5 t/dia P ₂ O ₅) na Itália, por Nordengren	Slack, 1968
1953	desenvolvimento do reator monocuba (tanque único) pela Saint-Gobain, na França	Ducros, 1977; Batoz, 1982
1954	aperfeiçoamento do processo hemidrato/dihidrato (recristalização) pela Nissan (Japão)	Slack, 1968
1956	construção de uma unidade de ácido fosfórico via anidrita (35 t/dia P ₂ O ₅) em Landskrona - Suécia	"
1958	início do desenvolvimento de processo próprio de ácido fosfórico, via dihidrato, pela Fisons (Inglaterra)	"
1959	conversão da fábrica de ácido fosfórico, via anidrita, de Landskrona para hemidrato - problemas técnicos	"
1959	desenvolvimento do reator multi-compartimentos em escala piloto, pela Dorr-Oliver	Slack, 1968
1961	introdução do reator multi-compartimentos pela Dorr-Oliver, nos EUA	Leyshon, 1978
1961	desenvolvimento do processo dihidrato-hemidrato (Central Glass-Prayon)	Coppe-Rust, s.d.
1961	desenvolvimento do filtro UCEGO, pela Union Chimique (Bélgica) e Pechiney-Saint Gobain (França)	P&K, 1980
1962	primeira unidade de ácido fosfórico, Prayon, com reator multi-compartimentado (IMC, EUA)	Banford, 1963
1963	conversão para dihidrato da unidade de ácido fosfórico de Landskrona - problemas técnicos	Slack, 1968
1966	primeira unidade de fosfórico, Fisons, com reator multi-compartimentado (Inglaterra)	"
1966	consolidação, em escala piloto, do processo hemi-dihidrato (Sigmaster & Breyer)	"
1969	unidade industrial, hemi-dihidrato dupla filtração/ácido fosfórico concentrado (Dorr-Oliver HYS)	Leyshon, 1978
1973	conversão da fábrica, via hemi-dihidrato, Dorr-Oliver HYS para dihidrato - problemas técnicos	Uusitalo, 1978
1983/84	desenvolvimento de processos: hemidrato 3 cristais e duplo dihidrato (Prayon)	P&K, 1991a
1984/2000	otimizações processuais e aumento do tamanho das unidades industriais	Leyshon, 1999; P&K, 1999

construídas, até 1929, unidades com capacidades de processamento de 25 a 120 t/dia de rocha fosfática (Slack, 1968).

Em 1932, a Dorr Company construiu para a Cominco - Consolidated Mining and Smelting Company (Canadá) - a maior unidade de ácido fosfórico para a época. Esta fábrica era composta por três linhas de processamento, de 150 t/dia de rocha fosfática, cada uma. Nesta unidade industrial introduzia-se uma inovação a mais, que consistia do reciclo de polpa fosfórica (reciclo de fosfogesso) para melhorar o controle da cristalização. Isto possibilitou a obtenção de cristais de fosfogesso de maior tamanho, melhorando sobretudo a filtrabilidade da polpa fosfórica e a lavabilidade da torta no filtro; proporcionou, também, aumento da capacidade produtiva e da recuperação do P_2O_5 solúvel, para níveis ao redor de 95%. Com este processo, foi possível a produção de ácido fosfórico mais concentrado ainda, obtendo-se um primeiro filtrado com teores de 30-32% de P_2O_5 (Slack, 1968).

Naquela unidade da Cominco, a filtração da polpa fosfórica era efetuada em dois estágios, utilizando-se três filtros de tambor: a torta resultante dos dois primeiros filtros (1º. estágio) era repolpada com ácido fraco de lavagem e submetida ao terceiro filtro (2º. estágio) para lavagem com água. O resultado desta concepção era uma extração do P_2O_5 solúvel em contra-corrente, que possibilitava a obtenção do 1º. filtrado (licor) com elevada concentração. Apesar disso, os filtros do tipo tambor mostraram-se inadequados para operações de lavagem de torta de fosfogesso, em razão do elevado número de estágios requeridos para uma extração satisfatória de P_2O_5 solúvel, e da formação de incrustações de sulfato de cálcio e fluossilicatos de sódio e potássio, dentre outras, que dificultavam a sua operacionalidade (Slack, 1968).

Progressos adicionais, no processo de produção de ácido fosfórico, foram obtidos com a introdução do filtro horizontal a vácuo, do tipo esteira, desenvolvido em Landskrona, na Suécia, em 1932. Pela primeira vez, então, era possível lavar a tela a cada ciclo de filtração. A concepção plana e horizontal permitiu também reunir as operações de filtração e lavagens de torta num único equipamento, facilitando o controle operacional da linha de produção.

Em 1943, foi desenvolvido pela Prayon (Bélgica) o filtro horizontal a vácuo do tipo bandejas basculantes. Ao final da década de 30, a Prayon utilizou um filtro de mesa horizontal, com rosca extratora de fosfogesso. Problemas de rasgamento frequente da

tela filtrante pela rosca extratora levaram a empresa a abandonar este equipamento e desenvolver o filtro de bandejas basculantes (P&K, 1991a).

Em 1945, a Oliver Company introduziu alguns aperfeiçoamentos no filtro horizontal de mesa rotativa e rosca extratora de fosfogesso. A remoção do fosfogesso era incompleta, restando sobre a tela uma camada de 3 mm de espessura, contendo água de lavagem. Esta camada remanescente de fosfogesso era incorporada novamente à polpa fosfórica alimentada no filtro, por intermédio de injeção de ar através da tela filtrante, em contra-fluxo. Todavia, esta concepção do equipamento causava diminuição do teor de P_2O_5 da polpa fosfórica e impedia a lavagem da tela após cada ciclo de filtração (Waggaman, 1969; Slack, 1968).

Somente em 1961, o filtro de mesa rotativa com rosca extratora começou, novamente, a ser alvo de aperfeiçoamentos, com os trabalhos conjuntos realizados pelas empresas Union Chimique (Bélgica) e Pechiney-Saint Gobain (França). Desse desenvolvimento resultou o filtro UCEGO, no qual a tela era lavada com jatos de água pressurizada ao final de cada ciclo, para remoção de fosfogesso remanescente e limpeza do tecido filtrante. O primeiro filtro industrial desta concepção, com $8,6 \text{ m}^2$ de área filtrante, foi instalado, em 1963, numa unidade de ácido fosfórico da Rhône-Progil, em Rouen, na França, tornando-se, desde então, um equipamento consagrado no contexto da produção mundial de ácido fosfórico (Barloy, 1973).

No período de 1926-1939, as pesquisas na Europa concentraram-se no desenvolvimento de um processo para a produção direta de ácido fosfórico de alta concentração - 40 a 50% P_2O_5 -, através da formação de sulfato de cálcio na forma de hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), ao invés de dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Sven Nordengreen (Suécia), iniciou seus trabalhos de pesquisa em 1926 sobre as condições de precipitação dos diversos hidratos de sulfato de cálcio no sistema $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$, que resultou no desenvolvimento de um processo de produção de ácido fosfórico concentrado via anidrita. Embora esta técnica não tenha se difundido, em razão dos graves problemas de corrosão, ocasionados pela elevada temperatura da reação ($>125 \text{ }^\circ\text{C}$), os conhecimentos adquiridos proporcionariam o desenvolvimento da rota de processamento hemihidrato, estágio único (1928-1932).

Em 1927, na Suíça, um outro grupo de pesquisadores, da KPV trabalhando em cooperação com a Dorr Company (EUA), desenvolveu o processo de recristalização do hemihidrato. Este novo processo, Dorr-KPV, consistia das seguintes etapas:

- precipitação do sulfato de cálcio como hemihidrato, no primeiro estágio;
- extração de ácido fosfórico concentrado na primeira filtração;
- recristalização do sulfato de cálcio como dihidrato no segundo estágio;
- segunda filtração para recuperação do P_2O_5 solúvel remanescente.

Este processo, precursor da atual rota hemihidrato-dihidrato (HDH), possibilitou a obtenção de ácido fosfórico com 35% de P_2O_5 e recuperações acima de 98%. Implantado em escala industrial na Inglaterra, este processo não foi bem sucedido, devido a dificuldades no controle das condições operacionais, equipamentos inadequados e problemas de corrosão e de materiais de construção. Todavia, estes trabalhos contribuíram para aprimorar a compreensão e os fundamentos do controle do teor de sulfato na reação.

A Nissan Chemical Industries, iniciou no Japão em 1932, sua produção de ácido fosfórico, utilizando o processo dihidrato. No início da década de 1950, a Nissan modernizou sua fábrica, introduzindo os filtros contínuos. Entretanto, devido as limitadas reservas naturais de gipsita no Japão para utilização na indústria cimenteira e construção civil, a Nissan desenvolveu, em 1954, um processo de produção de ácido fosfórico, denominado de Nissan H, que possibilitava a obtenção de fosfogesso de maior pureza. Este processo proporcionou ao Japão aumentar o aproveitamento da rocha fosfática, importada na sua totalidade.

O processo Nissan H consiste da solubilização de rocha fosfática moída em reatores agitados, precipitando o sulfato de cálcio como hemihidrato, nessa etapa. Em seguida, recristaliza-se o sulfato de cálcio, passando de hemihidrato para dihidrato, através da redução da temperatura dos reatores, para então efetuar a separação do fosfogesso resultante por filtração, com lavagens da torta em contra-corrente. A recuperação alcançada neste processo é da ordem de 97 a 98,5% em P_2O_5 e a qualidade do fosfogesso obtido permite sua utilização sem tratamentos adicionais.

Outras empresas japonesas, como a Mitsubishi e NKK, também desenvolveram seus respectivos processos de ácido fosfórico, segundo o mesmo princípio de recrystalizar o hemihidrato antes da etapa de filtração (Slack, 1968).

Nos EUA, as pesquisas realizadas no campo do ácido fosfórico por volta de 1965-1966 concentraram-se no desenvolvimento de um processo em que a recrystalização do hemihidrato fosse efetuada após a filtração. Singmaster & Breyer, através de simulações em unidade piloto, demonstraram a possibilidade de obtenção direta de ácido fosfórico com 40-42% de P_2O_5 e recuperações próximas a 98% em P_2O_5 , pela rota do hemihidrato-dihidrato.

Os trabalhos realizados pela Dorr-KPV, Nordengreen e Singmaster & Breyer estabeleceram os fundamentos dos atuais processos de ácido fosfórico pela rota hemihidrato-dihidrato com dupla filtração, antes e após a recrystalização (Dorr-Oliver HYS, Nissan C, Norsk Hydro) e pela rota hemihidrato estágio simples (Norsk Hydro), que possibilitam, ambos, a obtenção de ácido fosfórico concentrado, no primeiro filtrado, com teores de 40-50% de P_2O_5 .

Em 1969, entrou em operação na Finlândia (fosfato de Kola) uma outra unidade industrial com o processo de produção de ácido fosfórico hemihidrato-dihidrato (Dorr-Oliver HYS), aperfeiçoado pela Dorr-Oliver, que possibilitava a obtenção de fosfogesso de pureza elevada e ácido concentrado, com 42-44% de P_2O_5 (Scott, 1974). Esta unidade operou até 1973, quando então foi convertida ao processo dihidrato, por problemas operacionais.

No Japão, a Nissan também trabalhou, entre 1974 e 1975, no desenvolvimento do seu próprio processo hemihidrato-dihidrato, de dupla cristalização, denominado de Nissan C, similar ao processo Dorr-Oliver HYS (Miyamoto, 1978).

Na linha de recrystalização, um outro processo que merece destaque é o Central-Prayon, desenvolvido, em 1961. Este processo, que possibilita a obtenção de sulfato de cálcio suficientemente puro para outras aplicações, consiste em:

- precipitação do sulfato de cálcio como dihidrato, no primeiro estágio;
- extração de ácido concentrado (32-35% P_2O_5), na primeira filtração;
- recrystalização do sulfato de cálcio como hemihidrato no segundo estágio;
- segunda filtração para recuperação do P_2O_5 solúvel remanescente.

Paralelamente à evolução dos processos, no que se refere ao tipo de cristal de sulfato de cálcio e à concentração do ácido fosfórico obtido no primeiro filtrado, uma outra linha de transformações ocorria nos reatores de solubilização de rocha fosfática.

Em 1953, a Sain-Gobain desenvolveu o reator monocuba, um tanque único sem divisórias e compartimentos, dotado, apenas, de um agitador central (Ducros, 1977). Esta concepção introduzia grande simplificação no sistema reacional, até então construído usualmente pelo método multitanques ou combinações de tanques compartimentados.

Seguindo esta tendência, a Dorr-Oliver desenvolveu em 1961 seu reator do tipo tanque único, porém, dotado ainda de compartimentos. Enquanto isso, a Prayon deixa a concepção multitanques em 1962, quando adota o reator multicompartimentado (Leyshon, 1978; Banford, 1963).

A obtenção de ácido, cada vez mais concentrado, foi a diretriz básica que norteou a busca de inovações e otimizações da técnica de produção de ácido fosfórico pela via úmida, a partir de ácido sulfúrico. Outras inovações, como utilização de ácidos clorídrico e nítrico, criaram também variantes desta técnica.

Em 1915-1919, as unidades construídas nos EUA apresentavam capacidades ao redor de 10 t/dia de P_2O_5 ; com a introdução do processo Dorr, contínuo, em 1932, a capacidade atingiu a marca de 100 t/dia de P_2O_5 . A partir de 1966, a capacidade das fábricas de ácido fosfórico evoluiu para o patamar de 1.000-1.500 t/dia de P_2O_5 . Em 1999, a capacidade de produção de uma única linha atingiu a marca de 2.650 t/dia de P_2O_5 , pela rota dihidrato, com reatores de volume acima de 4.200 m³, evidenciando assim o impacto das inovações e avanços tecnológicos (Tabela 1.2).

A evolução do tamanho das unidades industriais de ácido fosfórico mostra que foram necessários cerca de 45 anos para passarem de 10 a 850 t/dia de P_2O_5 e apenas 15 anos para dobrarem de capacidade, alcançando a marca de 1.500 t/dia de P_2O_5 . Pela rota dihidrato, a evolução da técnica de construção de reatores de grande porte abre, assim, caminho para a construção de fábricas de ácido fosfórico com capacidade superior a 2.700 t/dia de P_2O_5 .

Pela rota hemihidrato, existem, atualmente, fábricas operando com capacidade de 1.800 t/dia de P_2O_5 (Earl, 1985; Leyshon, 1999; P&K, 1999).

Tabela 1.2 - Evolução da capacidade de produção de processos de ácido fosfórico

Período	Processo	Ácido		Capacidade t/dia P_2O_5
		% P_2O_5	t/dia P_2O_5	
1. Dihidrato				
1870-1915	descontínuo (1 a 2 t de P_2O_5 /batedada); precipitação de dihidrato ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	10 a 15	desconhecida	
1915-1919	processo contínuo; reação em multi-tanques e decantação em contra-corrente	22 a 23	10	
1919-1931	multi-tanques, decantação em contra-corrente e filtros contínuos de tambor	25	40	
1931-1952	reciclo de fosfógeno, filtros horizontais de mesa rotativa e bandejas basculantes	28 a 30	100	
1952-1961	reator monocuba (tanque único, agitador único), filtros horizontais	28 a 30	250	
1961-1965	reator multi-compartimentado, reator monocuba, filtros horizontais	28 a 30	850	
1965-1979	reator multi-compartimentado, reator monocuba, filtros horizontais	28 a 30	1.000	
1979-1998	reator multi-compartimentado, reator monocuba, filtros horizontais	28 a 30	1.500	
1998-2000	reator multi-compartimentado, reator monocuba, filtros horizontais	28 a 30	2.650	
2. Anidrita/hemihidrato				
1926-1930	desenvolvimento de processos - anidrita ($CaSO_4$) e hemihidrato ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)	35 a 45		
1930-1932	desenvolvimento do filtro horizontal do tipo esteira	40 a 45	15	
1932-1953	processo anidrita, filtro horizontal de esteira	40 a 45	35	
1954-1956	processo anidrita, filtro horizontal de esteira	42 a 45	35	
1956-1959	processo hemihidrato, filtro horizontal de esteira	30 a 32	50 a 200	
1954-1968	processo hemihidrato com recristalização, filtro horizontal	40 a 48	240 - 500	
1969-1998	processo hemihidrato-dihidrato, dupla filtração	40 a 48	1.800	
1998-2000	processo hemihidrato estágio único (HH), filtração única			

Fonte: (Slack, 1968; Scott, 1974; Robinson, 1978; Usitalo, 1978; Ducros, 1977; Leyshon, 1978; P&K, 1991a; P&K, 1999)

2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

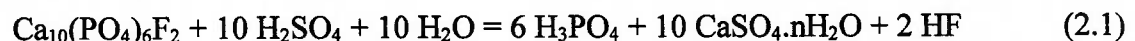
2.1 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

2.1.1 Processos Via Úmida

As principais rotas de obtenção de ácido fosfórico, pela via úmida, utilizam os seguintes ácidos minerais: sulfúrico, clorídrico e nítrico. Vale destacar que estes ácidos minerais são produzidos a partir de matérias-primas abundantes - enxofre, cloreto de sódio e nitrogênio do ar - de baixo custo, fáceis de se obter e purificar. A rota de processamento mais difundida é a sulfúrica, considerada a mais simples de todas.

2.1.2 Processos Via Ácido Sulfúrico

Estes processos utilizam o ácido sulfúrico como agente de ataque da rocha fosfática, cuja estrutura cristalina é destruída e o radical fosfato é colocado em solução na forma de ácido fosfórico. Trata-se de uma reação química heterogênea sólido-líquido, que resulta numa polpa reacional constituída basicamente de cristais de sulfato de cálcio, ácido fosfórico e ácido fluorídrico:



onde $n = 2, 1/2$ ou 0 .

O sulfato de cálcio precipitado no meio fosfórico pode apresentar vários graus de hidratação, dependendo da concentração de P_2O_5 e temperatura do meio reacional (Dahlgren, 1960a; Dahlgren, 1960b).

As condições físico-químicas, no ambiente em que a rocha fosfática é solubilizada, favorecem a precipitação predominante do cálcio na forma de uma das seguintes fases cristalinas:

- anidrita (AH) - CaSO_4
- hemihidrato (HH) - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
- dihidrato (DH) - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fosfogesso)

O sulfato de cálcio assim formado, como anidrita (AH), hemihidrato (HH) ou dihidrato (DH), é então separado do ácido fosfórico resultante por intermédio de operação unitária convencional de separação sólido-líquido (filtração, centrifugação etc.). Combinações de condições operacionais de ataque/cristalização, e quantidade de operações de separação do sulfato de cálcio, resultam num grande número de possibilidades de rotas de processamento para produção de ácido fosfórico, que podem ser classificadas quanto: (i) ao número de operações de separação sólido-líquido, (ii) número de formas cristalinas de sulfato de cálcio (AH, HH e DH) e (iii) número de ácidos resultantes.

Na Tabela 2.1 estão compiladas algumas alternativas possíveis de processos para fabricação de ácido fosfórico. Pode-se notar que poucas combinações chegaram até a escala comercial, devido a: (i) condições operacionais que restringem a utilização de materiais de construção disponíveis, (ii) restrições de ordem térmica e (iii) de ordem econômica. Pode-se visualizar também, o grande potencial de desenvolvimento existente no campo da fabricação de ácido fosfórico, pelas inúmeras combinações possíveis de cristais de sulfato de cálcio e separações sólido-líquido .

No entanto, as alternativas de processo mais difundidas estão alicerçadas na economicidade, uma vez que as diretrizes básicas para a utilização de uma determinada técnica estão voltadas para altas recuperações de P_2O_5 , ácidos mais concentrados e baixos custos operacionais e de investimento.

a) Processos com separação sólido-líquido em um estágio

Nesta família de processos de obtenção de ácido fosfórico, a separação do sulfato de cálcio é efetuada num único estágio (Figura 2.1). As diversas rotas de processamento são diferenciadas pelo número de operações de cristalização, pelas formas de hidratação dos cristais de sulfato de cálcio (anidrita, hemihidrato e dihidrato) e pelas suas combinações. Estes processos podem ser do tipo cristal único, dois cristais, três cristais etc, sendo que as concepções com mais de dois cristais, em que pese a possibilidade de serem implementadas tecnicamente, são pouco atrativas do ponto de vista de aplicação industrial.

Tabela 2.1 - Alternativas de processos de ácido fosfórico em função do número de separações sólido-líquido e tipo de cristal

Alternativa de processo	Codificação		Exploração científica	Exploração comercial		P ₂ O ₅ ácido %	Recuperação (P ₂ O ₅ ,%)	Temperatura °C
	processo	usual		passado	atual			
1. Separação em estágio único ^(a)								
1.1. Um cristal								
1.1.1. anidrita	AH		sim	sim	não	>50	baixa	125
1.1.2. hemihidrato	HH	HH	sim	sim	sim	>40	baixa	100
1.1.3. dihidrato	DH	DH	sim	sim	sim	~30	alta	75
1.2. Dois cristais								
1.2.1. anidrita/hemihidrato	AH/HH							
1.2.2. hemihidrato/dihidrato	HH/DH	HRC ^(b)	sim	sim	sim	~30	alta	100/60
1.2.3. hemihidrato/anidrita	HH/AH							
1.2.4. dihidrato/hemihidrato	DH/HH							
1.3. Três cristais ^(c)								
1.3.1. anidrita/hemihidrato/dihidrato	AH/HH/DH							
1.3.2. anidrita/hemihidrato/anidrita	AH/HH/AH							
1.3.3. hemihidrato/dihidrato/hemihidrato	HH/DH/HH							
1.3.4. dihidrato/hemihidrato/dihidrato	DH/HH/DH							
1.3.5. dihidrato/hemihidrato/anidrita	DH/HH/AH							

Notas:

a) estes processos produzem apenas um tipo de ácido fosfórico.

b) hemihidrato com recristalização para dihidrato

c) as concepções com mais de dois cristais (três, quatro etc.) apresentam pouca atratividade em termos industriais.

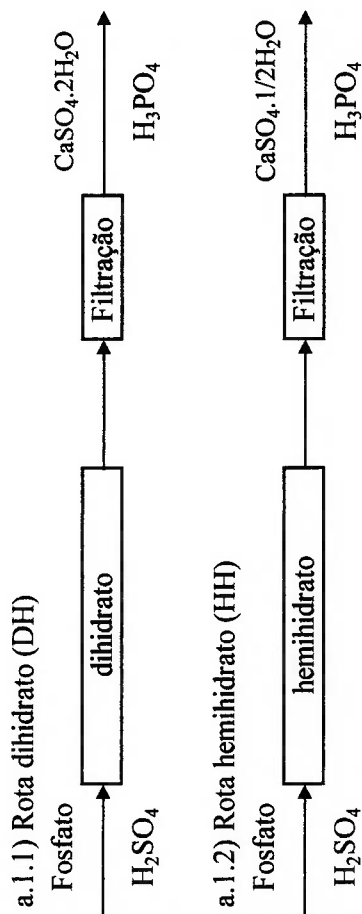
Tabela 2.1 (Cont.) - Alternativas de processos de ácido fosfórico em função do número de separações sólido-líquido e tipo de cristal

Alternativa de processo	Codificação		Exploração científica	Exploração comercial		P ₂ O ₅ ácido (%)	Recuperação (P ₂ O ₅ ,%)	Temperatura °C
	processo	usual		passado	atual			
2. Separação em dois estágios								
2.1. Um cristal								
2.1.1. anidrita	AH-AH							
2.1.2. hemihidrato	HH-HH							
2.1.3. dihidrato	DH-DH	DDPP	sim			>35	alta	75/75
2.2. Dois cristais								
2.2.1. anidrita-hemihidrato	AH-HH							
2.2.2. hemihidrato-dihidrato	HH-DH	HDH	sim	sim	sim	>45	alta	100/60
2.2.3. hemihidrato-anidrita	HH-AH							
2.2.4. dihidrato-hemihidrato	DH-HH	CPP	sim	sim	sim	>32	alta	75/100
2.3. Três cristais								
2.3.1. anidrita-hemihidrato/anidrita	AH-HH/AH							
2.3.2. hemihidrato-anidrita/hemihidrato	HH-AH/HH							
2.3.3. anidrita/hemihidrato-anidrita	AH/HH-AH							
2.3.4. hemihidrato/anidrita-hemihidrato	HH/AH-HH							
2.3.5. hemihidrato-dihidrato/hemihidrato	HH-DH/HH	PH3	sim			>40	alta	100/75/100
2.3.6. dihidrato-hemihidrato/dihidrato	DH-HH/DH							
2.3.7. hemihidrato/dihidrato-hemihidrato	HH/DH-HH							
2.3.8. dihidrato/hemihidrato-hemihidrato	DH/HH-DH							
2.4. Quatro cristais ^(d)								
2.4.1. di/hemi-di/hemi	DH/HH-DH/HH							
2.4.2. di/hemi-hemi/di	DH/HH-HH/DH							
2.4.3. hemi/di-hemi/di	HH/DH-HH/DH							
2.4.4. hemi/di-di/hemi	HH/DH-DH/HH							

Notas: (d) não foram consideradas as alternativas envolvendo anidrita (AH)

a) Separação em estágio único

a.1) Processos cristal único



a.2)- Processos dois cristais

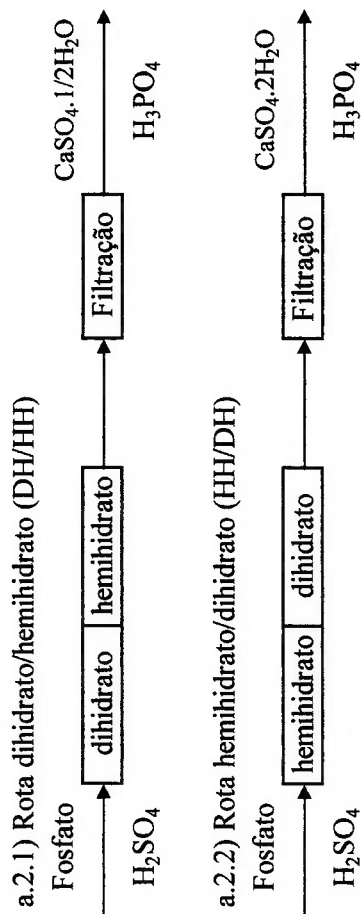


Figura.2.1 - Principais arranjos básicos de rotas de ácido fosfórico via separação em estágio único.

a.1) Cristal único

Nos processos do tipo **separação em estágio único/cristal único**, as condições físico-químicas do meio reacional favorecem a formação predominante de uma das fases cristalinas mencionadas. Nesta classe, destacam-se os processos dihidrato (DH) e hemihidrato (HH). Desses, a rota dihidrato é a mais difundida, por causa de sua simplicidade e versatilidade para processar os mais variados tipos de rochas fosfáticas (IFDC, 1978). A rota hemidrato (estágio único) apresenta limitações quanto a recuperação de P_2O_5 . A rota anidrita (AH) não se difundiu comercialmente, em razão de graves problemas de filtração e corrosão, deixando todavia um campo aberto para pesquisas e oportunidades, haja vista a disponibilidade de novos materiais na atualidade.

a.2) Dois cristais

Neste grupo, estão os processos denominados de **separação em estágio único/dois cristais**. Nestas rotas de processamento, o sulfato de cálcio cristaliza-se, primeiramente, numa dada forma hidratada, sendo em seguida convertido para outra forma, com grau de hidratação diferente, para então ser submetido à operação de separação sólido-líquido. Estes processos são também chamados de cristal duplo, com recristalização. As três formas de sulfato de cálcio, anidrita, hemihidrato e dihidrato sugerem as seguintes combinações de processamento, com dois cristais e separação em estágio único:

- AH/HH, anidrita/recristalização para hemihidrato;
- HH/AH, hemihidrato/recristalização para anidrita;
- HH/DH, hemihidrato/recristalização para dihidrato;
- DH/HH, dihidrato/recristalização para hemihidrato.

A estabilidade das fases cristalinas de sulfato de cálcio é dependente da temperatura e da concentração de P_2O_5 do meio reacional. Assim, a temperatura de estabilidade da anidrita é maior que a temperatura de estabilidade do hemihidrato, que por sua vez é maior que a temperatura de estabilidade do dihidrato:

$$T_{AH} > T_{HH} > T_{DH} \quad (2.2)$$

Devido a intensa liberação de calor durante o ataque, os reatores de solubilização de rocha fosfática necessitam de resfriamento para o controle da temperatura de reação. A operação de resfriamento é bem mais fácil e econômica que uma operação de aquecimento.

Assim, das alternativas de processo de separação em estágio único/dois cristais, as mais promissoras do ponto de vista prático são as combinações AH/HH e HH/DH, sendo que as condições operacionais da primeira resultam em extrema agressão aos equipamentos, enquanto a segunda já foi explorada técnica e comercialmente.

O processo Nissan H enquadra-se na categoria HH/DH, pois o ataque da rocha fosfática é conduzido primeiramente na condição de formação de hemihidrato (HH), que em seguida é recristalizado para dihidrato (DH), e separado do ácido fosfórico por filtração.

b) Processos com separação sólido-líquido em dois estágios

Nessa outra família de processos de obtenção de ácido fosfórico, estão aqueles que operam com separação do sulfato de cálcio em dois estágios (Figura 2.2). Nesses processos, o ataque da rocha fosfática é efetuado numa dada condição, cristalizando-se o sulfato de cálcio com um determinado grau de hidratação, que é separado do ácido fosfórico resultante no primeiro estágio (separação primária); em seguida, estes cristais são novamente processados e submetidos a uma segunda etapa de separação do ácido fosfórico (separação final). Estes processos, com separação do sulfato de cálcio em dois estágios, podem ser denominados de cristal único, dois cristais, três cristais, quatro cristais etc.

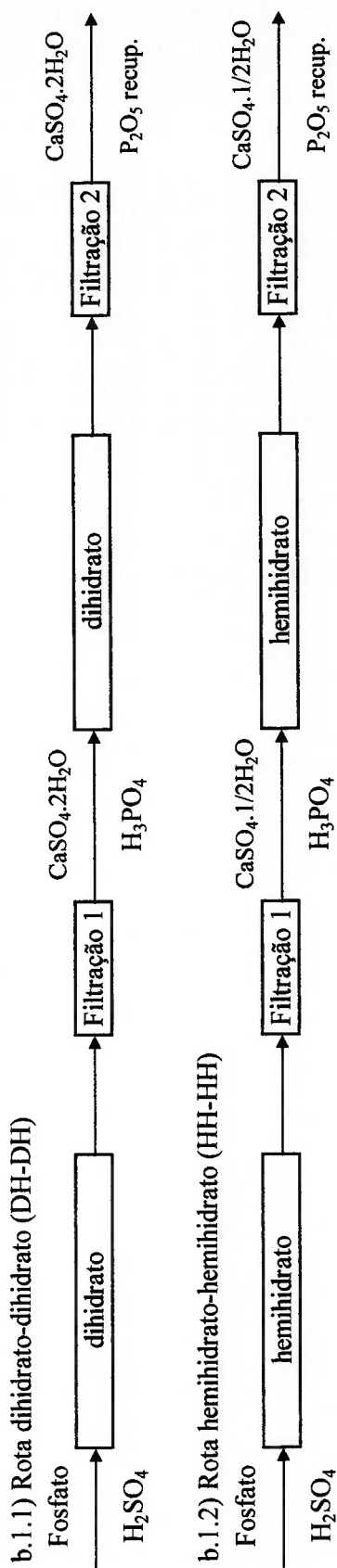
b.1) Cristal único

Neste grupo de processos, as três formas de sulfato de cálcio, anidrita, hemihidrato e dihidrato são mantidas nos dois estágios de separação:

- AH-AH, anidrita-separação-anidrita-separação;
- HH-HH, hemihidrato-separação-hemihidrato-separação;
- DH-DH, dihidrato-separação-dihidrato-separação;

b) Separação em dois estágios

b.1) Processos cristal único



b.2) Processos dois cristais

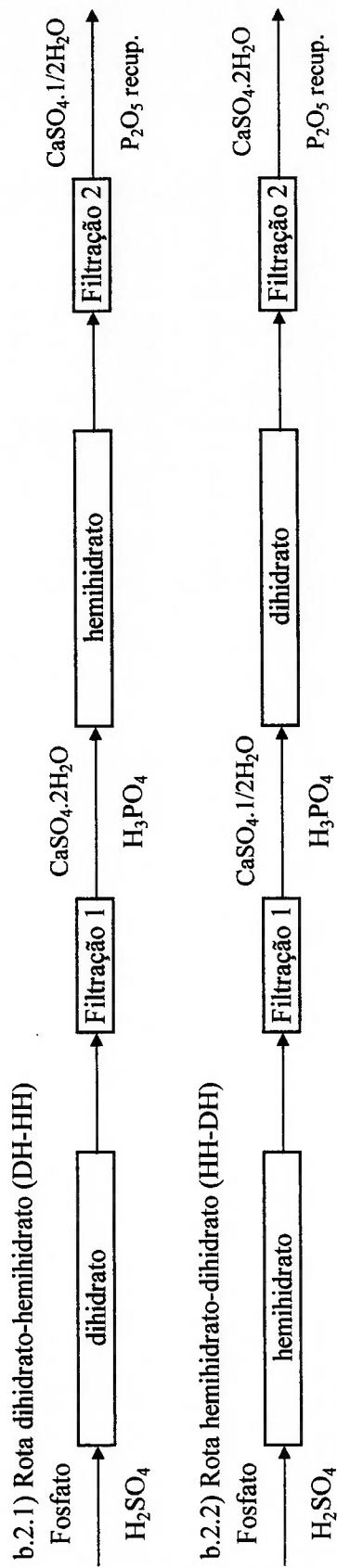


Figura.2.2 - Principais arranjos básicos de rotas de ácido fosfórico via separação em dois estágios.

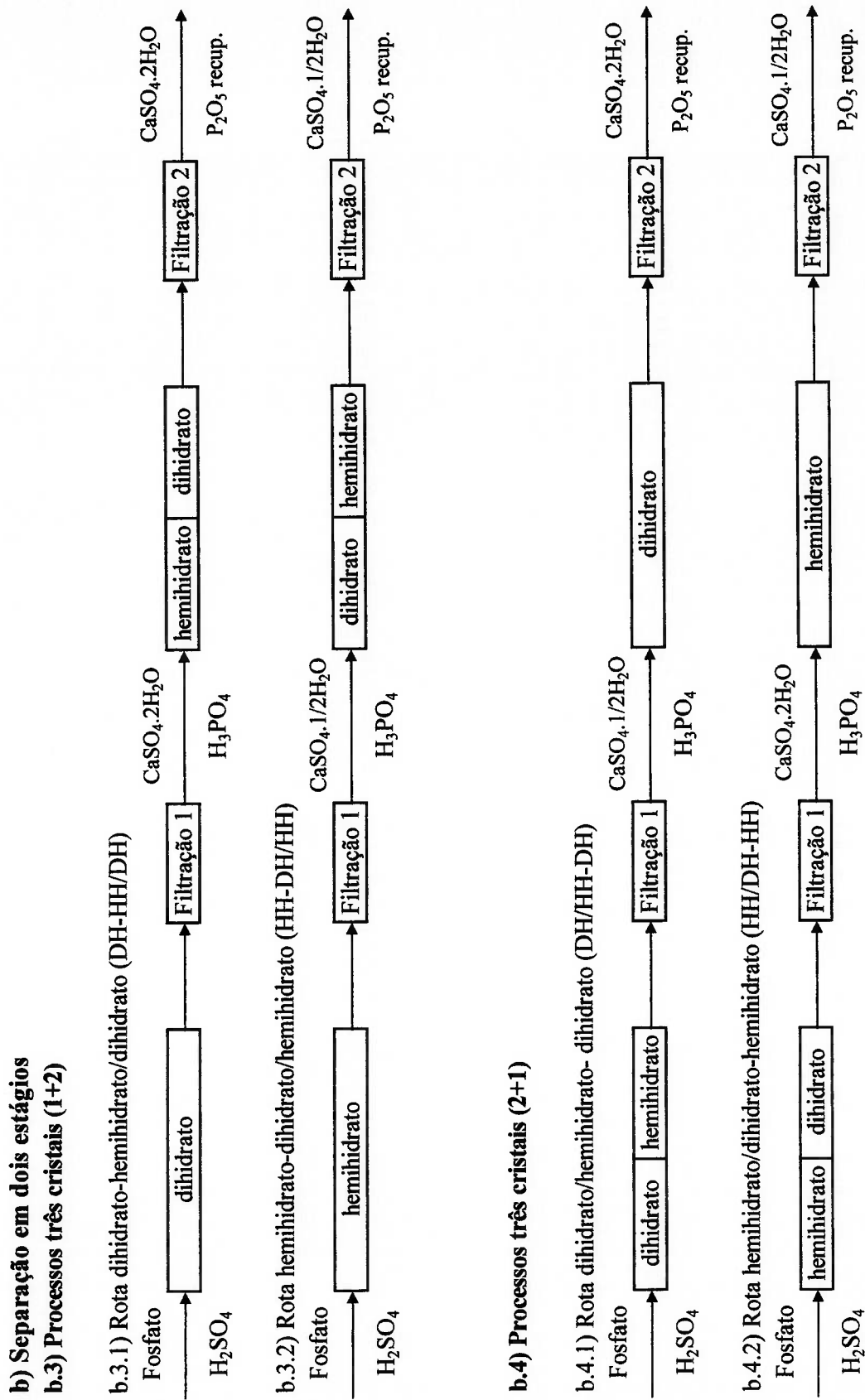


Figura.2.2 (Cont.) - Principais arranjos básicos de rotas de ácido fosfórico de separação em dois estágios.

b) Separação em dois estágios
b.5) Processos quatro cristais (2+2)

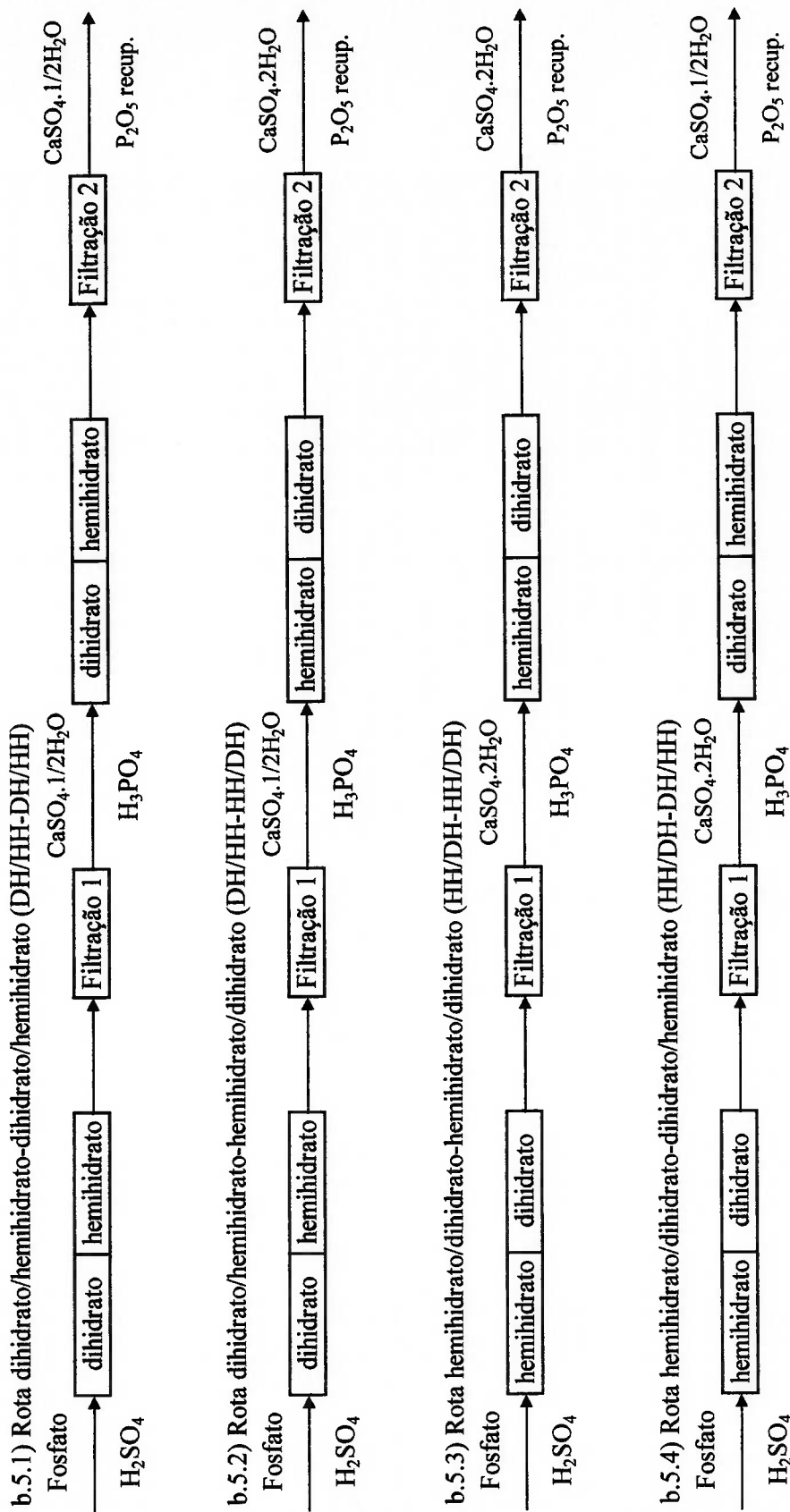


Figura.2.2 (Cont.) - Principais arranjos básicos de rotas de ácido fosfórico via separação em dois estágios.

Destas alternativas, o processo DH-DH (duplo dihidrato) já foi testado em unidade piloto pela Prayon (Double Dihydrate Prayon Process - DDPP), visando a obtenção de ácido de alta concentração (>35% em P_2O_5), com reatores operando a baixa temperatura (Earl, 1985).

b.2) Dois cristais

Neste grupo, os processos caracterizam-se pela mudança do grau de hidratação do sulfato de cálcio, ao passarem do primeiro para o segundo estágio. Novamente, as três formas de sulfato de cálcio (anidrita, hemihidrato e dihidrato) podem resultar nas seguintes combinações:

- AH-HH, anidrita-separação-hemihidrato-separação;
- HH-AH, hemihidrato-separação-anidrita-separação;
- HH-DH, hemihidrato-separação-hemihidrato-separação;
- DH-HH, dihidrato-separação-hemihidrato-separação.

Destes processos, dois foram explorados comercialmente: (i) a rota HH-DH, também conhecida como HDH (processos Dorr-Oliver HYS, Norsk Hydro, Nissan C), que possibilita a obtenção de ácido fosfórico de elevada concentração em P_2O_5 e fosfogesso de alta pureza e, (ii) a rota DH-HH, processo conhecido como Central-Prayon (Central Prayon Process - CPP), que possibilita a obtenção de ácido fosfórico medianamente concentrado e sulfato de cálcio de alta pureza, na forma de hemihidrato.

As alternativas HH-AH e AH-HH podem ser consideradas pouco atrativas do ponto de vista energético e, em razão das elevadas temperaturas exigidas para a estabilização da anidrita, apresentam grande potencial de corrosão dos equipamentos.

b.3) Três cristais

A combinação das três formas de cristais de sulfato de cálcio, antes de cada uma das duas etapas de separação sólido-líquido, proporciona um grande número de alternativas de processamento. Operações de recristalização, antes de cada separação, possibilitam combinações como: (i) um cristal antes da primeira separação e dois cristais antes da segunda separação (processos 1+2) e (ii) dois cristais antes da primeira

separação e um cristal antes da segunda separação (processos 2+1). As seguintes alternativas ilustram as possibilidades consideradas:

- AH-HH/AH, anidrita-separação-hemihidrato/anidrita-separação;
- HH-AH/HH, hemihidrato-separação-anidrita/hemihidrato-separação;
- AH/HH-AH, anidrita/hemihidrato-separação-anidrita-separação;
- HH/AH-HH, hemihidrato/anidrita-separação-hemihidrato-separação;
- HH-DH/HH, hemihidrato-separação-dihidrato/hemihidrato-separação;
- DH-HH/DH, dihidrato-separação-hemihidrato/dihidrato-separação;
- HH/DH-HH, hemihidrato/dihidrato-separação-hemihidrato-separação;
- DH/HH-DH, dihidrato/hemihidrato-separação-dihidrato-separação.

Dessas combinações, a alternativa HH-DH/HH já foi explorada tecnicamente pela Prayon (Processo PH3), visando a produção de ácido fosfórico de alta concentração, sulfato de cálcio de alta pureza e obtenção de elevados índices de recuperação de P_2O_5 no processo.

b.4) Quatro cristais

Considerando apenas as formas hemihidrato e dihidrato de sulfato de cálcio, podem ser efetuadas as seguintes combinações:

- DH/HH-DH/HH, di./hemihidrato-separação-dihidrato/hemihidrato-separação;
- DH/HH-HH/DH, di./hemihidrato-separação-hemihidrato/dihidrato-separação;
- HH/DH-HH/DH, hemi./dihidrato-separação-hemi./dihidrato-separação;
- HH/DH-DH/HH, hemi./dihidrato-separação-di./hemihidrato-separação.

Dessas combinações, sob a ótica do balanço de energia dos reatores, somente as duas últimas alternativas, HH/DH-HH/DH e HH/DH-DH/HH apresentam potencial para aplicação industrial, visando a obtenção de altas recuperações de P_2O_5 , ácido fosfórico concentrado e sulfato de cálcio de pureza elevada.

c) Processos com separação sólido-líquido em mais de dois estágios

Do ponto de vista técnico, outras famílias de processos, com três ou mais estágios de separação sólido-líquido, envolvendo quatro ou mais cristais, poderiam ser

concebidas, o que resultaria, genericamente, nos processos de **separação em multiestágios/multicristais/multiácidos**. Entretanto, do ponto de vista prático, uma unidade de ácido fosfórico tende a comportar, por razões de ordem econômica, apenas duas etapas de separação sólido-líquido, realizadas em geral através de filtros horizontais, que são equipamentos de grande porte e onerosos. Quanto ao número de cristalizações e formas de hidratação do sulfato de cálcio, os processos com quatro cristais representam, em termos práticos, o limite de operações de cristalização numa unidade industrial de ácido fosfórico.

d) Processos comerciais de produção de ácido fosfórico

Os principais processos de obtenção de ácido fosfórico estão relacionados na Tabela 2.2. À exceção dos processos duplo dihidrato (DDPP) e três cristais (PH3), desenvolvidos pela Prayon (P&K, 1985; P&K, 1991a) e que ainda estão na fase de escala piloto, os demais processos encontram-se sob exploração comercial. De modo geral, os processos envolvendo mais de uma etapa de separação do sulfato de cálcio apresentam maiores índices de recuperação de P_2O_5 e ácido mais concentrado. Todavia, as operações de separação em dois estágios tornam estes processos mais complexos, notadamente aqueles que envolvem recristalizações de hemihidrato para dihidrato, quando impurezas presentes na rocha fosfática podem apresentar uma influência deletéria sobre a cinética de hidratação. Outra característica marcante é que nestes processos as temperaturas de operação são mais elevadas (90 a 100 °C), o que acentua a corrosão dos equipamentos e eleva o custo de manutenção.

A obtenção de ácido fosfórico concentrado, por meio de processos que operem em temperaturas mais baixas, tem sido alvo de pesquisa e desenvolvimento, sendo que a rota do duplo dihidrato apresenta um campo promissor para se alcançar este objetivo.

Entretanto, devido a sua simplicidade e baixo custo de investimento, a rota dihidrato tem sido a mais difundida comercialmente, para fabricação de ácido fosfórico destinado à produção de fertilizantes e fosfatos especiais. Nos países onde as restrições ambientais são bastante severas quanto ao lançamento de poluentes, os processos de ácido fosfórico via hemihidrato, que geram sulfato de cálcio de alta pureza, estão sendo largamente empregados.

Tabela 2.2 - Características de processos de produção de ácido fosfórico

Rota de processamento	Codificação	Nome comercial	Impurezas		Reatores °C	Recuperação % (P ₂ O ₅)	1º filtrado % P ₂ O ₅
			ácido	gesso			
Dihidrato-filtração	DH	Jacobs-Dorr, Rhône-Poulenc, Prayon, SIAPE, Norsk Hydro, Gulf-Swenson Sigmaster & Breyer	baixo	alto	75-80	95 - 98	28 - 31
Hemihidrato-filtração	HH	Norsk Hydro, Occidental, Prayon	alto	baixo	98-100	92-94	40-50
Hemihidrato/recristalização para dihidrato-filtração	HRC	Nissan H, NKK, Mitsubishi	baixo	alto	90-100 55-65	97-98+	28-30
Dihidrato-filtração hemihidrato-filtração	CPP	Central-Prayon (multicristal)	alto	baixo	75-80 90-105	98-98+	32-35
Dihidrato-filtração dihidrato-filtração	DDPP	Prayon	baixo	alto	75 75	95-96+	36-38
Hemihidrato-filtração dihidrato-filtração	HDH	Nissan C, Jacobs-Dorr HYS, Norsk Hydro, Prayon	alto	baixo	95-100 50-60	98-99+	40-50
Hemihidrato-filtração dihidrato/hemihidrato-filtr.	PH3	Prayon	alto	baixo	95-100 50-60 90-105	99+	40-50

Notas: CPP - Central Prayon Process; DDPP - Double Dihydrate Prayon Process; PH3 - Prayon Hemihydrate Three Crystals.

Fonte: (Slack, 1968; Blumrich, 1978; Davister, 1984; Davister, 1986; Earl, 1985; P&K, 1985; P&K, 1991a; Uusitalo, 1978)

2.1.3 Reatores de Ácido Fosfórico

O projeto de equipamentos industriais, nos quais são efetuadas reações químicas, requer análises detalhadas dos processos químicos e físicos envolvidos. Os princípios que governam as operações de transferências de massa, energia e quantidade de movimento são tão importantes quanto aqueles que governam a cinética química. A combinação adequada de operações químicas e físicas é de fundamental importância para a obtenção de um sistema reacional com desempenho satisfatório. No projeto de reatores, os seguintes aspectos têm que ser considerados: (i) tipo e forma, (ii) volume necessário, (iii) provisões para troca de calor e (iv) sistemas para controle das condições operacionais (vazões, temperatura, pressão, composição química etc). Estas atividades são identificadas como projeto de processo do sistema reacional.

Uma análise de custos, para determinação do projeto mais rentável, introduz questões adicionais sobre materiais de construção, corrosão, manutenção e utilidades requeridas. A minimização dos custos operacionais do sistema de reação depende, diretamente, dos recursos de instrumentação e filosofia de controle (Smith, 1970).

O projeto de um reator industrial não é trabalho rotineiro e, para um mesmo processo, podem existir várias concepções. Nem sempre é o investimento do reator que deve ser minimizado. Uma determinada rota de processamento pode incluir um reator de baixo custo de investimento, mas exigir operações de separação dos produtos da reação bem mais onerosas. Por isso, deve-se orientar a decisão de seleção observando o processo como um todo (Levenspiel, 1974).

Em contraste com os processos puramente físicos, a conversão química se distingue como processo pelo fato de envolver, de modo geral, grande consumo ou liberação de energia. Adicionalmente, a taxa de reação, bem como a direção da reação, são altamente dependentes das condições operacionais, como temperatura, tempo de residência etc. Para reações heterogêneas, nas quais estão presentes fases sólidas e fluidas, é necessário prover boa mistura e dispersão, a fim de se maximizar a área interfacial de contato (Brötz, 1965).

O projeto e a forma de operação do sistema reacional de uma unidade de ácido fosfórico são determinantes para a obtenção de fatores de disponibilidade operacional e produtividade satisfatórios, elevados índices de recuperação de P_2O_5 e produtos finais com qualidade adequada. Os principais objetivos a serem atingidos no sistema de reação

de uma fábrica de ácido fosfórico são: (i) eficiência de ataque mais elevada possível, pela máxima solubilização do P_2O_5 contido na rocha fosfática e (ii) produção de cristais de sulfato de cálcio grandes e uniformes, para assegurar uma filtração fácil e eficiente do ácido fosfórico (P&K, 1991b).

Numa unidade de ácido fosfórico, o sistema de reação é o setor de maior importância, pois do seu bom desempenho é que resultam índices satisfatórios de produtividade e de eficiência química. Na maioria dos casos, o reator é construído de concreto reforçado, revestido internamente com uma membrana (borracha e/ou resinas), resistente aos ácidos presentes no meio reacional, e uma camada sobreposta de tijolos de grafite, que oferecem proteção contra abrasão e contra o ataque químico. Em geral, esta técnica de construção faz do reator químico o equipamento de maior duração numa unidade de ácido fosfórico e, ao mesmo tempo, o de maior dificuldade e mais oneroso em termos de modificações. A concepção do sistema de reação pode ser considerada o ponto central das diversas técnicas de produção de ácido fosfórico, pois incorpora e reflete toda a filosofia do processo, além de ser o fator de diferenciação entre as diversas rotas existentes (P&K, 1996).

O sistema reacional de uma unidade de ácido fosfórico com estágio único de separação de sulfato de cálcio pode ser constituído de: (i) multitanques, (ii) reator multicompartimentado e (iii) reator monocuba (tanque único). São possíveis também combinações entre estas concepções, tais como, multicompartimentos/monocuba, multicompartimentos/multitanques e multicompartimentos/multicompartimentos, dentre outras (Figura 2.3).

Para unidades de ácido fosfórico com dois estágios de separação de sulfato de cálcio (Figura 2.4) são muitas as possibilidades de arranjos de reatores para cada etapa de processamento, cabendo destaque para as seguintes alternativas:

- 1^o estágio: multitanques; 2^o estágio: multitanques;
- 1^o estágio: multicompartimentos; 2^o estágio: multitanques;
- 1^o estágio: multicompartimentos/monocuba; 2^o estágio: multitanques;
- 1^o estágio: multicompartimentos/multitanques; 2^o estágio: multitanques;
- 1^o estágio: multicompartimentos/monocuba; 2^o estágio: monocuba;

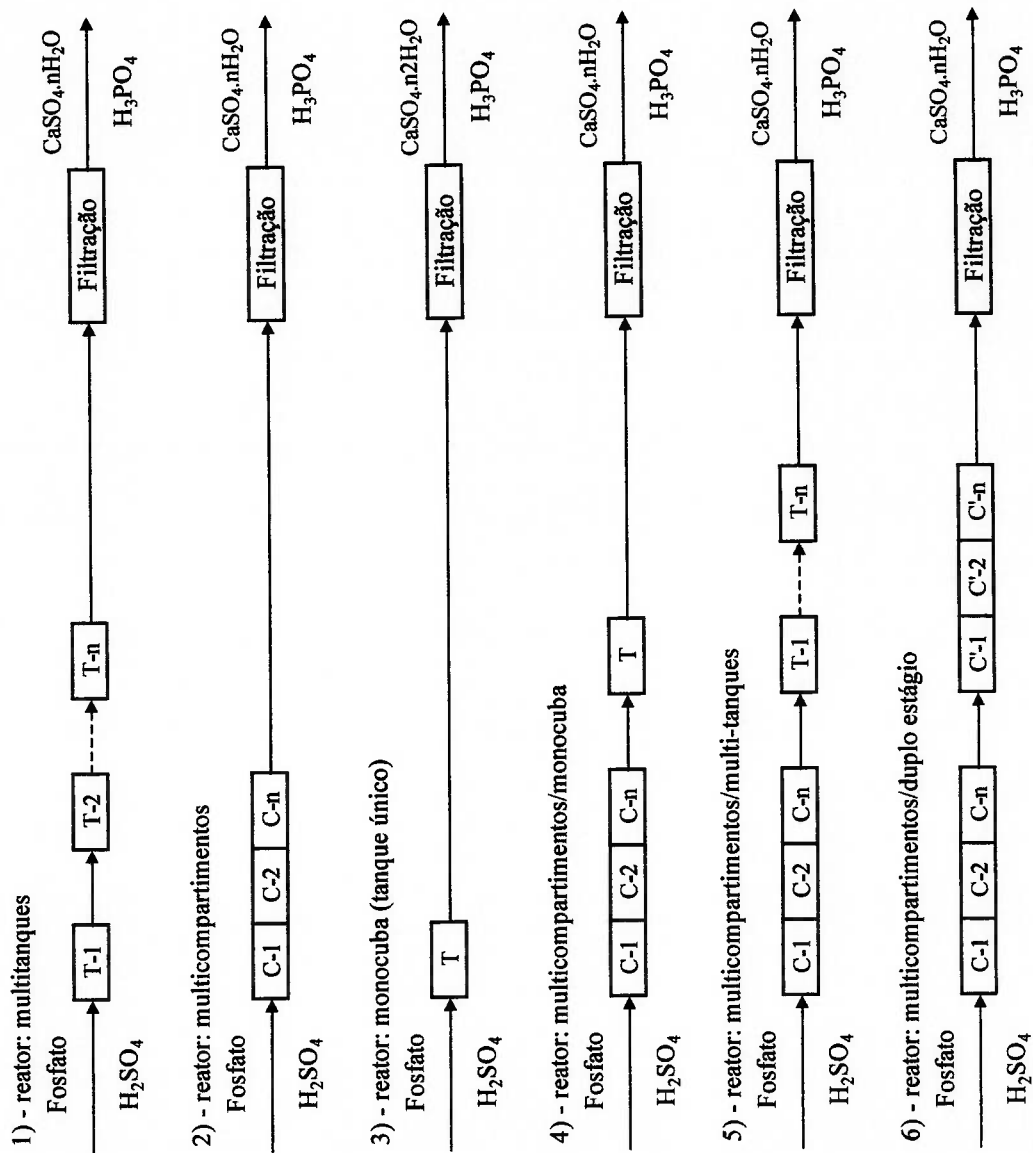


Figura 2.3 - Principais arranjos de reatores para produção de ácido fosfórico - filtração em estágio único

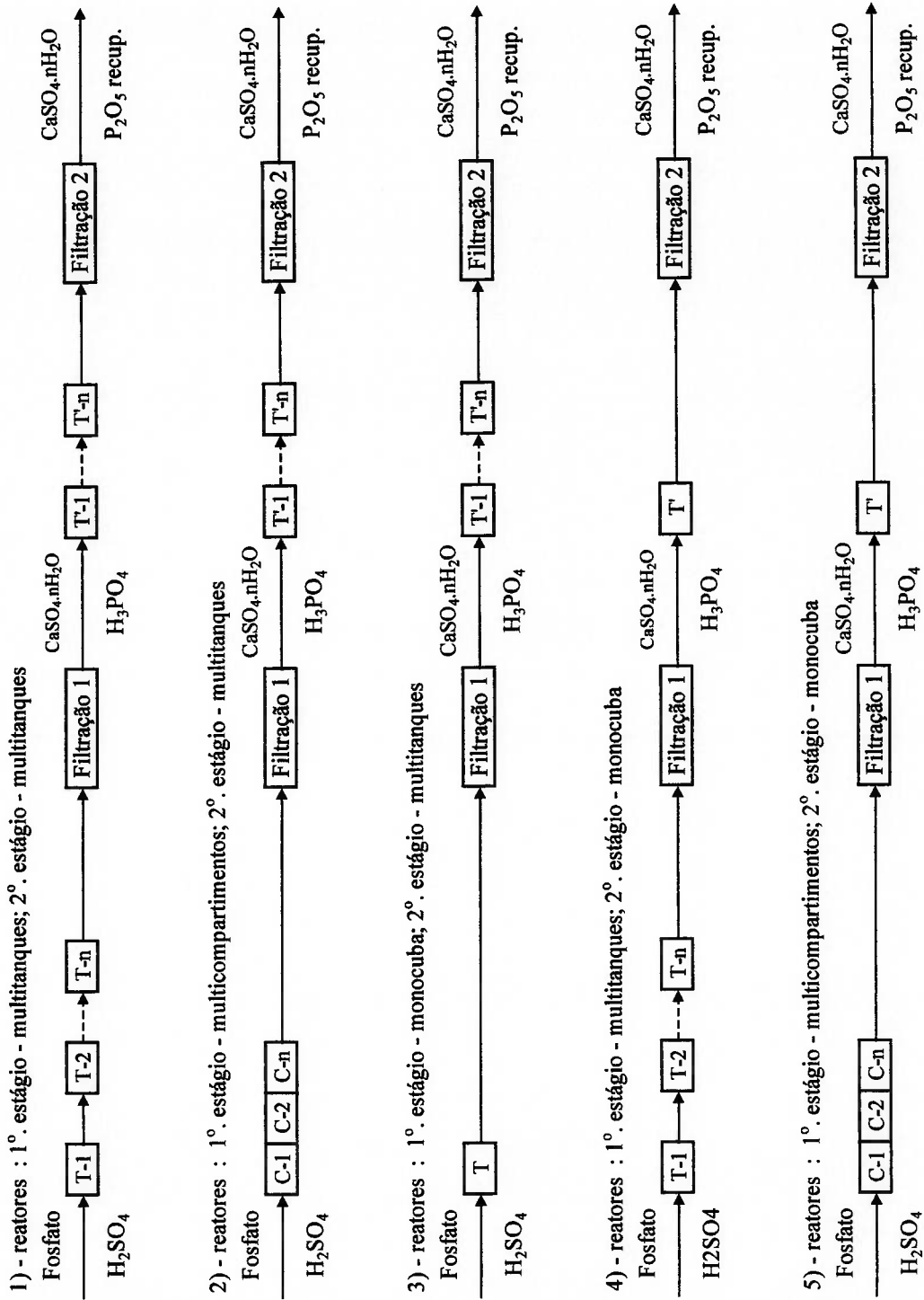


Figura 2.4 - Principais arranjos de reatores para produção de ácido fosfórico - filtração em dois estágios

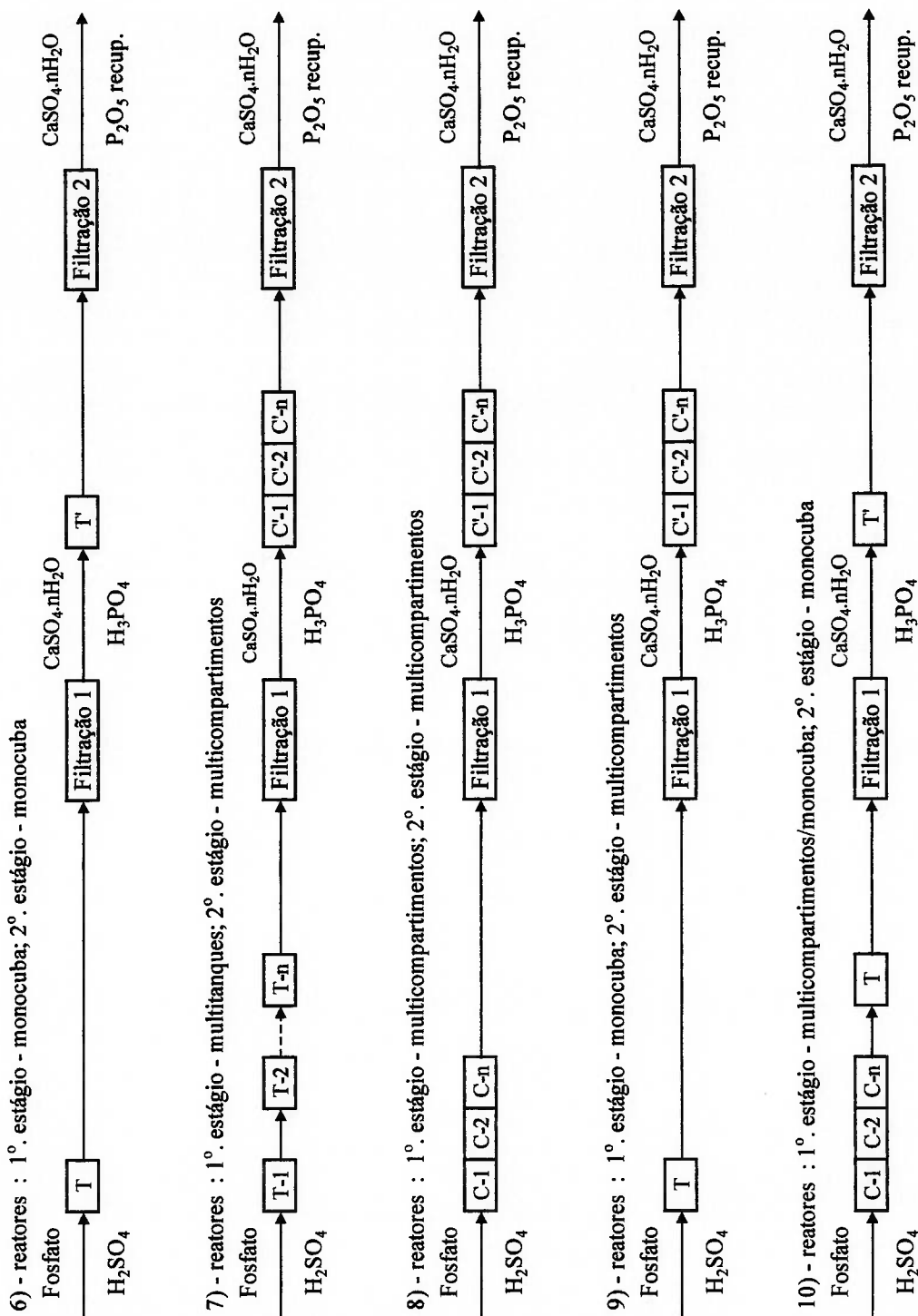


Figura 2.4 (Cont.) - Principais arranjos de reatores para produção de ácido fosfórico - filtração em dois estágios

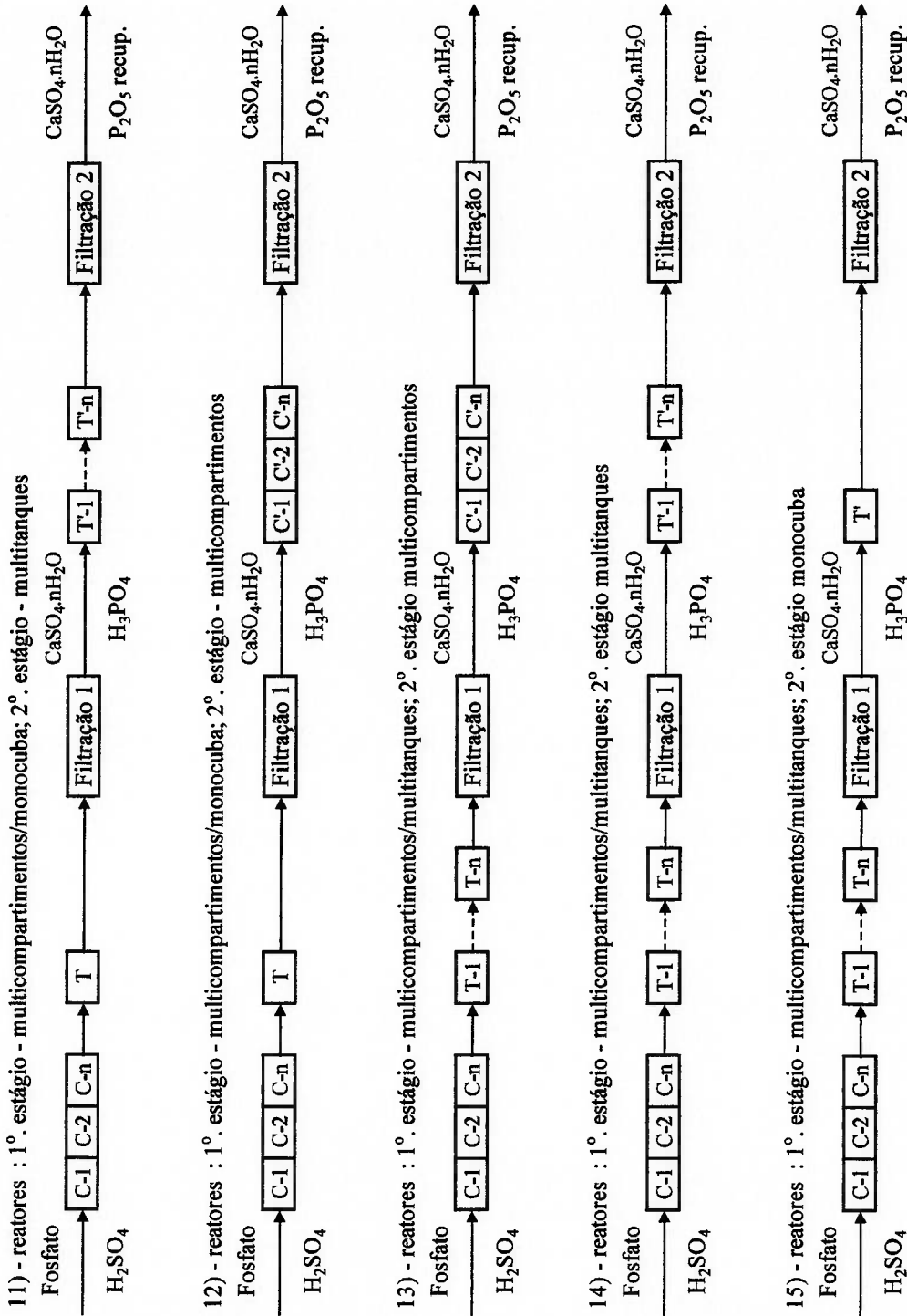


Figura 2.4 (Cont.) - Principais arranjos de reatores para produção de ácido fosfórico - filtração em dois estágios

2.2 COMPARAÇÃO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

2.2.1 Vantagens e Desvantagens

Os principais processos comerciais de obtenção de ácido fosfórico podem ser agrupados, com base no grau de hidratação do sulfato de cálcio e estágios de filtração, nas seguintes rotas: dihidrato (DH), hemihidrato estágio único (HH), hemihidrato com recristalização para dihidrato (HH/DH ou comumente HRC), hemihidrato-dihidrato (HH-DH ou comumente HDH) e dihidrato-hemihidrato (DH-HH ou comumente DHH - Central Prayon Process/ CPP). Estas rotas diferem entre si quanto a :

- pureza do ácido fosfórico produzido;
- pureza do sulfato de cálcio resultante;
- sensibilidade ao tipo de rocha fosfática
- consumo de energia;
- liberação e recuperação de flúor;
- investimentos
- custos operacionais;

A rota hemihidrato/recristalização para dihidrato (HH/DH ou HRC) comporta-se de modo similar à rota dihidrato (DH), em termos de recuperação de P_2O_5 e qualidade do ácido fosfórico (30% de P_2O_5) e fosfogesso produzidos, exigindo, porém, investimento mais elevado.

A rota dihidrato-hemihidrato (DH-HH ou CPP) proporciona a obtenção de ácido medianamente concentrado (32 a 35% de P_2O_5) e sulfato de cálcio de elevada pureza, adequado para aplicações industriais.

No entanto, a rota hemihidrato-dihidrato (HH-DH ou HDH) proporciona também a obtenção de sulfato de cálcio com elevada pureza, na forma de fosfogesso, e ácido bem mais concentrado (40 a 47% de P_2O_5). Esta pode ser uma das razões que inibiram a difusão da rota DH-HH.

Uma comparação sucinta das rotas de processamento, com filtração em estágio único - dihidrato (DH) e hemihidrato (HH) - e filtração em dois estágios - hemihidrato-dihidrato (HH-DH) -, encontra-se mostrada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Comparação técnica de rotas de processamento para ácido fosfórico

Parâmetros	Unidade	Dihidrato	Hemihidrato- Dihidrato	Hemihidrato
		DH	HH-DH	HH
1. Reação/filtração				
resfriamento		a vácuo	a vácuo	a vácuo
consumo de rocha	t/t P ₂ O ₅	2,86	2,83	2,96
consumo de H ₂ SO ₄	t/t P ₂ O ₅	2,58	2,71	2,78
eficiência R&F (P ₂ O ₅)	%	97	98	94
teor do 1º filtrado	% P ₂ O ₅	30	45	45
sólidos no 1º filtrado	% p/p	0,5-1,0	0,15-0,20	0,2
solubilização do Fe ₂ O ₃	%	75 a 85	95 a 100	95 a 100
água de processo	m ³ /t P ₂ O ₅	6,5	6,5	6,0
água de resfriamento	m ³ /t P ₂ O ₅	29,4	15,3	15,3
energia elétrica	kWh/t P ₂ O ₅	105	145	135
2. Concentração				
eficiência (P ₂ O ₅)	%	99,9	99,9	99,9
teor do ác. concentrado	% P ₂ O ₅	54	54	54
água evaporada	t/t P ₂ O ₅	1,48	0,37	0,37
água de processo	m ³ /t P ₂ O ₅	1,22	1,22	1,22
água de resfriamento	m ³ /t P ₂ O ₅	88,9	22,2	22,2
vapor de média	t/t P ₂ O ₅	0,09	0,02	0,02
vapor de baixa	t/t P ₂ O ₅	1,88	0,47	0,47
energia elétrica	kWh/t P ₂ O ₅	16	4	4
3. Consumos Totais				
água de processo	m ³ /t P ₂ O ₅	7,7	7,7	7,2
água de resfriamento	m ³ /t P ₂ O ₅	118,3	37,5	37,5
vapor de média	t/t P ₂ O ₅	0,09	0,02	0,02
vapor de baixa	t/t P ₂ O ₅	1,88	0,47	0,47
energia elétrica	kWh/t P ₂ O ₅	121	149	139
4. Índices de consumo				
água de processo		100	100	94
água de resfriamento		100	32	32
vapor de média		100	25	25
vapor de baixa		100	25	25
energia elétrica		100	123	115

Notas:

a) teor de P₂O₅ no fosfato, %: 36,0b) capacidade produtiva, t/a P₂O₅: 115.000

Para os fosfatos ígneos nacionais, o ácido fosfórico, produzido pelas rotas HH e HDH, apresenta teores mais elevados de impurezas em relação à rota DH; em contrapartida o sulfato de cálcio resultante é bem mais puro que o fosfogesso originado da rota DH (Silva, 1992a; Silva, 1992b).

Sob o enfoque de produção de ácido fosfórico 54% de P_2O_5 , para fins fertilizantes, as rotas HH e HDH são aquelas que menos consomem vapor d'água, apresentando um bom potencial para operações integradas de cogeração de energia elétrica. Estas rotas, todavia, são mais susceptíveis a incrustações e tendem a apresentar fatores operacionais menores que a rota DH. De modo geral, a rota HH apresenta índices de eficiência química (recuperação de P_2O_5 na reação e filtração) menores que as rotas DH e HDH (Silva, 1997a).

A rota DH requer evaporadores, para concentração de ácido fosfórico, e tanques de estocagem dotados de maiores recursos e flexibilidade operacional, devido a incrustações mais acentuadas no trocador de calor e ao maior teor de sólidos em suspensão no produto final. Em contrapartida, as rotas HH e HDH requerem reatores e filtros dotados de maior flexibilidade e recursos operacionais, em razão das acentuadas incrustações que ocorrem nestes equipamentos. Do ponto de vista operacional, a rota DH é a mais versátil para a produção de ácido fosfórico, uma vez que:

- a) proporciona a obtenção de ácido com menor teor de impurezas;
- b) é menos sensível às impurezas presentes na rocha fosfática;
- c) campanha produtiva com elevados fatores operacionais;
- d) menor custo de manutenção devido às temperaturas mais baixas;
- e) maior simplicidade de operação e controle;
- f) menor custo de produção;
- g) fosfogesso com maior teor de impurezas, porém adequado para aplicações industriais (cimento etc) e agrícola (corretivo).

As rotas HH e HDH possibilitam:

- a) redução do consumo de utilidades;
- b) obtenção de 1º filtrado de alta concentração (> 40% de P_2O_5);
- c) ácido concentrado com baixa tendência à pós-precipitação;
- d) fosfogesso (ou hemihidrato) de maior pureza;
- e) maior recuperação de flúor.

2.2.2 Investimentos e Custos Operacionais

As unidades industriais que operam pela rota hemihidrato (HH e HH-DH) tendem a apresentar investimentos maiores, por causa do maior porte do sistema reacional e pelas maiores dimensões do filtro de separação de ácido fosfórico.

Apesar da maior concentração de P_2O_5 do primeiro filtrado, os custos de produção do ácido fosfórico pelas rotas hemihidrato (HH e HH-DH) são mais elevados. Isto se deve aos maiores índices de consumo específico de rocha fosfática e de ácido sulfúrico, maiores custos de operação e custos mais elevados de manutenção, em razão das elevadas temperaturas reinantes, que acentuam as taxas de corrosão e o desgaste dos equipamentos.

Na Tabela 2.4 estão apresentadas as estimativas de custos operacionais para fábricas de ácido fosfórico, pelas rotas dihidrato (DH), hemihidrato (HH) e hemihidrato-dihidrato (HH-DH), considerando preços de rocha fosfática a US\$ 30/t e ácido sulfúrico 98% a US\$ 40/t. Estão relacionadas também as estimativas de investimento para unidades com capacidade referencial de 115 mil t/ano de P_2O_5 fosfórico (360 - 370 t/dia de P_2O_5).

Vale ressaltar que a comparação entre as alternativas é efetuada de forma isolada, sem considerar a forma de integração da unidade de ácido fosfórico dentro do complexo industrial de fertilizantes fosfatados, que poderá levar a otimizações concernentes aos consumos de vapor d'água e energia elétrica.

Mesmo apresentando a menor concentração do ácido fosfórico no primeiro filtrado (30 % P_2O_5), a rota dihidrato (DH) se mostra, neste contexto, a mais econômica (Silva, 1997a).

Este cenário revela que as alternativas de produção de ácido fosfórico via hemihidrato somente se justificam (i) pela produção de fosfogesso de alta pureza, para aplicações como material de construção, carga mineral, dentre outras formas de utilização, e (ii) pela oportunidade de cogeração de energia elétrica, em razão do menor consumo de vapor, o que possibilitaria reduções nos custos operacionais. Para fins fertilizantes, onde o fosfogesso não é valorizado, praticamente, a rota dihidrato é aquela que ainda proporciona os menores custos de produção e maior flexibilidade operacional.

Tabela 2.4 - Comparação econômica de rotas de processamento para ácido fosfórico

Parâmetros	Unidade	Dihidrato	Hemihidrato- Dihidrato	Hemihidrato
		DH	HH-DH	HH
1. Matérias-primas	US\$/t P ₂ O ₅	189,00	193,61	199,72
rocha fosfática	US\$/t P ₂ O ₅	85,91	85,03	88,65
ácido sulfurico (H ₂ SO ₄)	US\$/t P ₂ O ₅	103,09	108,57	111,06
2. Industrialização	US\$/t P ₂ O ₅	89,72	108,02	97,18
3. Custo de produção	US\$/t P ₂ O ₅	278,73	301,63	296,90
4. Avaliação econômica				
investimento fixo total	US\$ milhão	33	41	37
custo anual de produção	US\$ milhão	32	35	34
custo total - valor presente	US\$ milhão	306	337	328
custo incremental (base DH)	US\$ milhão	0	31	22

Notas:

- a) vida útil da fábrica, anos: 20
b) capacidade produtiva, t/a P₂O₅: 115.000
c) taxa de desconto, % ao ano: 10
d) os custos maiores de industrialização das rotas HH e HH-DH devem-se à manutenção e aditivos

3 TERMOQUÍMICA DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

3.1 CARACTERÍSTICAS DO MEIO REACIONAL

A produção de ácido fosfórico, pela via úmida, realiza-se através do ataque do fosfato com misturas de ácidos sulfúrico e fosfórico. Trata-se de uma reação química heterogênea, sólido-líquido (topoquímica), que resulta numa polpa reacional onde estão presentes os grãos de apatita, minerais associados ao fosfato, cristais de sulfato de cálcio, cristais de sais complexos das impurezas minerais e ácidos fosfórico, sulfúrico, fluorídrico e fluossilícico. Pode ser representada de forma simplificada pela seguinte reação global:



onde,

$n = 2$ (dihidrato), $\frac{1}{2}$ (hemihidrato) ou 0 (anidrita).

Através da análise termoquímica, é possível conhecer melhor a natureza do processo de obtenção de ácido fosfórico. As reações químicas estão sempre associadas (i) à evolução de calor, positiva ou negativamente, que pode ser determinada através da variação de entalpia do sistema - ΔH - e (ii) à maior ou menor estabilidade das espécies químicas envolvidas, propriedade termodinâmica esta que pode ser avaliada através da variação de energia livre do sistema: ΔG . A função energia livre possibilita determinar a espontaneidade e, conseqüentemente, a direção de uma dada reação química. Os sistemas reagem no sentido da minimização da energia livre (Campos Filho, 1981; Castellan, 1972).

Assim, para que uma reação química seja espontânea, ΔG deve ser negativo. Caso o valor de ΔG seja positivo, esta reação química não é espontânea naquelas circunstâncias. Para que se torne espontânea, é necessário alterar as condições do sistema. Do ponto de vista industrial, observa-se que:

- $\Delta G < 0$ - reação promissora; transformação espontânea;
- $\Delta G = 0$ - sistema em equilíbrio;
- $0 < \Delta G < 10$ kcal - perspectivas duvidosas;
- $\Delta G > 10$ kcal - circunstâncias muito desfavoráveis.

No último caso, a reação exige condições especiais para que possa ser realizada industrialmente (Lúcio, 1981; Kubaschewski, 1979; Upadhyaya, 1979).

A função energia livre de Gibbs é composta de duas parcelas: (i) uma energética, representada pela variação de entalpia ΔH do sistema e (ii) outra entrópica, representada por $T.\Delta S$. Sob pressão de 1 atm, a energia livre padrão do sistema, numa dada temperatura, pode ser calculada como:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \quad (3.2)$$

A caracterização termodinâmica dos minerais e compostos envolvidos na obtenção de ácido fosfórico e a análise termoquímica das reações se tornam essenciais na busca de condições operacionais que maximizem a eficiência do processo. Na medida do possível, o potencial de solubilização das impurezas minerais contidas nos concentrados apatíticos deve ser estimado pela variação da energia livre, o que possibilita antever a extensão da contaminação do ácido fosfórico, bem como a dimensão do impacto da mesma sobre toda a cadeia de processamento do fósforo.

3.1.1 Rocha Fosfática

Os concentrados apatíticos, resultantes do processo de beneficiamento mineral de fosfatos, são comercialmente conhecidos no setor de fertilizantes como rocha fosfática. Estes concentrados são constituídos principalmente pelos minerais portadores de fósforo - fluorapatita, hidroxiapatita e carbonato-apatita - e em menor quantidade, pelos minerais portadores de ferro, alumínio, sílica, magnésio, lantanídeos etc (Gremillion, 1975a; Gremillion, 1975b; Gremillion, 1976; Lehr, 1980; Habashi, 1993).

Os depósitos fosfáticos podem ser de origem sedimentar, magmática (ígnea) e metamórfica. A gênese do depósito determina as características de cada concentrado fosfático, tais como, composição mineralógica, composição química, reatividade química, perfil de impurezas, granulometria e área superficial dos grãos, dentre outros fatores, que afetam o comportamento do processo de produção de ácido fosfórico, em termos de produtividade e recuperação de P_2O_5 .

As apatitas estão representadas por uma série isomórfica, com as seguintes características:

Tabela 3.1 - Dimensões de células unitárias de apatitas

Apatita	Fórmula	a (Å)	c (Å)	c/a
Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,367	6,884	0,735
Clorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9,642	6,764	0,702
Bromapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$	9,761	6,739	0,690
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,423	6,875	0,730
Carbonato-apatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_6(\text{F}, \text{OH})_2$	9,340	6,880	0,737

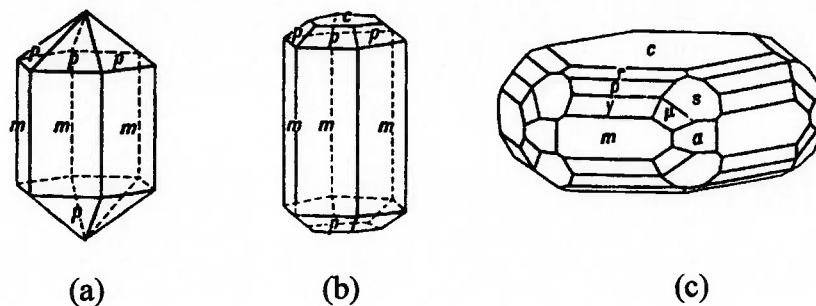
(Deer, 1966; Corbridge, 1985)

Destas, a fluorapatita é a variedade mais frequente, e o termo apatita é comumente utilizado como sinônimo de fluorapatita.

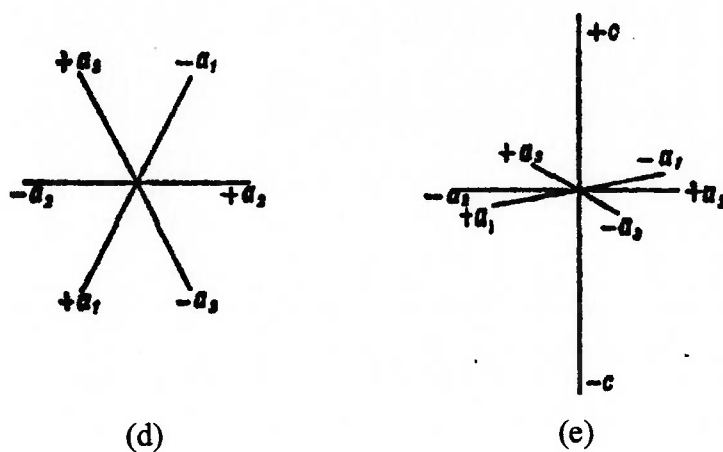
As apatitas apresentam sistema cristalino hexagonal (divisão hexagonal) e pertencem à classe cristalina bipiramidal-hexagonal (Figura 3.1). Os cristais apresentam hábito cristalino prismático longo; apresentam-se, também, como prismáticos curtos ou tabulares. Em geral, são terminados por pirâmide de primeira ordem (seis faces, cada uma delas configurada num triângulo isósceles, cortando dois dos eixos horizontais) e por um plano basal. (Figs. 3.1a e 3.1b). Alguns cristais (Fig. 3.1c) apresentam as faces de uma bipirâmide hexagonal (Dana, 1974).

Os cristais do sistema hexagonal apresentam quatro eixos cristalográficos, sendo três deles, os eixos a , situados no plano horizontal, de igual comprimento, formando ângulos de 120° entre si. O quarto eixo - c - é de comprimento diferente e situa-se na vertical, perpendicularmente ao plano dos eixos a (Figs. 3.1d e 3.1e). Esta estrutura confere aos cristais um único eixo de simetria (Figura 3.1f). Assim, somente duas dimensões a e c são suficientes para caracterizar a célula unitária (Deer, 1966; Pacl, 1978).

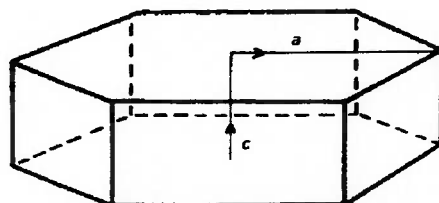
As estruturas das hidroxi, cloro e bromapatitas são similares à da fluorapatita, diferenciando-se, contudo, quanto às dimensões da célula unitária, afetada pelos diferentes tamanhos dos íons F^- , Cl^- , Br^- e OH^- (Tabela 3.1). Na fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, o flúor, o cloro e a hidroxila podem se substituir mutuamente, de modo a formar os extremos da série isomórfica.



Hábitos cristalinos da apatita (hexagonal bipiramidal)



Eixos cristalográficos do sistema hexagonal



(f) - Célula unitária da apatita

Figura 3.1 - Aspectos cristalográficos da apatita
(Dana, 1974; Pacl, 1978)

O ânion CO_3^{-2} pode substituir o ânion PO_4^{-3} , causando (i) desbalanceamento elétrico - que é restaurado com a adição de íons F^- - e (ii) introduzindo tensões e deformação da célula unitária, uma vez que o ânion carbonato tem tamanho diferente do ânion fosfato e não se ajusta exatamente na célula unitária.

Do ponto de vista estrutural, na fluorapatita cada átomo de flúor está rodeado por três átomos de cálcio num mesmo nível, formando colunas de Ca-O unidas por grupos PO_4^{-3} , paralelas ao eixo c , o que origina a malha hexagonal. Cada tetraedro de PO_4^{-3} tem três de seus átomos de oxigênio compartilhados numa coluna e o quarto está ligado na coluna vizinha. Cada conjunto de íons Ca^{+2} (três íons cálcio que rodeiam o íon flúor) está coordenado a seis átomos de oxigênio pertencentes a três tetraedros PO_4^{-3} , segundo um arranjo prismático trigonal e coordenado também a três átomos de oxigênio mais distantes (Figura 3.2). Os íons cálcio restantes estão distribuídos nas cavidades dos canais formados entre os átomos Ca e O. Os íons F^- também ficam situados nos canais entre os átomos Ca e O, formando um arranjo triangular coplanar com os íons Ca^{+2} (Corbridge, 1974).

Nos canais X (onde $X = \text{F}, \text{Cl}^-$ e OH^-), assim denominados, os íons F^- se posicionam, formando colunas paralelas ao eixo c . O quimismo nestes canais e em suas vizinhanças imediatas, bem como o posicionamento dos íons X ao longo das colunas, é responsável por fortes diferenciações entre as apatitas. Na fluorapatita (FAp), o íon F^- está situado no centro e no mesmo plano do triângulo formado pelos íons cálcio. Na hidroxiapatita (OHAp), o oxigênio do íon OH^- está deslocado 0,4 angstroms para o interior da célula unitária, fora do plano formado pelos íons cálcio.

Essas deformações criam tensões internas na célula unitária, reduzem a estabilidade química e aumentam, portanto, a reatividade da apatita. A solubilização da hidroxiapatita ocorre de forma altamente anisotrópica, com formação de “túneis” paralelos ao eixo c , denotando um ataque preferencial nestes sítios - os canais X . A solubilidade da hidroxiapatita é fortemente deprimida quando os íons OH^- de sua superfície são substituídos por F^- . De forma análoga, a introdução do íon planar CO_3^{-2} na estrutura da apatita, em substituição ao íon PO_4^{-3} , provoca desalinhamentos atômicos e redução da estabilidade química (Young, 1980; Posner, 1980; Boukkolini, 1998).

Essas diferenças estruturais refletem-se também nas propriedades termodinâmicas dessas apatitas:

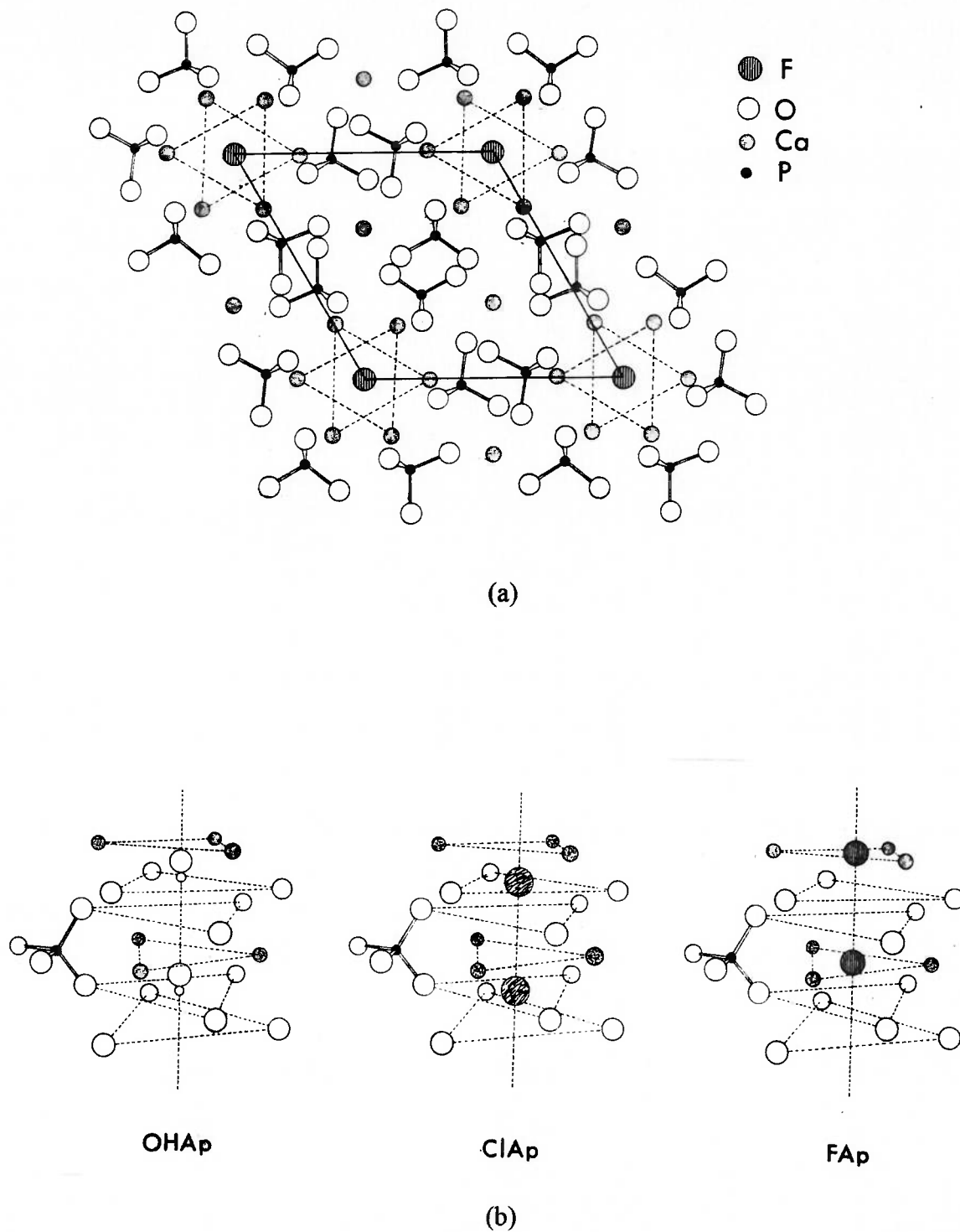


Figura 3.2 – Estrutura das apatitas: (a) arranjo atômico; (b) localização dos íons hidróxido (OHAp), cloro (ClAp) e flúor (FAp) nos canais X.

Fonte: Yong, 1980.

Tabela 3.2 - Propriedades termodinâmicas de apatitas

Apatita	Entalpia, ΔH° kcal/gmol	Energia livre, ΔG° kcal/gmol	Entropia, S° cal/grau.gmol
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-3.285,00	-3.103,00	185,40
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-3.221,00	-3.030,00	186,60
Carbonato-apatita (x = 1,26)	-	-2.941,61	-

Fonte: (Dean, 1987; Chien, 1976; Chien, 1977; McClellan, 1980)

Notas: a) entalpia e energia livre de formação (25°C e 1 atm);

b) Carbonato-apatita: $\text{Ca}_{10-0,42x}\text{Na}_{0,3x}\text{Mg}_{0,12x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2+0,4x}$

Estes dados corroboram a maior estabilidade química das fluorapatitas (menor ΔG°) em relação às hidroxí e carbonato-apatitas, estas últimas mais reativas em razão das distorções estruturais e aumento das tensões nas células unitárias, decorrentes das substituições do íon F^- por OH^- e do PO_4^{-3} pelo CO_3^{-2} .

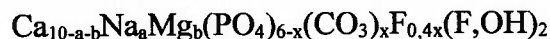
Mais de 25 elementos já foram detectados nas apatitas como resultado de substituições isomórficas:

Tabela 3.3 - Principais substituições na estrutura das apatitas

Íon substituído	Íon substituto
Fluorapatita	
Ca^{+2}	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Fe}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{U}^{+4}, \text{TR}^{+2,+3}$
PO_4^{-3}	$\text{CO}_3^{-2}, \text{SO}_4^{-2}, \text{SiO}_4^{-4}, \text{As}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Al}$
F^-	OH^-, Cl^-
O^{-2}	F^-, OH^-
Francolitas	
Ca^{+2}	$\text{Na}^+, \text{Mg}^{+2}$
PO_4^{-3}	$(\text{CO}_3^{-2})_n + (\text{F}^-)_m$
F^-	OH^-

(McClellan, 1980; Lehr, 1980)

O termo *francolita* é utilizado para designar as apatitas com teores apreciáveis de CO_2 e mais de 1% de flúor contido. Sua fórmula genérica é dada por:



onde,

a = 0,35; b = 0,14 e x = 1,26.

O termo *dalita* é empregado para designar apatitas com altos teores de CO₂ e baixo teor de flúor, ou seja, as carbonato-hidroxiapatitas (Deer, 1966).

A composição das apatitas sedimentares pode ser descrita de forma adequada através de seus componentes característicos: Ca⁺², Na⁺, Mg⁺², PO₄⁻³, CO₃⁻² e F. As apatitas de origem ígnea e metamórfica podem ser descritas, parcialmente, com base nos íons mencionados, mas devido ao freqüente e significativo efeito das substituições, devem também ser considerados os seguintes elementos: Mn⁺², Fe⁺², Ba⁺², Sr⁺² e Mg⁺² (McClellan, 1980; Lehr, 1980).

Quanto aos fosfatos brasileiros, as apatitas ígneas de Araxá e Tapira são essencialmente flúor-hidroxiapatitas. A primeira apresenta uma ligeira substituição de fosfato por carbonato, do cálcio pelo estrôncio, bário e sódio e do flúor por OH. A segunda, também apresenta uma leve substituição de PO₄⁻³ por CO₃⁻², do Ca⁺² pelo Sr⁺² e Na⁺ e substituição extensa do F por OH, gerando uma forte aproximação para a hidroxiapatita (Tabela 3.4). A apatita de Patos de Minas, um fosfato metamorfozido, apresenta substituição de fosfato por carbonato, do cálcio pelo magnésio e sódio e forte presença de flúor na sua composição, aproximando-se da fluorapatita:

Tabela 3.4 - Composição de apatitas ígneas e metamórficas

Origem	Fórmula calculada
Araxá	Ca _{9,85} Sr _{0,11} Ba _{0,03} Na _{0,01} (PO ₄) _{5,85} (CO ₃) _{0,15} F _{0,06} (OH) _{0,52} F _{1,48}
Tapira	Ca _{9,82} Sr _{0,10} Na _{0,04} (PO ₄) _{5,74} (CO ₃) _{0,26} F _{0,10} (OH) _{1,45} F _{0,55}
Patos de Minas	Ca _{9,96} Mg _{0,01} Na _{0,03} (PO ₄) _{5,88} (CO ₃) _{0,12} F _{2,05}

(Gremillion, 1975a; Gremillion, 1975b; Gremillion, 1976)

A solubilidade das apatitas em meio ácido também está relacionada a sua estabilidade química, que por sua vez reflete as distorções estruturais e níveis de tensões no interior da célula unitária. Os fosfatos de origem sedimentar apresentam, de modo geral, maiores índices de solubilidade (relação entre fósforo solúvel em ácido cítrico 2% e fósforo total) e, por conseguinte, maior reatividade quando comparados aos de origem ígnea e metamórfica (Tabela 3.5).

O aumento do grau de substituição de PO₄⁻³ por CO₃⁻² nas apatitas altera as dimensões da célula unitária, afetando de modo mais efetivo as dimensões do eixo *a* do que do eixo *c* (Figura 3.3). À medida que a relação molar CO₃/PO₄ aumenta, o comprimento do eixo *a* diminui.

Tabela 3.5 - Composição química e solubilidade de rochas fosfáticas

Origem	Sedimentares										Ígneas				Metamórficas	
	Componentes	Unid.	Tunísia	Egito	Marrocos	Jordânia	Flórida	Senegal	Saara	Argélia	Kola	Araxá	Tapira	Catalão	Itataia	Patos M.
P ₂ O ₅	%	29,30	28,30	32,80	32,70	32,60	35,30	34,20	34,00	39,80	35,43	35,67	36,46	33,60	24,50	
P ₂ O ₅ cítrico ^(a)	%	11,00	10,30	10,20	9,80	7,80	7,80	5,30	4,40	1,70	4,10	3,10	2,60	5,00	5,30	
CaO	%	48,00	45,70	51,10	52,60	48,20	51,00	56,00	56,00	54,30	47,04	51,58	49,69	45,00	35,50	
F	%	3,61	2,93	3,78	3,49	3,60	3,74	4,24	4,53	3,34	2,49	1,13	2,46	1,35	1,70	
CO ₂ total ^(b)	%	5,64	5,06	4,35	5,35	2,38	2,85	0,90	3,25	0,15	1,13	1,50	0,78	0,21	0,67	
CO ₂ apatita ^(c)	%	4,87	4,27	4,03	4,41	2,11	2,61	0,81	1,42	0,09	0,56	0,79	0,53	-	-	
C orgânico	%	2,27	1,45	1,37	1,32	0,84	1,06	0,30	0,64	0,30	0,04	0,07	0,02	-	0,24	
SO ₃	%	3,67	2,05	1,61	1,41	0,95	0,84	2,48	2,06	0,08	1,89	0,25	0,24	0,31	0,20	
MgO	%	0,61	0,27	0,32	0,27	0,29	0,17	0,36	1,16	0,03	0,22	0,78	0,26	0,10	0,36	
SiO ₂	%	1,10	8,30	2,42	1,52	0,55	1,25	0,69	0,30	0,78	0,63	1,63	2,14	9,61	28,00	
Al ₂ O ₃	%	0,42	0,42	0,13	0,35	0,81	0,56	0,41	0,32	0,49	0,44	0,09	0,23	2,80	3,80	
Fe ₂ O ₃	%	0,32	1,23	0,25	0,19	1,02	0,45	0,20	0,32	0,42	3,25	1,50	2,24	3,06	2,83	
Na ₂ O	%	2,91	1,35	1,38	1,32	1,00	0,75	1,19	1,05	0,59	0,89	0,10	0,10	0,39	0,03	
K ₂ O	%	0,13	0,09	0,14	0,11	0,12	0,09	0,06	0,07	0,14	0,35	0,01	0,01	1,01	0,63	
Relações																
CO ₃ /PO ₄	mol/mol	0,311	0,289	0,214	0,264	0,118	0,130	0,042	0,154	0,006	0,051	0,068	0,035	0,010	0,044	
CO ₃ apat./PO ₄	mol/mol	0,268	0,243	0,198	0,218	0,104	0,119	0,038	0,067	0,004	0,025	0,036	0,023	-	-	
PO ₄ /F	mol/mol	2,172	2,585	2,322	2,507	2,423	2,526	2,159	2,009	3,189	3,808	8,447	3,966	6,660	3,857	
Ca/PO ₄	mol/mol	2,077	2,047	1,975	2,039	1,875	1,832	2,076	2,088	1,730	1,683	1,833	1,728	1,698	1,837	
Cél. unitária																
eixo a	Å	9,324	9,338	9,336	9,337	9,335	9,352	9,337	9,371	9,390	9,421	9,402	9,392	9,381	9,370	
eixo c	Å	6,897	6,896	6,897	6,897	6,896	6,894	6,892	6,895	6,902	6,917	6,893	6,890	6,890	6,889	
c/a		0,740	0,738	0,739	0,739	0,739	0,737	0,738	0,736	0,735	0,734	0,733	0,734	0,734	0,735	
Reatividade																
P cítrico/P total	%	37,54	36,40	31,10	29,97	23,93	22,10	15,50	12,94	4,27	11,57	8,69	7,13	14,88	21,63	

Notas: (a) extrator: solução de ácido cítrico a 2%; relação extrator/rocha: 100 ml:1 g de fosfato;

(b) CO₂ de carbonatos e da apatita;

(c) após tratamento com solução de Silverman (citrato de triamônio 0,5 M; pH = 8,1; relação extrator/rocha: 100 ml:1 g -200#)

Fonte: (Gremillion, 1975a e 1975b; Gremillion, 1976; Lopes, 1982; Pacl, 1978; Rodrigues, 1993; Silva, 1978; Silva, 1989; Silva, 1992; Silva, 1990; Silverman, 1952)

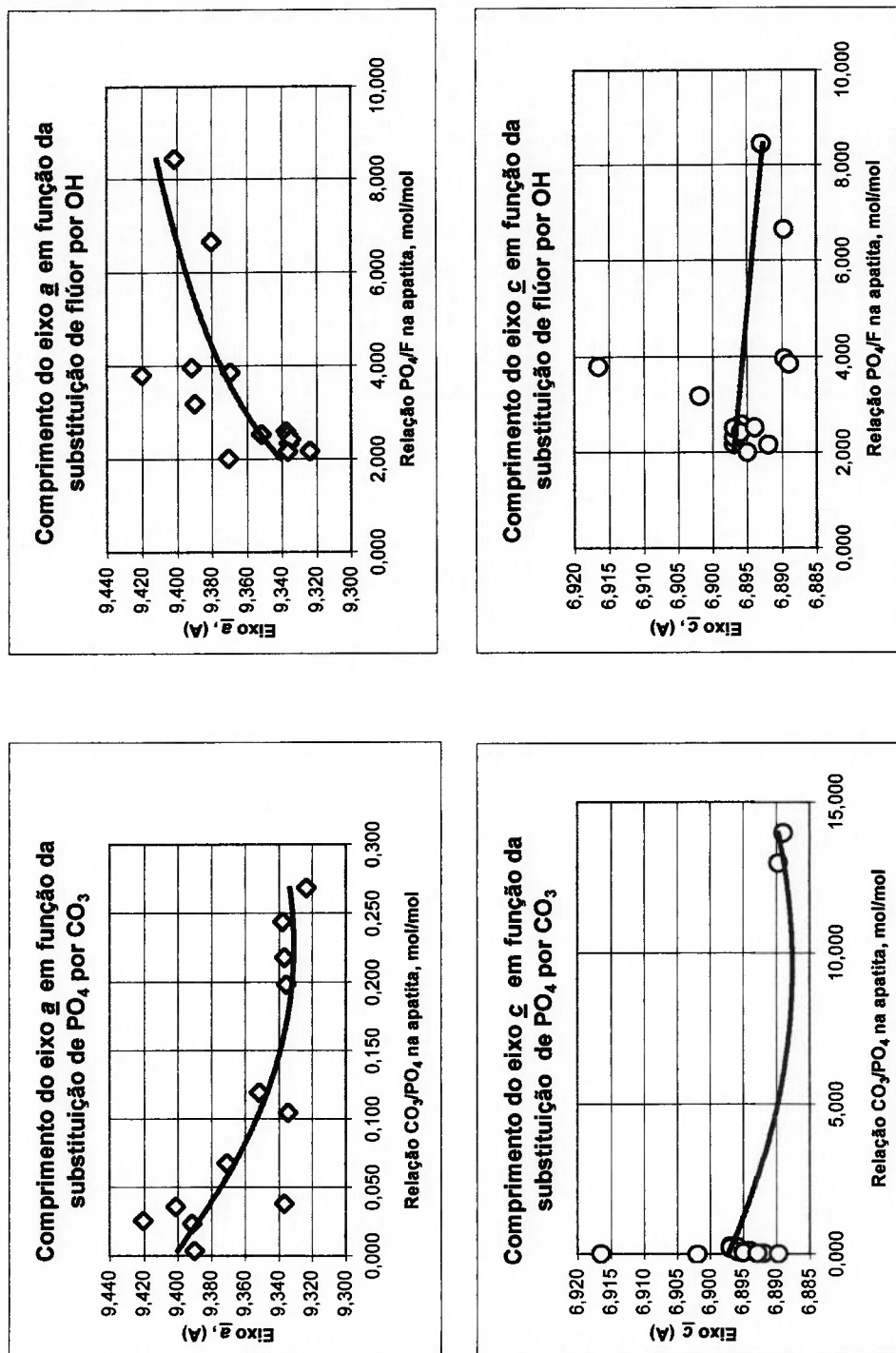


Figura 3.3 - Influência de substituições isomórficas nos parâmetros cristalográficos de apatitas

A substituição do íon F^- por OH^- pode ser observada através da relação molar PO_4/F : aumentando esta, eleva-se a substituição de flúor por hidroxilas, observando-se também, um aumento da dimensão do eixo a . De forma análoga, a dimensão do eixo c mostra apenas uma ligeira tendência de variação com a relação molar PO_4/F .

A entrada de CO_3^{-2} na rede cristalina causa diminuição do eixo a e promove aumento da solubilidade da apatita, indicando assim uma redução da estabilidade química. Neste caso, as apatitas exibem solubilidade crescente e diretamente proporcional ao aumento da relação molar CO_3/PO_4 (Figura 3.4)

Quanto a relação molar fósforo/flúor, a solubilidade sugere um comportamento não linear, com valor mínimo para $PO_4/F \cong 3$, região característica da presença de fluorapatitas, de maior estabilidade química (Figura 3.5).

Estas “pequenas” mudanças estruturais nas apatitas são responsáveis por grandes variações nas suas propriedades termodinâmicas, que afetam, sobretudo, a taxa de liberação de calor durante o processo de solubilização e, por conseguinte, o porte do sistema de resfriamento dos reatores de ácido fosfórico.

3.1.2 Impurezas Minerai

As impurezas presentes nos concentrados fosfáticos definem, geralmente, seu comportamento nos processos de fabricação de ácido fosfórico pela via úmida. Além das impurezas localizadas nos grãos das apatitas, como resultado das substituições isomórficas dos elementos constituintes, os minerais associados trazem consigo uma razoável quantidade de contaminações (Fe, Al, Ti, Mn, F, Sr, Ba, Mg, Na, K, Si, Cl, CO_3 , As, Terras Raras: TR = Ce, La etc), que afetam o desempenho da unidade de ácido fosfórico. A produtividade da fábrica e a recuperação de P_2O_5 são importantes parâmetros que sofrem diretamente a influência da presença das impurezas no meio reacional (Robinson, 1978).

É de sumo interesse, portanto, para desenvolvimento de um projeto de processamento adequado, de uma unidade industrial de ácido fosfórico, o conhecimento da estabilidade química dos minerais associados às apatitas, no meio reacional.

A análise termoquímica das reações de solubilização das impurezas possibilita antever o comportamento de determinadas espécies minerais presentes nos concentrados fosfáticos, durante seu processamento nos reatores de ácido fosfórico.

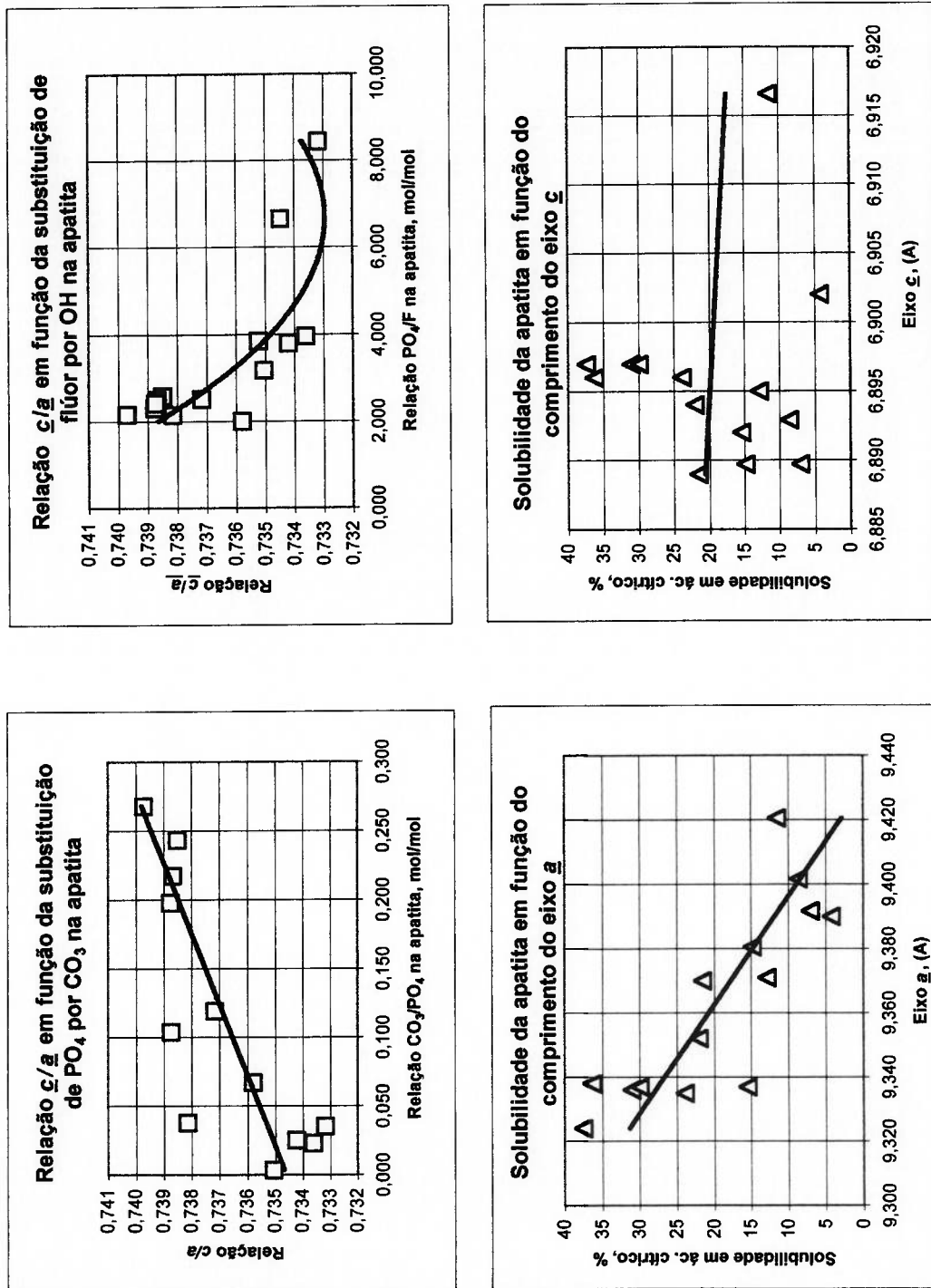


Figura 3.4 - Influência dos parâmetros cristalográficos na solubilidade de apatitas

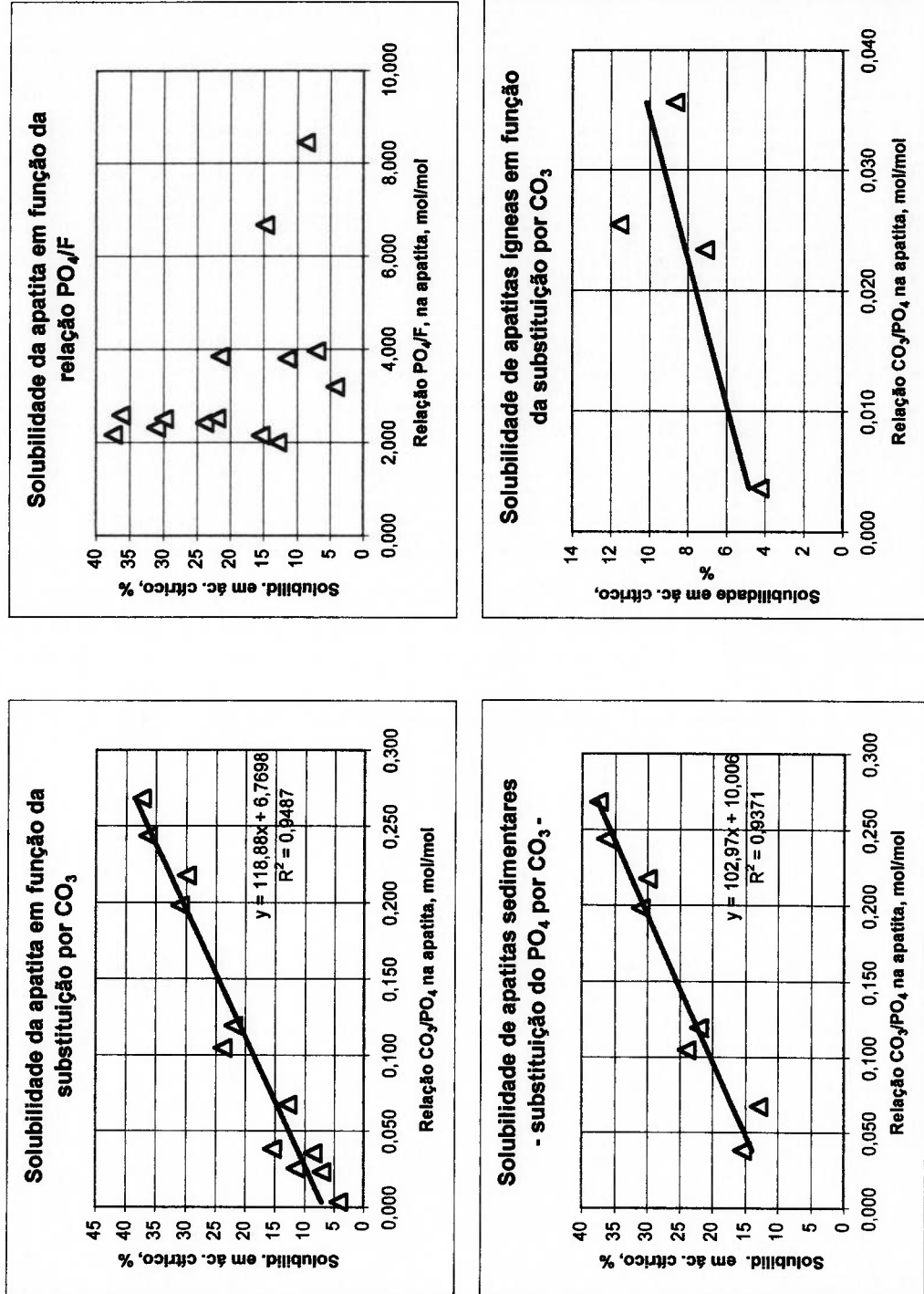


Figura 3.5 - Influência de substituições isomórficas na solubilidade de apatitas

Na composição mineralógica de concentrados fosfáticos nacionais de origem ígnea, podem ser encontrados (i) fosfatos secundários (supergênicos), (ii) carbonatos calcíticos e magnesianos, (iii) sulfatos de baixa solubilidade, (iv) minerais de ferro com diferentes níveis de alteração, (v) minerais de titânio e (vi) silicatos, como quartzo, micas, piroxênios, anfibólios, etc (Tabela 3.6).

Os minérios de origem metamórfica - Patos de Minas e Itataia - têm apresentado sérias dificuldades frente ao processo clássico de concentração por flotação aniônica direta da apatita. Isto se deve, tanto pela forte associação aos minerais de ganga, quanto às características da superfície (alta rugosidade) e baixo índice de cristalinidade dos grãos de apatita, levando a concentrados fosfáticos fortemente contaminados com silicatos e carbonatos (Aquino, 1991; Rodrigues, 1993).

A solubilidade das impurezas minerais exerce influência sobre a cristalização e filtrabilidade do fosfogesso, corrosão dos materiais, produtividade, recuperação de P_2O_5 e qualidade do ácido fosfórico resultante. Este efeito se estende por toda a cadeia de processamento de fósforo à jusante: produção de fertilizantes e fosfatos especiais. As impurezas minerais exercem também sua influência sobre o calor liberado durante a solubilização da rocha fosfática, em razão da exotermia de suas reações de dissolução. Estes aspectos, somados aos tipos de apatitas presentes no concentrado, influem nas dimensões e capacidade do sistema de resfriamento dos reatores de ácido fosfórico (Tabela 3.7 e Anexo).

3.1.3 Sulfato de Cálcio

A fabricação de ácido fosfórico pela via úmida consiste, basicamente, do ataque de concentrados fosfáticos em meio reacional contendo uma mistura de ácidos fosfórico e sulfúrico. A apatita é solubilizada em tanques agitados, liberando seus componentes, dentre eles os íons Ca^{+2} , que, pela ação dos íons SO_4^{-2} presentes, precipitam-se na forma de cristais sulfato de cálcio - $CaSO_4 \cdot nH_2O$ - com diferentes níveis de hidratação:

- $n = 0$, anidrita (AH);
- $n = 1/2$, hemihidrato ou bassanita (HH);
- $n = 2$, dihidrato ou fosfogesso (DH).

Tabela 3.6 - Composição mineralógica de minérios e concentrados fosfáticos nacionais

Minerais	Fórmula	Unid.	Concentrados										Minérios		
			Araxá			Tapira				Catalão	Patos de Minas		Itataia		
			A1	A2	A3	T1	T2	T3	T4	C1	PM1	PM2	IT1		
FOSFATOS															
. apatita	(Ca, Sr, Mg, Na) ₁₀ (PO ₄ , CO ₃) ₆ (F, OH) ₂	%	87,4	94,0	82,0	98,2	82,9	95,6	87,9	88,0	54,2	40,0	36,5		
. wavellita	Al ₃ (OH) ₃ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O	%									1,0	1,4			
. secundários ^(a)	(Sr, Ba)Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O	%	0,6	1,0						0,5					
SULFATOS															
. barita	BaSO ₄	%	7,7	3,1	5,0					1,0					
CARBONATOS															
. calcita	CaCO ₃	%				3,0	0,6	0,2	0,2	1,0		21,1			
. dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	%	0,3					0,01			traços	traços			
. magnesita	MgCO ₃	%					0,8	0,1							
FERRO															
. magnetita	FeO·Fe ₂ O ₃	%													
. goethita	FeOOH ou Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	%	2,9								0,4	0,6			
. limonita	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	%		0,8	3,0	0,3	0,8	0,4	1,9	0,5		3,8			
TITÂNIO															
. anatásio	TiO ₂	%				0,2		0,4							
. perovskita	CaO·TiO ₂	%				0,5	6,1	1,9	0,6						
. ilmenita	FeO·TiO ₂	%	1,0		2,0					2,0					
SILICATOS															
. quartzo	SiO ₂	%	0,8	1,5							22,1	24,0			
. flogopita	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)·(OH) ₂	%			0,5	0,2	1,0	0,3	0,3	2,0		4,3			
. moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)·(OH) ₂	%									20,3	31,9			
. biotita	K(Mg, Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)·(OH) ₂	%			1,0 ^(b)			0,7							
. pigeonita ^(c)	(Ca, Mg, Fe)(Mg, Fe)Si ₂ O ₆	%					5,9	0,7							
OUTROS															
TOTAL		%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,5	100,0	100,0			

(Deer, 1966; Gremillion, 1975a; Gremillion, 1975b, Gremillion, 1976; Silva, 1989; FCO, 1989; PAA, 1988; Aquino, 1991)
 Notas: (a) gorceixita (Ba) e goiasita (Sr); (b) como vermiculita (biotita alterada); (c) estrutura semelhante ao diopsídio - CaMgSi₂O₆; (d) somatório de teores.

Tabela 3.7 - Propriedades termodinâmicas de minerais presentes em concentrados fosfáticos ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (fluorapatita)	s	1.008,61	-3.296,00	-3.103,00	185,40	179,71	Slack, 1968; p. 138 Dean, 1987; p. 9-15
	s	1.004,62	-3.229,00	-3.030,00	186,60	184,09	Slack, 1968; p. 138 Dean, 1987; p. 9-15
Carbonato-apatita ^(b) ($x = 1,26$)	s			-2.941,61			Chien, 1977
$CaCO_3$ (calcita)	s	100,09	-289,50	-269,80	22,20	19,57	Slack, 1968; p. 138 Dean, 1987; p. 9-13
	s	184,40	-557,60	-518,70	37,10	37,09	Krauskopf, 1967; p. 658 Dean, 1987; p. 9-13
$CaMg(CO_3)_2$ (dolomita)	s	231,54	-267,13	-242,55	34,97	34,25	Kaye, 1973; p. 241
	s	88,85	-130,40	-117,00	18,10	18,10	Krauskopf, 1967; p. 659
Fe_3O_4 (magnetita)	s	231,54	-267,30	-242,70	35,00	35,19	Dean, 1987; p. 9-30
	s	88,85	-133,59	-116,70	14,45	14,45	Stumm et al., 1981; p. 753

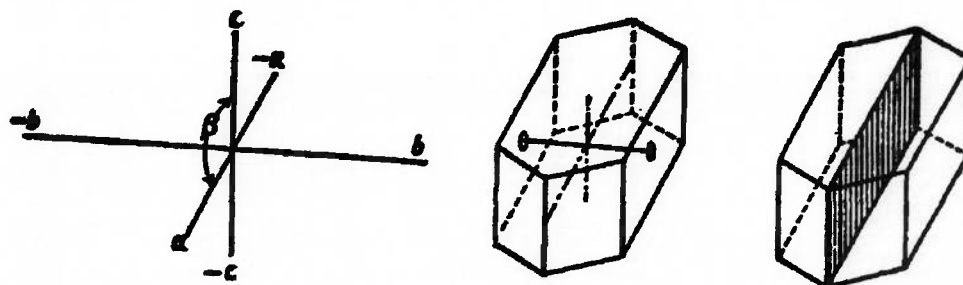
Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso;

b) $Ca_{10-0,42x}Na_{0,3x}Mg_{0,12x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_xF_{2+0,4x}$; $\Delta G^\circ = -3.087,9 + 116,1 \cdot x$ kcal/gmol ($0 < x < 1,3$)

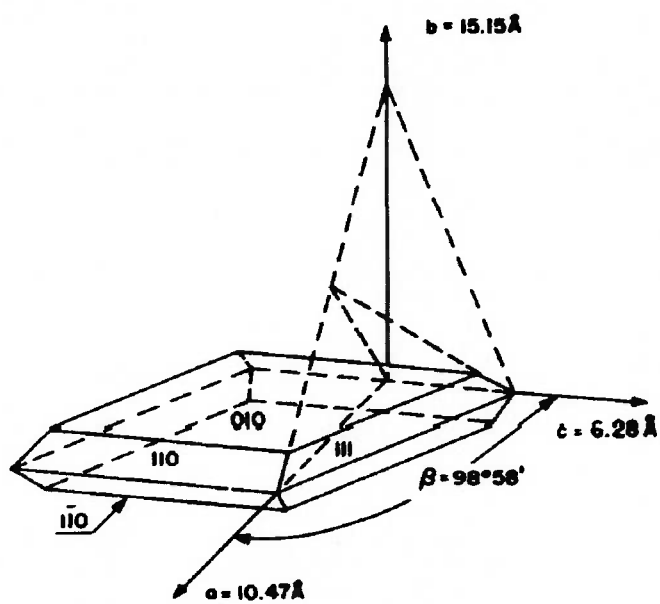
Os cristais de gesso - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - apresentam hábito prismático, de formato tabular, com arestas biseladas (Figura 3.6). Pertencem ao sistema cristalino monoclinico, caracterizado por três eixos cristalográficos de comprimentos desiguais. Os eixos a e b e b e c formam ângulos de 90° entre si, mas a e c formam um ângulo oblíquo entre si, β . Nos cristais monoclinicos, as posições do eixo b e do plano em que se situam os eixos a e c são referenciais de simetria. A célula unitária do gesso apresenta as seguintes dimensões: a 10,47, b 15,15, c 6,28 Å e β $98^\circ 58'$; suas constantes axiais, expressas pela relação $a:b:c$, são 0,691:1:0,415 (Dana, 1974; Deer, 1966; Slack, 1968).

Os cristais de hemihidrato - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ - pertencem ao sistema cristalino hexagonal, divisão romboédrica. O romboedro é constituído de seis faces, similar a um cubo, deformado na direção de um dos eixos de simetria. O hemihidrato existe sob duas formas, designadas por α e β , que apresentam propriedades físicas e químicas distintas (Tabela 3.8). A fase α -hemihidrato consiste de cristais grandes, compactos, com formas bem definidas e transparentes; a fase β -hemihidrato consiste de cristais pequenos e irregulares (Dana, 1974; Wirsching, 1978).

São conhecidas três fases cristalinas de anidrita, CaSO_4 : I, II e III. Nas condições normais de temperatura e pressão, somente as fases II e III são estáveis; a anidrita I é estável somente em temperaturas acima de 1.180°C . A anidrita III, também denominada de anidrita solúvel, apresenta três formas: β -anidrita III, β -anidrita III' e α -anidrita III. A anidrita II é aquela que ocorre comumente na natureza ou como resultado da desidratação do gesso, hemihidrato e anidrita III, nesta sequência. Os cristais de anidrita II são tabulares, espessos e prismáticos, paralelamente ao eixo b . Apresentam sistema cristalino ortorrômbico (classe bipiramidal-rômbica), que é caracterizada por três eixos cristalográficos de comprimento desigual, que fazem ângulos retos entre si. Estes três eixos são referenciais de simetria; perpendicularmente a cada um deles existe um plano de simetria, resultando desta configuração um centro de simetria. A célula unitária da anidrita II - a 6,960, b 6,950 e c 6,210 Å - apresenta dois parâmetros com dimensões muito próximas e suas relações axiais, $a:b:c$, são iguais a 1,001:1:0,894 (Dana, 1974; Deer, 1966; Wirsching, 1978). As anidritas III (solúvel) e I apresentam sistemas cristalinos hexagonal (divisão hexagonal) e isométrico (cúbico), respectivamente. No sistema isométrico os eixos cristalográficos apresentam comprimentos iguais ($a = b = c$), formando ângulos retos ($\alpha = \beta = \gamma$) entre si.



(a) Eixos cristalográficos do sistema monoclinico



(b) Faces do cristal de fosfogenso

Figura 3.6 - Aspectos cristalográficos do fosfogenso
(Dana, 1974; Slack, 1968)

Tabela 3.8 - Características das fases cristalinas de sulfato de cálcio

Parâmetros	Fase cristalina				
	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	CaSO ₄ III	CaSO ₄ II	CaSO ₄ I
1. Nome da fase cristalina					
	dihidrato	hemidrato	anidrita III (anidrita solúvel)	anidrita II	anidrita I
2. Formas alotrópicas					
		β	α		A II-s ^(a)
					A II-u ^(b)
					A II-E ^(c)
3. Sistema cristalino					
	monoclínico	romboédrico	hexagonal	rômbico	cúbico
4. Célula unitária, nm ^(f)	<i>a</i>	1,047	0,683	0,699	0,696
	<i>b</i>	1,515	0,683	0,699	0,695
	<i>c</i>	0,628	1,270	0,634	0,621
5. Água de cristalização, % p/p	20,92	6,21	6,21	0,00	0,00
6. Densidade, g/cm ³	2,31	2,63	2,76	2,58	2,94
7. Solubilidade, g/100 g de solução ^(e)	0,21	0,88	0,67	como hemidrato	(0,27)
8. Massa molecular, g/gmol	172,17	145,15	145,15	136,14	136,14
9. Estabilidade termodinâmica, °C	< 40	metaestável	metaestável	metaestável	40 - 1.180
10. Temperatura de obtenção, °C	< 40	120 - 180	80 - 180	290	110
11. Propriedades termodinâmicas					
. ΔH°, kcal/gmol	-483,42	-376,35	-375,85	-339,58	-342,76
. ΔG°, kcal/gmol	-429,60	-343,18	-343,41	-312,87	-315,93
. S°, cal/grau.gmol	46,40	32,10	31,20	25,90	25,50
. Cp, cal/grau.gmol	44,46	29,69	28,54	23,67	23,82

Fonte: (Wirsching, 1978; Dean, 1987)

Notas: a) pouco solúvel e hidratação rápida; b) insolúvel e hidratação lenta; c) mistura de anidrita II e CaO;

d) nd - não determinado; e) solubilidade em água @ 25 °C f) 1 nm = 10⁹ Å ; 10⁻¹⁰ m = 1 Å

O grau de hidratação do sulfato de cálcio altera profundamente suas características cristalográficas e propriedades termodinâmicas. O tamanho da célula unitária tende a aumentar com a elevação do teor de água combinada (água de cristalização). Termodinamicamente, a energia livre de formação das fases cristalinas de sulfato de cálcio (ΔG°) diminui com o aumento do teor de água de cristalização, indicando que a estabilidade das fases cristalinas aumenta com o grau de hidratação, na seguinte ordem:

dihidrato (DH) > hemihidrato (HH) > anidrita (AH).

Nos processos de produção de ácido fosfórico via úmida, a partir de ácido sulfúrico, a estabilidade das fases cristalinas de sulfato de cálcio formado no meio reacional depende das condições operacionais utilizadas nos reatores, notadamente a temperatura e os teores de H_3PO_4 e SO_4^{2-} livre na fase líquida. Estes parâmetros modificam a atividade da água e, quanto mais elevados, maior a tendência para a formação de fases semi e desidratada de sulfato de cálcio.

3.1.4 Fase Líquida

A solubilização da apatita - e das impurezas minerais associadas - e a precipitação do sulfato de cálcio ocorrem numa polpa ácida, constituída, em geral, de 30-40% p/p de sólidos (sulfato de cálcio, fosfato inatacado, minerais insolúveis, etc) e 60-70% p/p de fase líquida. Esta polpa fosfórica apresenta baixo pH (< 1) e potencial eletroquímico, Eh, variando na faixa de 500 a 1.000 mV.

Na fase líquida da polpa reacional (Tabela 3.9) estão presentes, além da água, os ácidos fosfórico, sulfúrico e fluorídrico, cátions metálicos provenientes da solubilização das impurezas minerais e outros compostos como o ácido fluossilícico e fluossilicatos, resultantes da ação do HF - originado da decomposição das apatitas - sobre o quartzo e silicatos presentes.

Tabela 3.9 - Fase líquida no reator de ácido fosfórico

Componentes	Fórmula
Íons	
Cátions	H^+ , Na^+ , K^+ , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Mn^{+2} , $TR^{+2, +3}$ (terras raras)
Ânions	$H_2PO_4^-$, HCO_3^- , HSO_4^- , Cl^- , F^- , SiF_6^{-2}
Espécies moleculares	H_2O , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF

(Slack, 1968; Becker, 1983;)

No processo via dihidrato, a fase líquida da polpa reacional (60-70% p/p) apresenta concentração de ácido fosfórico ao redor de 400 g/l de P_2O_5 e sulfato na faixa de 20 a 40 g/l de SO_4^{-2} , o que leva a concentrações ao redor de 5,5 moles/litro de H_3PO_4 e 0,3 moles/litro de H_2SO_4 . O processo de solubilização das apatitas ocorre num ambiente com grande excesso de ácido fosfórico, na proporção de 18:1, moles H_3PO_4 /moles H_2SO_4 .

As constantes de dissociação dos principais ácidos, que tomam parte na dissolução das apatitas e impurezas minerais, estão mostradas na Tabela 3.10.

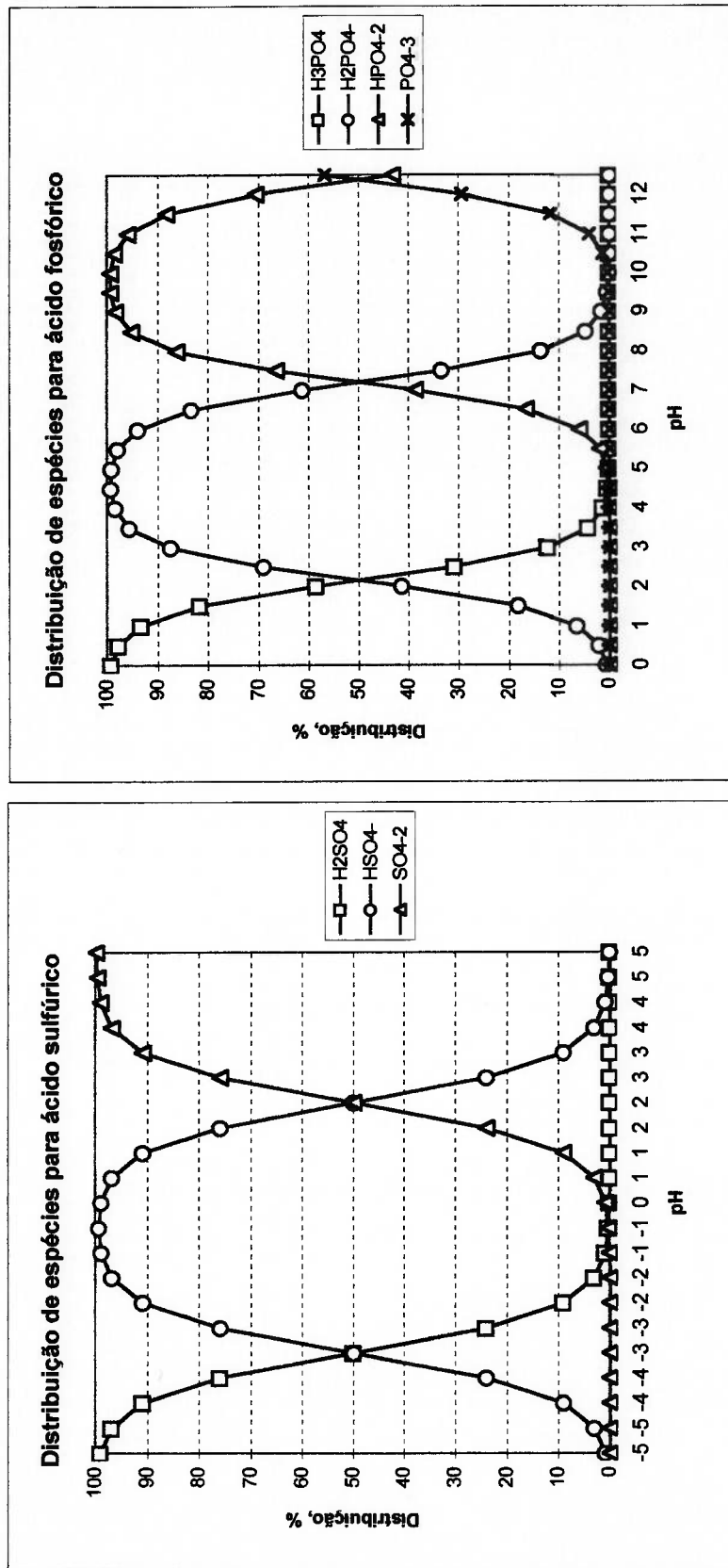
Tabela 3.10 - Constantes de dissociação de ácidos a 25 °C

Ácido	Fórmula	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Sulfúrico	H_2SO_4	-3,00	2,00	-
Fosfórico	H_3PO_4	2,15	7,20	12,38
Fluorídrico	HF	3,18	-	-

(Dean, 1987; Teslenko, 1981; Snoeyink, 1980)

Nas condições de pH (< 1) do meio reacional, (i) o ácido fosfórico encontra-se, predominantemente, na sua forma molecular - H_3PO_4 -, enquanto (ii) o ácido sulfúrico encontra-se dissociado, com predominância da espécie HSO_4^- em solução. Isto pode ser visualizado, através dos diagramas de distribuição de espécies para estes ácidos (Figuras 3.7 e 3.8).

Neste meio reacional, o ácido fluorídrico (pK = 3,18), resultante da decomposição das apatitas, é liberado na sua forma molecular - HF -, mas reage com os silicatos presentes, formando ácido fluossilícico: H_2SiF_6 .



K	pK
$K_1 = [\text{HSO}_4^-][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,00\text{E}+03$	-3,00
$K_2 = [\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HSO}_4^-] = 1,00\text{E}-02$	2,00
$K_1 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,08\text{E}-03$	2,15
$K_2 = [\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,31\text{E}-08$	7,20
$K_3 = [\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 4,17\text{E}-13$	12,38

Figura 3.7 - Diagramas de distribuição de espécies para ácidos sulfúrico e fosfórico em soluções diluídas (10⁻⁴ M) (Stumm, 1981; Dean, 1987)

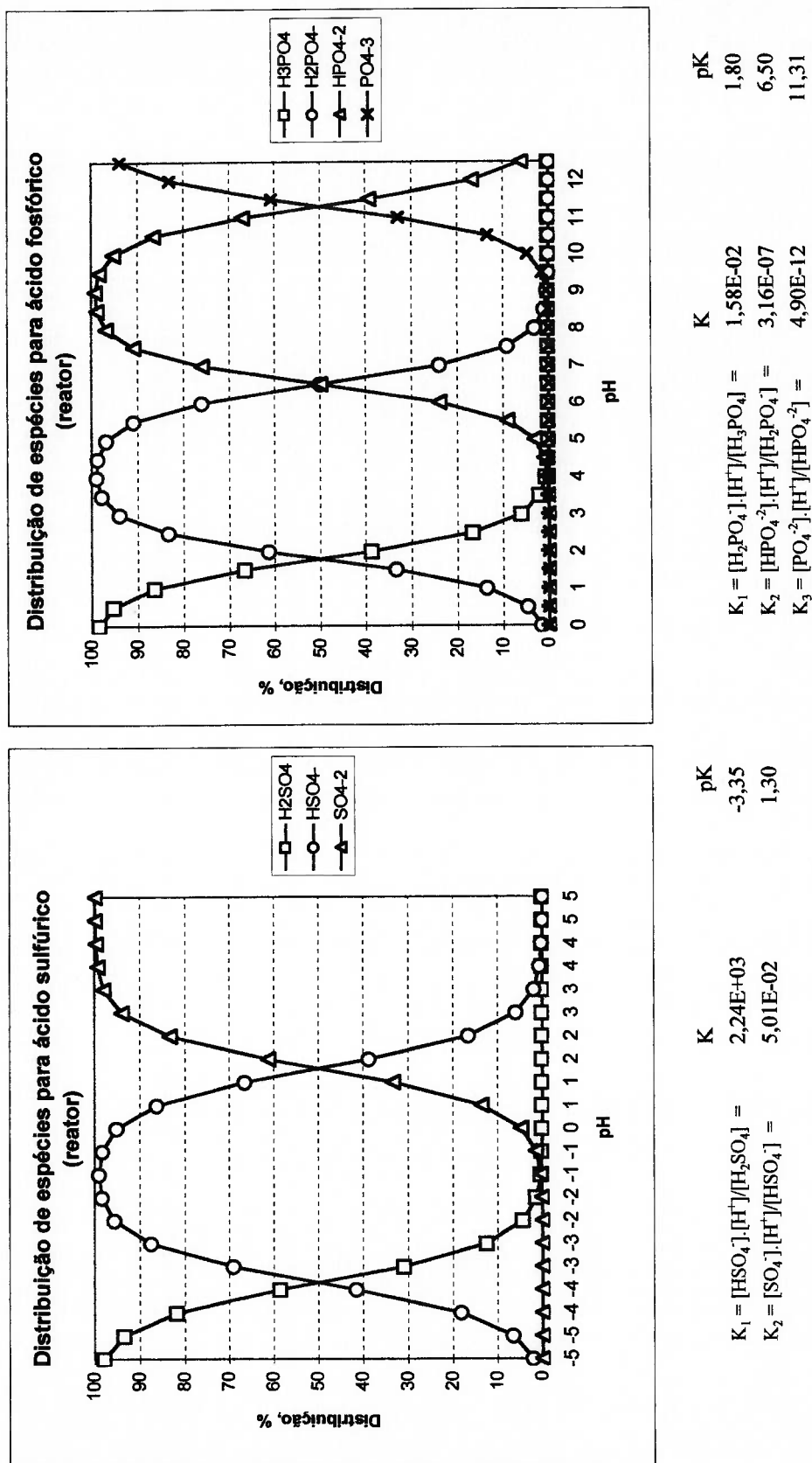


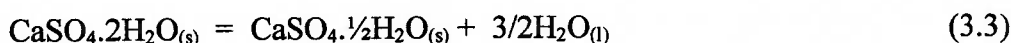
Figura 3.8 - Diagramas de distribuição de espécies para ácidos sulfúrico e fosfórico em reatores. (30% de P_2O_5 , 2% de SO_4^{2-} e 1% de F; 80 °C)

3.2 ANÁLISE TERMOQUÍMICA

3.2.1 Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Na produção de ácido fosfórico, busca-se manter, o mais alto possível, o teor de P_2O_5 no meio reacional, a fim de minimizar a remoção da quantidade de água na etapa de concentração. Temperaturas mais altas nos reatores possibilitam a redução do tamanho do sistema de resfriamento, apesar de acentuarem a corrosão dos equipamentos. Altos teores de P_2O_5 e temperaturas elevadas favorecem a precipitação do sulfato de cálcio na forma hemihidrato - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ -, cuja separação exige filtros especialmente desenvolvidos para esta finalidade. Assim, numa unidade industrial operando pela rota dihidrato - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -, é de suma importância estabelecer as condições operacionais do sistema de reação - temperatura, teor de P_2O_5 , nível de sulfato etc - que maximizem a concentração do ácido obtido, sem prejudicar, contudo, a marcha operacional, devido a problemas de filtração.

A estabilidade das fases dihidrato/hemihidrato no reator de ácido fosfórico pode ser analisada através da reação:



Trata-se de um sistema heterogêneo, onde o ácido fosfórico também participa do equilíbrio, alterando a atividade da água. A energia livre, ΔG , para a reação (3.3) pode ser calculada pela variação do potencial químico - μ_i - dos produtos e reagentes, como,

$$\Delta G = 3/2\mu_{\text{AG}} + \mu_{\text{HH}} - \mu_{\text{DH}} \quad (3.4)$$

onde,

μ_{AG} , potencial químico da água, kcal/mol;

μ_{HH} , potencial químico do hemihidrato, kcal/mol;

μ_{DH} , potencial químico do dihidrato, kcal/mol.

No equilíbrio tem-se que,

$$(3/2\mu_{\text{AG}} + \mu_{\text{HH}} - \mu_{\text{DH}})_{\text{eq.}} = 0$$

Para a água, $\mu_{AG} = \mu_{AG}^{\circ} + RT \ln(a_{AG})$, onde R é a constante dos gases (1,987 cal/grau.mol), T é a temperatura absoluta e a_{AG} é a atividade da água na solução fosfórica. Para as fases sólidas, consideradas puras, tem-se $\mu_{HH} = \mu_{HH}^{\circ}$ e $\mu_{DH} = \mu_{DH}^{\circ}$. A condição de equilíbrio torna-se então,

$$3/2\mu_{AG}^{\circ} + RT \ln(a_{AG})^{3/2} + \mu_{HH}^{\circ} - \mu_{DH}^{\circ} = 0$$

ou,

$$\Delta G^{\circ} + RT \ln(a_{AG})^{3/2} = 0$$

que leva a

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln(a_{AG})^{3/2} = -RT \ln K_a \quad (3.5)$$

e, assim

$$K_a = (a_{AG})_{eq}^{3/2} \quad (3.6)$$

A constante de equilíbrio, K_a , para a reação (3.3), contém somente a atividade da água na solução fosfórica; depende da temperatura e pressão do sistema, uma vez que ΔG° é função de T e p. O aumento de temperatura provoca o aumento da constante K_a , deslocando o equilíbrio a favor da formação de hemihidrato (Tabela 3.11). O parâmetro $(K_a)^{2/3}$ é indicador da atividade da água no equilíbrio, $(a_{AG})_{eq}$. A energia livre padrão para esta reação (Gilbert, 1967) é dada por

$$\Delta G^{\circ} = - 856 - 50,99T \log T + 0,0185T^2 + 126,41T \quad [\text{cal}] \quad (3.7)$$

Para temperaturas iguais a 25 e 100 °C, ΔG° mostra valores de +861 cal e -43 cal, respectivamente, indicando que na ausência de ácido fosfórico, a transição ocorre em temperaturas elevadas.

Combinando as Eqs. (3.5) e Eq.(3.7), torna-se possível o cálculo do parâmetro $(K_a)^{2/3}$, mostrado na Tabela 3.12.

A atividade da água no sistema diminui com a elevação da concentração de P_2O_5 na solução (Tabelas 3.13 e 3.14) e pode ser calculada pela relação entre as pressões de vapor da solução (p) e da água pura (p°):

$$a_{AG} = p/p^{\circ} \quad (3.8)$$

Tabela 3.11 - Dados para cálculo da transição dihidrato - hemihidrato

Temperatura		Constante ^(a) de equilíbrio, K_a									
		Concentração da solução, % P_2O_5									
°C	T (K)	0	8	16	24	32	40	48	56		
50	323	0,406	0,406	0,406	0,406	0,406	0,406	0,406	0,406	0,406	0,406
55	328	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451
60	333	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499
65	338	0,552	0,552	0,552	0,552	0,552	0,552	0,552	0,552	0,552	0,552
70	343	0,609	0,609	0,609	0,609	0,609	0,609	0,609	0,609	0,609	0,609
75	348	0,671	0,671	0,671	0,671	0,671	0,671	0,671	0,671	0,671	0,671
80	353	0,738	0,738	0,738	0,738	0,738	0,738	0,738	0,738	0,738	0,738
85	358	0,810	0,810	0,810	0,810	0,810	0,810	0,810	0,810	0,810	0,810
90	363	0,887	0,887	0,887	0,887	0,887	0,887	0,887	0,887	0,887	0,887
95	368	0,971	0,971	0,971	0,971	0,971	0,971	0,971	0,971	0,971	0,971
100	373	1,060	1,060	1,060	1,060	1,060	1,060	1,060	1,060	1,060	1,060
105	378	1,156	1,156	1,156	1,156	1,156	1,156	1,156	1,156	1,156	1,156

Fonte: (Gilbert, 1967; Dahlgren, 1960a; Dahlgren, 1960b)

Notas: (a) $K_a = \text{EXP}[-(1/RT) \cdot (-856 - 50,99 \cdot T \cdot \log T + 0,0185 \cdot T^2 + 126,41 \cdot T)]$; (b) $R = 1,987 \text{ cal/gmol} \cdot K$

Tabela 3.12 - Cálculo do parâmetro $(K_a)^{2/3}$ para a reação dihidrato - hemihidrato

Temperatura		Parâmetro $(K_a)^{2/3}$									
		Concentração da solução, % P_2O_5									
°C	T (K)	0	8	16	24	32	40	48	56		
50	323	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548		
55	328	0,588	0,588	0,588	0,588	0,588	0,588	0,588	0,588		
60	333	0,629	0,629	0,629	0,629	0,629	0,629	0,629	0,629		
65	338	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673		
70	343	0,719	0,719	0,719	0,719	0,719	0,719	0,719	0,719		
75	348	0,766	0,766	0,766	0,766	0,766	0,766	0,766	0,766		
80	353	0,816	0,816	0,816	0,816	0,816	0,816	0,816	0,816		
85	358	0,869	0,869	0,869	0,869	0,869	0,869	0,869	0,869		
90	363	0,923	0,923	0,923	0,923	0,923	0,923	0,923	0,923		
95	368	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980		
100	373	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040		
105	378	1,101	1,101	1,101	1,101	1,101	1,101	1,101	1,101		

Fonte: (Gilbert, 1967)

Notas: $(K_a)^{2/3} = \text{EXP}[(-2/3RT) \cdot (-856 - 50,99 \cdot T \cdot \log T + 0,0185 \cdot T^2 + 126,41 \cdot T)]$

Tabela 3.13 - Pressão de vapor de soluções de ácido fosfórico

Temperatura		Pressão de vapor, Torr (mmHg)									
		Concentração da solução, % P ₂ O ₅									
°C	T (K)	0	8	16	24	32	40	48	56		
		P^o									
50	323	93	90	85	70	65	45	30	5		
55	328	118	115	105	90	80	58	38	8		
60	333	149	140	125	110	95	70	45	10		
65	338	188	180	168	153	135	108	75	20		
70	343	234	220	210	195	175	145	105	30		
75	348	289	285	260	233	195	158	103	35		
80	353	355	350	310	270	215	170	100	40		
85	358	434	425	395	330	270	210	125	45		
90	363	526	520	480	390	325	250	150	50		
95	368	634	605	555	475	403	310	185	63		
100	373	760	690	630	560	480	370	220	75		
105	378	906	823	751	668	572	441	262	89		

(Dean, 1987; Pike, 1967)

Tabela 3.14 - Atividade da água em soluções de ácido fosfórico calculada via pressão de vapor

Temperatura		Atividade da água na solução via pressão de vapor, $a_{H_2O} = a_{AG} = p/p^0$									
		Concentração da solução, % P_2O_5									
°C	T (K)	0	8	16	24	32	40	48	56		
50	323	1,000	0,973	0,919	0,757	0,703	0,486	0,324	0,054		
55	328	1,000	0,974	0,890	0,762	0,678	0,487	0,318	0,064		
60	333	1,000	0,937	0,837	0,736	0,636	0,469	0,301	0,067		
65	338	1,000	0,960	0,893	0,813	0,720	0,573	0,400	0,107		
70	343	1,000	0,941	0,899	0,834	0,749	0,620	0,449	0,128		
75	348	1,000	0,986	0,899	0,804	0,675	0,545	0,355	0,121		
80	353	1,000	0,986	0,873	0,760	0,605	0,479	0,282	0,113		
85	358	1,000	0,980	0,911	0,761	0,623	0,484	0,288	0,104		
90	363	1,000	0,989	0,913	0,742	0,618	0,476	0,285	0,095		
95	368	1,000	0,954	0,876	0,749	0,635	0,489	0,292	0,099		
100	373	1,000	0,908	0,829	0,737	0,632	0,487	0,289	0,099		
105	378	1,000	0,908	0,829	0,737	0,632	0,487	0,289	0,099		

Dessa forma, é possível definir o ponto de transição, de dihidrato para hemihidrato, como uma função da atividade da água na solução ácida em equilíbrio com as fases sólidas presentes. No ponto onde o parâmetro $(K_a)^{2/3}$ e a atividade da água (a_{AG}) apresentarem o mesmo valor, o par temperatura - concentração de P_2O_5 correspondente indica a transição. Este ponto pode ser melhor visualizado através do cálculo do parâmetro Y, dado pela seguinte equação:

$$Y = \ln[(a_{AG})/(K_a)^{2/3}] \quad (3.9)$$

Plotando-se Y em função da temperatura, o ponto de transição corresponde àquele em que $Y = 0$; valores positivos de Y indicam que o dihidrato é a fase estável, e valores negativos, que o hemihidrato é a fase estável (Tabela 3.15). Isto facilita a definição das regiões de estabilidade das espécies cristalinas, em função da temperatura e teor de P_2O_5 do sistema, conforme ilustrado pela Figura 3.9.

O teor de sulfato livre também afeta a definição das regiões de estabilidade, devido ao intenso efeito exercido pelo ácido sulfúrico sobre a atividade da água; a grosso modo, uma solução de ácido fosfórico tem que ser 1,9 vezes mais concentrada do que uma solução de ácido sulfúrico para obter-se a mesma pressão de vapor (Gilbert, 1967).

No diagrama de fases, mostrado na Figura 3.10, podem ser visualizadas as regiões de estabilidade para o dihidrato. As condições de operação dos reatores de ácido fosfórico por esta rota ficam, em geral, ao redor dos seguintes valores: (i) temperatura na faixa de 75-80 °C e (ii) concentração de P_2O_5 entre 26 e 30% p/p. A rigor, não existe no diagrama um “ponto de operação”, mas sim uma “região de operação”, onde as variáveis de processo - temperatura, concentração de P_2O_5 e nível de sulfato -, além das impurezas minerais presentes na rocha fosfática, favorecem a cristalização do dihidrato, em detrimento do hemihidrato.

A estabilidade das fases hemihidrato/anidrita pode ser analisada de forma análoga, através da seguinte reação:

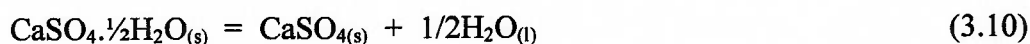


Tabela 3.15 - Temperatura de transição de dihidrato para hemihidrato em soluções de ácido fosfórico

Temperatura		Parâmetro Y									
		Concentração da solução, % P ₂ O ₅									
°C	T (K)	0	8	16	24	32	40	48	56		
50	323	0,60	0,57	0,52	0,32	0,25	-0,12	-0,53	-2,32		
55	328	0,53	0,51	0,41	0,26	0,14	-0,19	-0,62	-2,22		
60	333	0,46	0,40	0,28	0,16	0,01	-0,29	-0,74	-2,24		
65	338	0,40	0,36	0,28	0,19	0,07	-0,16	-0,52	-1,84		
70	343	0,33	0,27	0,22	0,15	0,04	-0,15	-0,47	-1,72		
75	348	0,27	0,25	0,16	0,05	-0,13	-0,34	-0,77	-1,85		
80	353	0,20	0,19	0,07	-0,07	-0,30	-0,53	-1,06	-1,98		
85	358	0,14	0,12	0,05	-0,13	-0,33	-0,58	-1,10	-2,12		
90	363	0,08	0,07	-0,01	-0,22	-0,40	-0,66	-1,17	-2,27		
95	368	0,02	-0,03	-0,11	-0,27	-0,43	-0,70	-1,21	-2,30		
100	373	-0,04	-0,14	-0,23	-0,34	-0,50	-0,76	-1,28	-2,35		
105	378	-0,10	-0,19	-0,28	-0,40	-0,56	-0,82	-1,34	-2,41		

Notas: Y = $\text{Ln}[(a_{\text{H}_2\text{O}})/(K_a)^{2/3}]$

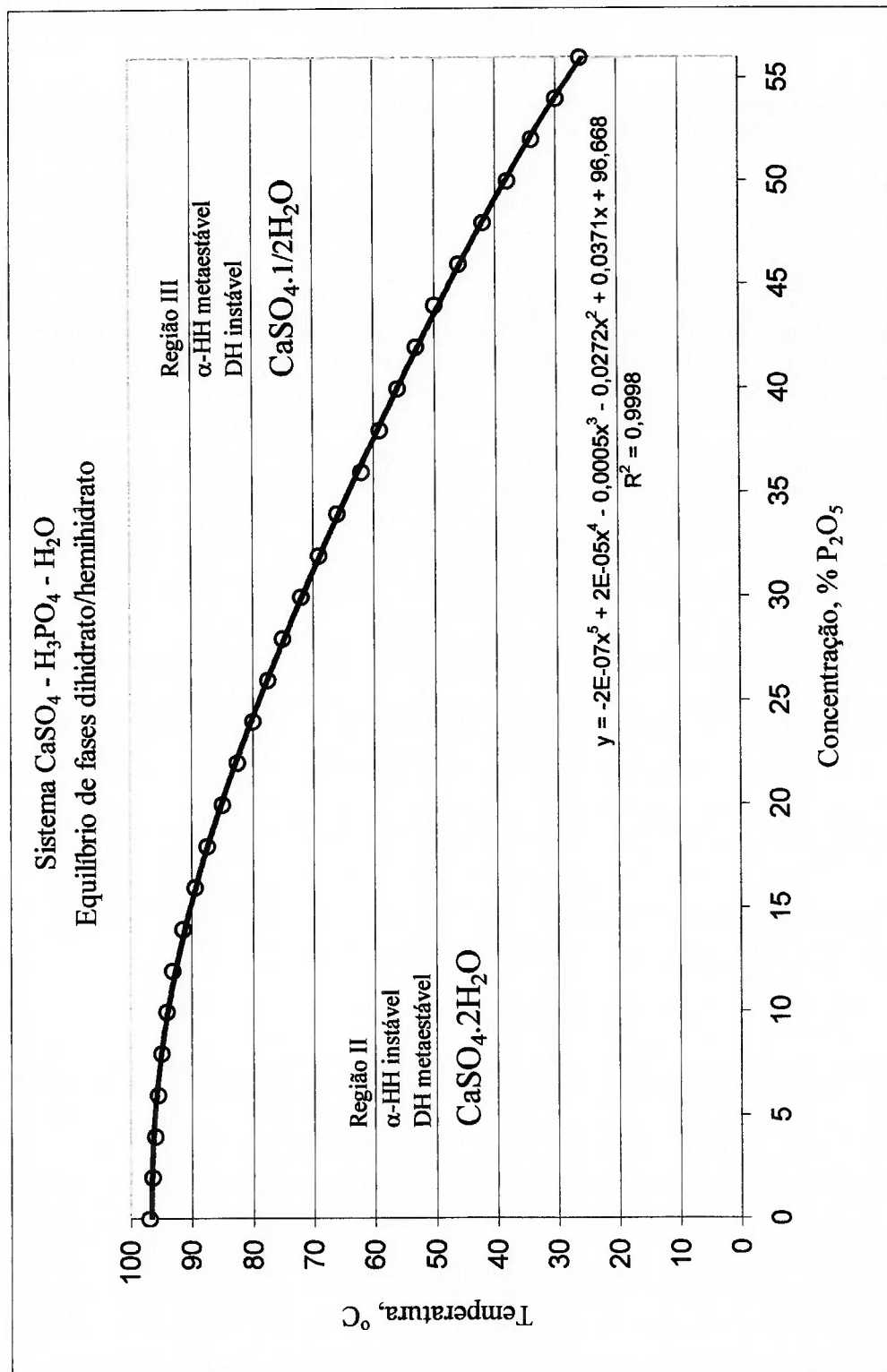


Figura 3.9 - Diagrama de estabilidade de fases - transição dihidrato/hemihidratado

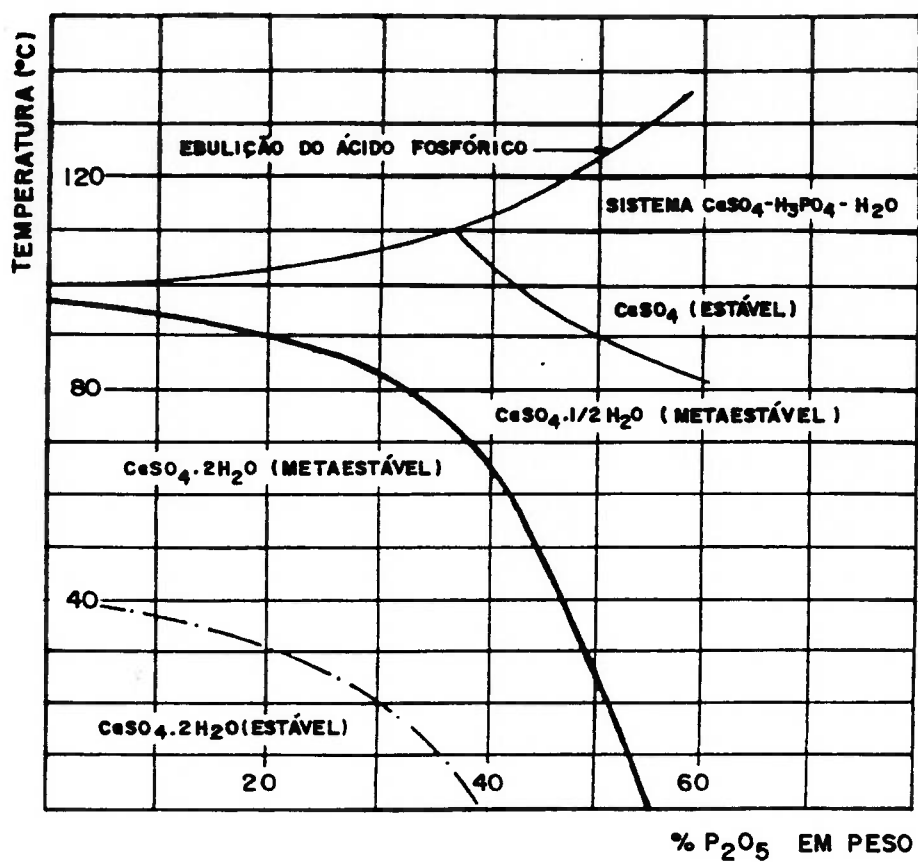


Figura 3.10 – Diagrama de estabilidade de fases para o sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Fonte: Slack, 1968

Em síntese, as regiões de estabilidade das fases cristalinas de sulfato de cálcio (dihidrato, hemihidrato e anidrita) no sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, podem ser delimitadas através de medições da pressão de vapor das soluções de ácidos fosfórico/sulfúrico e da equação de energia livre, com a seguinte forma genérica:

$$\Delta G = AT + BT^2 + CT \ln T + D + nRT \ln(p/p^\circ) \quad (3.11)$$

onde,

ΔG = energia livre de reação (cal);

T = temperatura absoluta (K);

R = constante dos gases (1,987 cal/gmol.K);

n = moles de água na reação (gmoles);

p = pressão de vapor da água na solução de ácidos (mm Hg);

p° = pressão de vapor da água pura (mm Hg);

A, B, C e D são constantes. (Dahlgren, 1960a).

Analogamente, no diagrama de fases mostrado na Figura 3.10, pode ser visualizada a região de estabilidade para operações de produção de ácido fosfórico via $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. As condições operacionais dos reatores de ácido fosfórico via hemidrato situam-se, de modo geral, ao redor dos seguintes valores: (i) temperatura na faixa de 90-100°C e (ii) concentração de P_2O_5 entre 42 e 50%. Também neste caso, não existe um “ponto de operação”, mas uma “região de operação”, onde as condições operacionais favorecem a cristalização do hemihidrato, em detrimento da anidrita.

3.2.2 Reações Químicas de Solubilização

Na composição mineralógica dos concentrados fosfáticos podem estar presentes, além dos fosfatos de cálcio (flúor, hidróxi e carbonato-apatitas), fosfatos secundários (alúmino-fosfatos de bário e estrôncio), carbonatos (de cálcio e/ou magnésio), óxidos de ferro e de titânio, sulfato de bário, titanatos de ferro e minerais portadores de sílica (quartzo, micas etc). Em meio ácido, a estabilidade destes minerais é afetada, resultando na solubilização parcial ou total dos mesmos, com liberação de calor, de modo geral.

A espontaneidade e a extensão da dissolução desses minerais pode ser avaliada através da variação de energia livre das reações químicas envolvidas no processo de ataque com o ácido sulfúrico.

Solubilização de fosfatos

A dissolução da fluorapatita pela rota dihidrato ocorre em meio reacional contendo uma mistura de ácidos sulfúrico e fosfórico (Tabela 3.16). É uma reação química espontânea ($\Delta G^\circ = -190,40$ kcal a 25 °C) e altamente exotérmica ($\Delta H^\circ = -238$ kcal/gmol de apatita ou 563 kcal/kg P_2O_5 contido).

Devido ao grande excesso de ácido fosfórico, a solubilização da fluorapatita pode ser visualizada segundo o modelo de reações irreversíveis em série, em duas etapas: (i) primeiramente, a apatita é atacada pelo ácido fosfórico, originando o fosfato monocálcico (FMC) e (ii) imediatamente o FMC formado é convertido, pela ação do ácido sulfúrico, em sulfato de cálcio e ácido fosfórico livre (Saucheli, 1966). Neste ponto, os dados termodinâmicos disponíveis na literatura pesquisada não permitem delinear ainda um cenário nítido das etapas reacionais envolvidas na dissolução da fluorapatita. Todavia, apontam para as seguintes tendências:

- (a) *a formação do fosfato monocálcico hidratado, como fase intermediária, é mais favorecida do que sua forma anidra;*
- (b) *a formação do fosfato monocálcico é favorecida pelo aumento da concentração do ácido fosfórico no meio reacional (Tabelas 3.17 e 3.18).*

A constante de equilíbrio, K, está relacionada com a variação de energia livre da reação pela equação geral

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (3.12)$$

A relação entre a variação de energia livre e a temperatura T é dada por

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (3.13)$$

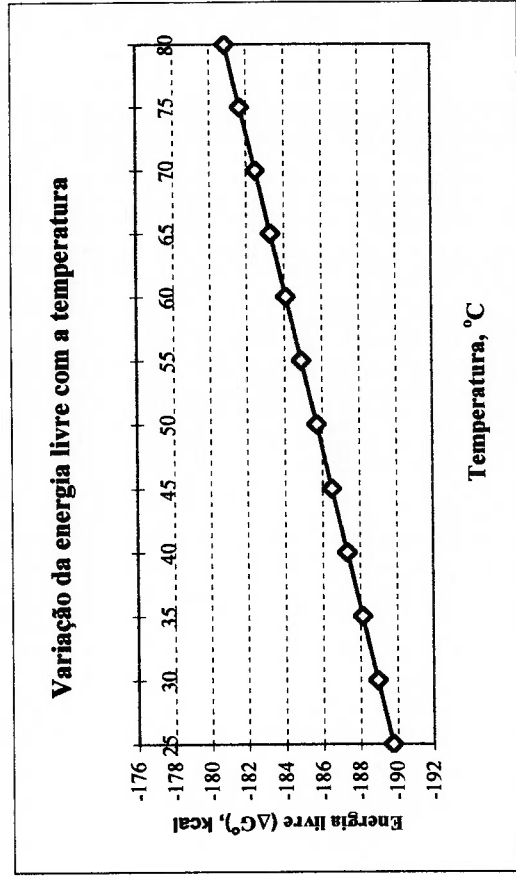
Admitindo-se que a variação de ΔG° com a temperatura T é praticamente linear entre 0 e 100°C, em razão da pequena curvatura da Eq. (3.13), a constante de equilíbrio para a reação de dissolução da fluorapatita pode ser estimada em qualquer temperatura.

Tabela 3.16 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução da fluorapatita

Parâmetros	1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	+ 10	H_2SO_4	+ 20	H_2O	=	6	H_3PO_4	+ 10	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+ 2	HF	Δ
Estado		(s)		(l)		(l)		(aq)		(s)		(aq)		
H° , kcal/gmol		-3.285,00		-194,55		-68,32		-307,92		-483,42		-76,50		-237,82 kcal
G° , kcal/gmol		-3.103,00		-164,93		-56,69		-273,10		-429,60		-70,95		-190,40 kcal
S° , cal/gmol.grau		185,40		37,50		16,71		37,80		46,40		21,20		-161,40 cal

@ 25 °C: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -189,7 \text{ kcal}$ $\text{kca/kg H}_2\text{SO}_4$: -242,48 $\text{kca/kg P}_2\text{O}_5$: -563,11

T, °C	Energia livre ΔG° , Kcal	Equilíbrio K
25	-189,72	2,4E+139
30	-188,92	3,1E+136
35	-188,11	5,1E+133
40	-187,30	1,0E+131
45	-186,49	2,5E+128
50	-185,69	7,2E+125
55	-184,88	2,5E+123
60	-184,07	1,0E+121
65	-183,27	5,0E+118
70	-182,46	2,9E+116
75	-181,65	1,9E+114
80	-180,85	1,4E+112
85	-190,40	2,7E+116



Dados termodinâmicos: Dean, 1987

Tabela 3.17 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução da fluorapatita com H₃PO₄ molecular

Parâmetros	1	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	+ 14	H ₃ PO ₄	+ 10	H ₂ O	= 2	HF	+ 10	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	Δ	
Estado		(s)		(l)		(l)		(aq)		(s)		
H ^o , kcal/gmol		-3.285,00		-299,80		-68,32		-76,50		-814,93	-136,90 kcal	
G ^o , kcal/gmol		-3.103,00		-265,70		-56,69		-70,95		-730,98	-62,00 kcal	
S ^o , cal/gmol.grau		185,40		36,00		16,71		21,20		62,10	-193,10 cal	
@ 25 °C: ΔG ^o = ΔH ^o - T.ΔS ^o = -79,4 kcal												
Parâmetros	10	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	+ 10	H ₂ SO ₄	+ 10	H ₂ O	= 20	H ₃ PO ₄	+ 10	CaSO ₄ .2H ₂ O	Δ	
Estado		(s)		(l)		(l)		(l)		(s)		
H ^o , kcal/gmol		-814,93		-194,55		-68,32		-299,80		-483,42	-52,20 kcal	
G ^o , kcal/gmol		-730,98		-164,93		-56,69		-265,70		-429,60	-84,00 kcal	
S ^o , cal/gmol.grau		62,10		37,50		16,71		36,00		46,40	20,90 cal	
@ 25 °C: ΔG ^o = ΔH ^o - T.ΔS ^o = -58,4 kcal												
Parâmetros	1	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	+ 10	H ₂ SO ₄	+ 20	H ₂ O	= 6	H ₃ PO ₄	+ 10	CaSO ₄ .2H ₂ O	+ 2	HF
Estado		(s)		(l)		(l)		(l)		(s)		(aq)
H ^o , kcal/gmol		-3.285,00		-194,55		-68,32		-299,80		-483,42		-76,50
G ^o , kcal/gmol		-3.103,00		-164,93		-56,69		-265,70		-429,60		-70,95
S ^o , cal/gmol.grau		185,40		37,50		16,71		36,00		46,40		21,20
@ 25 °C: ΔG ^o = ΔH ^o - T.ΔS ^o = -137,8 kcal												
kca/kg H ₂ SO ₄ : -192,80 kca/kg P ₂ O ₅ : -447,75												

Dados termodinâmicos: Dean, 1987; Garrels, 1965.

Tabela 3.18 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução da fluorapatita com H_3PO_4 dissociado

Parâmetros	1	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	+ 14	H_3PO_4	+ 10	H_2O	= 2	HF	+ 10	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Δ	
Estado		(s)		(aq)		(l)		(aq)		(s)		
H° , kcal/gmol		-3.267,00		-307,92		-68,32		-78,66		-817,19	-68,14 kcal	
G° , kcal/gmol		-3.094,73		-273,10		-56,69		-70,41		-734,98	-5,59 kcal	
S° , cal/gmol.grau		185,40		37,80		16,71		26,00		62,10	-208,70 cal	
@ 25 °C: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -5,9$ kcal												
Parâmetros	10	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	+ 10	H_2SO_4	+ 10	H_2O	= 20	H_3PO_4	+ 10	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Δ	
Estado		(s)		(l)		(l)		(aq)		(s)		
H° , kcal/gmol		-817,19		-194,55		-68,32		-307,92		-483,42	-192,00 kcal	
G° , kcal/gmol		-734,98		-164,93		-56,69		-273,10		-429,60	-192,00 kcal	
S° , cal/gmol.grau		62,10		37,50		16,71		37,80		46,40	56,90 cal	
@ 25 °C: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -209,0$ kcal												
Parâmetros	1	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	+ 10	H_2SO_4	+ 20	H_2O	= 6	H_3PO_4	+ 10	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+ 1	HF
Estado		(s)		(l)		(l)		(aq)		(s)		(aq)
H° , kcal/gmol		-3.267,00		-194,55		-68,32		-307,92		-483,42		-78,66
G° , kcal/gmol		-3.094,73		-164,93		-56,69		-273,10		-429,60		-70,41
S° , cal/gmol.grau		185,40		37,50		16,71		37,80		46,40		26,00
@ 25 °C: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -185,03$ kcal/kg H_2SO_4 ; -185,03 kcal/kg P_2O_5 ; -429,71												

Dados termodinâmicos: Lindsay, 1979; White, 1977; Dean, 1987;

Nas condições de operação dos reatores de ácido fosfórico via dihidrato, com temperaturas na faixa de 75 a 80°C, a constante de equilíbrio para dissolução da fluorapatita varia ao redor de $1,4 \cdot 10^{112}$ a $1,9 \cdot 10^{114}$, indicando um grande potencial para a solubilização total dessa espécie mineral.

Quanto a hidroxiapatita, verifica-se uma reação de dissolução mais espontânea ainda ($\Delta G^\circ = -234,88$ kcal) e também mais exotérmica ($\Delta H^\circ = -285,46$ kcal). Noutras palavras, isto denota ser a hidroxiapatita mais reativa do que a fluorapatita, no meio reacional considerado. A constante de equilíbrio para dissolução da hidroxiapatita, em temperaturas na faixa de 75 a 80°C, varia de $3,0 \cdot 10^{139}$ a $1,0 \cdot 10^{142}$, evidenciando, também neste caso, a possibilidade para a total solubilização deste mineral (Tabela 3.19).

Solubilização de carbonatos

A estabilidade dos carbonatos de cálcio e/ou magnésio é baixa em meio ácido, sendo sua dissolução espontânea e exotérmica. As energias livres (ΔG°) para solubilização da calcita - CaCO_3 - e da dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - são de -32,44 e -57,86 kcal, respectivamente. A dissolução da dolomita é mais exotérmica ($\Delta H^\circ = -55,32$ kcal) comparada à dissolução da calcita ($\Delta H^\circ = -26,14$ kcal). A presença desses minerais nos concentrados fosfáticos é responsável pelo aumento do consumo específico de ácido sulfúrico (Tabela 3.20).

Solubilização de minerais de ferro

Nos concentrados fosfáticos de origem ígnea, as principais espécies de minerais portadoras de ferro são a magnetita, goethita e limonita. A dissolução da magnetita ($\Delta G^\circ = -74,37$ kcal), em meio oxidante, mostra ser mais espontânea e mais exotérmica ($\Delta H^\circ = -177,47$ kcal) que a solubilização da goethita ($\Delta G^\circ = -17,34$ kcal e $\Delta H^\circ = -48,82$ kcal).

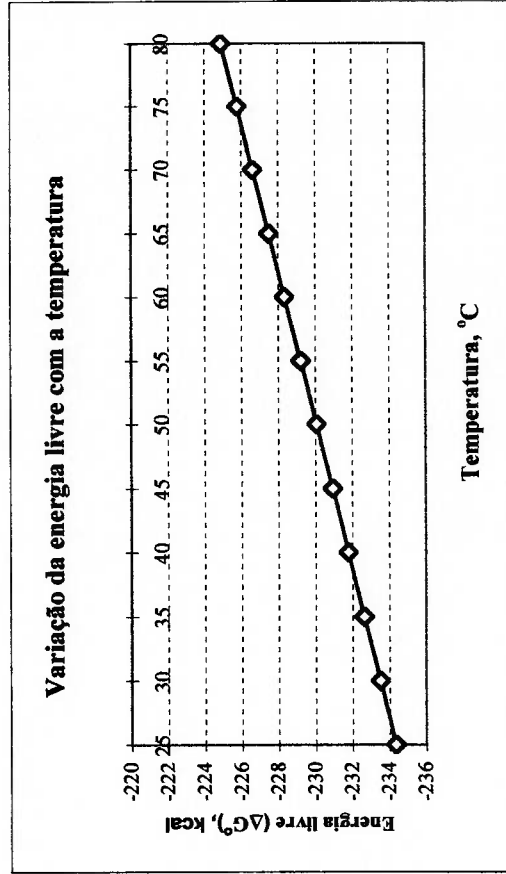
Vale notar que a solubilização da magnetita é favorecida pelo aumento do potencial eletroquímico (Eh) do meio reacional, pois esta reação é consumidora de oxigênio (Tabelas 3.21 e 3.22). Nas condições operacionais dos reatores de ácido fosfórico via dihidrato, as constantes de equilíbrio para a dissolução da magnetita e goethita são da ordem de $2,8 \cdot 10^{34}$ e $1,4 \cdot 10^7$, respectivamente. Isto mostra a maior tendência de solubilização da magnetita em relação aos demais minerais de ferro. .

Tabela 3.19 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução da hidroxiapatita

Parâmetros	1 Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	+ 10 H ₂ SO ₄	+ 18 H ₂ O	=	6 H ₃ PO ₄	+ 10 CaSO ₄ ·2H ₂ O	Δ
Estado	(s)	(l)	(l)		(aq)	(s)	
H ^o , kcal/gmol	-3.221,00	-194,55	-68,32		-307,92	-483,42	-285,46 kcal
G ^o , kcal/gmol	-3.030,00	-164,93	-56,69		-273,10	-429,60	-234,88 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	186,60	37,50	16,71		37,80	46,40	-171,58 cal

@ 25 °C: ΔG^o = ΔH^o - T·ΔS^o = -234,3 kcal kca/kg H₂SO₄: -291,05 kca/kg P₂O₅: -675,91

T, °C	Energia livre ΔG ^o , Kcal	Equilíbrio K
25	-234,33	1,4E+172
30	-233,47	4,9E+168
35	-232,61	2,2E+165
40	-231,76	1,3E+162
45	-230,90	9,1E+158
50	-230,04	8,3E+155
55	-229,18	9,3E+152
60	-228,32	1,3E+150
65	-227,47	2,1E+147
70	-226,61	4,3E+144
75	-225,75	1,0E+142
80	-224,89	3,0E+139
85	-234,88	4,3E+143



Dados termodinâmicos: Dean, 1987

Tabela 3.20 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução de carbonatos

Dolomita															
Parâmetros	1	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	+	2	H_2SO_4	=	1	MgSO_4	+	1	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	2	CO_2	Δ
Estado		(s)		(l)				(aq)		(s)			(g)		
H° , kcal/gmol		-556,00		-194,55				-328,90		-483,42			-94,05		-55,32 kcal
G° , kcal/gmol		-517,10		-164,93				-286,70		-429,60			-94,26		-57,86 kcal
S° , cal/gmol.grau		37,09		37,50				-28,20		46,40			51,07		8,25 cal

$$\text{@ } 25^\circ \text{C: } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -57,8 \text{ kcal} \quad \text{kca/kg H}_2\text{SO}_4\text{: } -282,01$$

Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Calcita															
Parâmetros	1	CaCO_3	+	1	H_2SO_4	+	1	H_2O	=	1	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	1	CO_2	Δ
Estado		(s)		(l)			(l)			(s)			(g)		
H° , kcal/gmol		-288,46		-194,55			-68,32			-483,42			-94,05		-26,14 kcal
G° , kcal/gmol		-269,80		-164,93			-56,69			-429,60			-94,26		-32,44 kcal
S° , cal/gmol.grau		22,20		37,50			16,71			46,40			51,07		21,06 cal

$$\text{@ } 25^\circ \text{C: } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -32,4 \text{ kcal} \quad \text{kca/kg H}_2\text{SO}_4\text{: } -266,52$$

Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

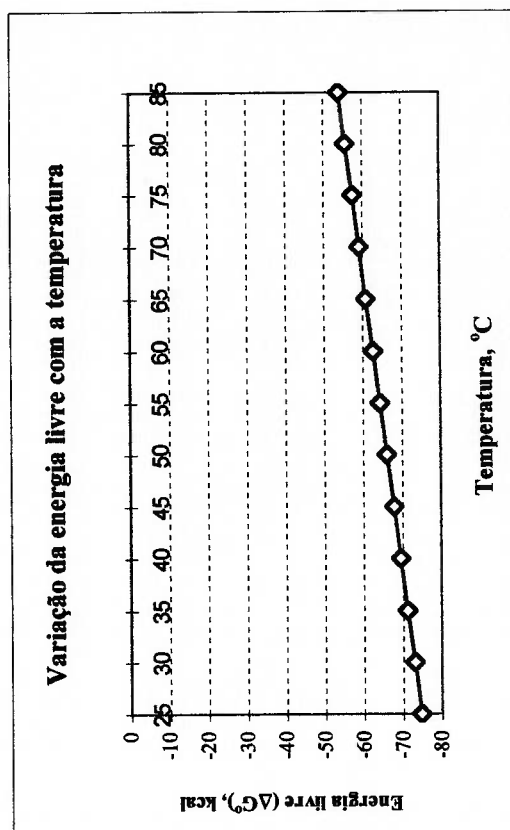
Tabela 3.21 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução da magnetita

Parâmetros	1 Fe ₃ O ₄	+ 4 1/2 H ₂ SO ₄	+ 1/4 O ₂	= 1 1/2 Fe ₂ (SO ₄) ₃	+ 4 1/2 H ₂ O	Δ
Estado	(s)	(l)	(g)	(aq)	(l)	
H ^o , kcal/gmol	-267,30	-194,55	0,00	-675,20	-68,32	-177,47 kcal
G ^o , kcal/gmol	-242,70	-164,93	0,00	-536,10	-56,69	-74,37 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	35,00	37,50	49,00	-136,40	16,71	-345,41 cal

$$\text{@ } 25^{\circ}\text{C: } \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -74,5 \text{ kcal}$$

$$\text{kca/kg H}_2\text{SO}_4: -168,5$$

T, °C	Energia livre ΔG ^o , Kcal	Equilíbrio K
25	-74,53	5,7E+54
30	-72,81	4,0E+52
35	-71,08	3,3E+50
40	-69,35	3,2E+48
45	-67,63	3,6E+46
50	-65,90	4,6E+44
55	-64,17	6,8E+42
60	-62,44	1,1E+41
65	-60,72	2,1E+39
70	-58,99	4,5E+37
75	-57,26	1,1E+36
80	-55,54	2,8E+34
85	-53,81	8,0E+32



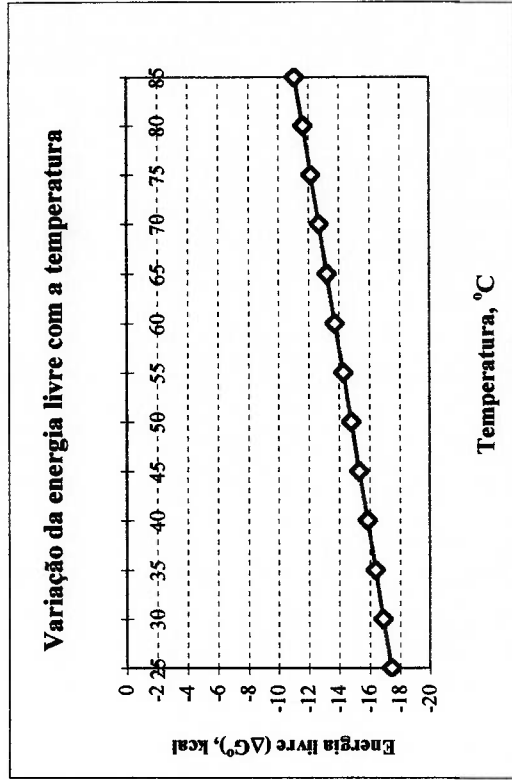
Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Tabela 3.22 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução da goethita

Parâmetros	1 FeOOH (s)	+ 1 1/2 H ₂ SO ₄ (l)	=	1/2 Fe ₂ (SO ₄) ₃ (aq)	+ 2 H ₂ O (l)	Δ
H ^o , kcal/gmol	-133,59	-194,55		-675,20	-68,32	-48,82 kcal
G ^o , kcal/gmol	-116,70	-164,93		-536,10	-56,69	-17,34 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	14,45	37,50		-136,40	16,71	-105,48 cal

@ 25 °C: ΔG^o = ΔH^o - T.ΔS^o = -17,4 kcal kca/kg H₂SO₄: -117,8

T, °C	Energia livre ΔG ^o , Kcal	Equilíbrio K
25	-17,39	6,0E+12
30	-16,86	1,5E+12
35	-16,34	4,1E+11
40	-15,81	1,1E+11
45	-15,28	3,3E+10
50	-14,75	1,0E+10
55	-14,23	3,1E+09
60	-13,70	1,0E+09
65	-13,17	3,4E+08
70	-12,65	1,2E+08
75	-12,12	4,2E+07
80	-11,59	1,5E+07
85	-11,06	5,8E+06



Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Solubilização de silicatos

Os minerais portadores de sílica, como a moscovita, mostram elevada tendência de dissolução em meio ácido, formando, além dos sais de potássio e alumínio, o ácido ortossilícico - H_4SiO_4 , ($\Delta G^\circ = -96$ kcal) - e, menos favoravelmente, o ácido metassilícico - H_2SiO_3 ($\Delta G^\circ = -94$ kcal), conforme mostrado na Tabela 3.23.

Outros silicatos, como o diopsídio, mostram-se instáveis no meio ácido, apresentando a mesma tendência de formação de ácido ortossilícico como produto da reação de solubilização (Tabela 3.24). O quartzo é atacado pelo ácido fluorídrico nascente, originado da decomposição da fluorapatita. Devido ao baixo pH do meio reacional, o ácido fluorídrico ($\text{pK} = 3,18$) encontra-se predominantemente na sua forma molecular, o que torna a reação de solubilização do quartzo mais espontânea ainda (Tabelas 3.25 e 3.26). Os ácidos meta e ortossilícicos originados da decomposição dos silicatos são também atacados pelo ácido fluorídrico, juntamente com o quartzo presente, formando o tetrafluoreto de silício (SiF_4), um gás que se desprende do meio reacional. O SiF_4 precisa ser captado em lavadores, por absorção em água, para o controle das emissões de poluentes gasosos do sistema reacional. Sua absorção origina a formação de ácido fluossilícico (H_2SiF_6), um subproduto, que é obtido, em geral, na concentração de 18 a 23% p/p.

3.2.3 Calor de Reação

O calor liberado pelos fosfatos solubilizados, via rota dihidrato, é o somatório dos calores de dissolução dos minerais presentes no concentrado, ponderados pelos respectivos índices de solubilização ou fatores de decomposição. O calor a ser removido do reator deve levar em conta a diferença de calores sensíveis entre as alimentações e os produtos das reações. Depende também da concentração do ácido sulfúrico alimentado, uma vez que a entalpia de formação dessas soluções diminui com a redução do teor de H_2SO_4 contido.

Quando não se dispõe da análise mineralógica quantitativa de um concentrado fosfático (o que ocorre na maioria das vezes), é possível estimá-la, através da composição química e conhecimento qualitativo das espécies minerais presentes.

Tabela 3.23 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução da moscovita

Parâmetros	1 KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	+ 5 H ₂ SO ₄	= 1/2 K ₂ SO ₄	+ 1 1/2 Al ₂ (SO ₄) ₃	+ 3 H ₄ SiO ₄	Δ
Estado	(s)	(l)	(aq)	(aq)	(s)	
H ^o , kcal/gmol	-1.430,30	-194,55	-337,96	-906,00	-354,00	-186,93 kcal
G ^o , kcal/gmol	-1.340,50	-164,93	-313,37	-766,00	-318,60	-96,34 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	73,20	37,50	53,80	-139,40	46,00	-304,90 cal

$$\text{@ 25 }^{\circ}\text{C: } \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -96,1 \text{ kcal} \quad \text{kca/kg H}_2\text{SO}_4: -381,18$$

Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Parâmetros	1 KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	+ 5 H ₂ SO ₄	= 1/2 K ₂ SO ₄	+ 1 1/2 Al ₂ (SO ₄) ₃	+ 3 H ₂ SiO ₃	+ 3 H ₂ O	Δ
Estado	(s)	(l)	(aq)	(aq)	(s)	(l)	
H ^o , kcal/gmol	-1.430,30	-194,55	-337,96	-906,00	-284,10	-68,32	-182,19 kcal
G ^o , kcal/gmol	-1.340,50	-164,93	-313,37	-766,00	-261,10	-56,69	-93,90 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	73,20	37,50	53,80	-139,40	32,00	16,71	-296,77 cal

$$\text{@ 25 }^{\circ}\text{C: } \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -93,8 \text{ kcal} \quad \text{kca/kg H}_2\text{SO}_4: -371,51$$

Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Tabela 3.24 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução do dióxido

Parâmetros	1 CaMg(SiO ₃) ₂	+ 2 H ₂ SO ₄	+ 4 H ₂ O	= 1 MgSO ₄	+ 1 CaSO ₄ .2H ₂ O	+ 2 H ₄ SiO ₄	Δ
Estado	(s)	(l)	(l)	(aq)	(s)	(s)	
H ^o , kcal/gmol	-766,30	-194,55	-68,32	-328,90	-483,42	-354,00	-91,64 kcal
G ^o , kcal/gmol	-724,70	-164,93	-56,69	-286,70	-429,60	-318,60	-72,18 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	34,16	37,50	16,71	-28,20	46,40	46,00	-65,80 cal

$$\text{@ 25 }^{\circ}\text{C: } \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -72,0 \text{ kcal} \quad \text{kcal/kg H}_2\text{SO}_4: -467,17$$

Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Parâmetros	1 CaMg(SiO ₃) ₂	+ 2 H ₂ SO ₄	+ 2 H ₂ O	= 1 MgSO ₄	+ 1 CaSO ₄ .2H ₂ O	+ 2 H ₂ SiO ₃	Δ
Estado	(s)	(l)	(l)	(aq)	(s)	(s)	
H ^o , kcal/gmol	-766,30	-194,55	-68,32	-328,90	-483,42	-284,10	-88,48 kcal
G ^o , kcal/gmol	-724,70	-164,93	-56,69	-286,70	-429,60	-261,10	-70,56 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	34,16	37,50	16,71	-28,20	46,40	32,00	-60,38 cal

$$\text{@ 25 }^{\circ}\text{C: } \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -70,5 \text{ kcal} \quad \text{kcal/kg H}_2\text{SO}_4: -451,06$$

Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Tabela 3.25 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução do quartzo em HF dissociado

Parâmetros	1 SiO ₂	+ 4 HF	= 1 SiF ₄	+ 2 H ₂ O	Δ
Estado	(s)	(aq)	(g)	(l)	
H ^o , kcal/gmol	-217,72	-76,50	-385,98	-68,32	1,10 kcal
G ^o , kcal/gmol	-204,75	-70,95	-375,88	-56,69	-0,71 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	10,00	21,20	67,49	16,71	6,11 cal

$$@ 25 \text{ } ^\circ\text{C}: \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -0,72 \text{ kcal} \quad \text{kcal/kg SiO}_2: 18,3$$

Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Fluossilícico	3 SiF ₄	+ 4 H ₂ O	= 2 H ₂ SiF ₆	+ 1 H ₄ SiO ₄	Δ
Parâmetros	(g)	(l)	(aq)	(s)	
Estado	(g)	(l)	(aq)	(s)	
H ^o , kcal/gmol	-385,98	-68,32	-572,51	-354,00	-67,80 kcal
G ^o , kcal/gmol	-375,88	-56,69	-527,61	-318,60	-19,42 kcal
S ^o , cal/gmol.grau	67,49	16,71	30,50	46,00	-162,31 cal

$$@ 25 \text{ } ^\circ\text{C}: \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -19,4 \text{ kcal} \quad \text{kcal/kg SiF}_4: -217,1$$

Dados termodinâmicos: Dean, 1987; Teslenko, 1981.

Tabela 3.26 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução do quartzo em HF molecular

Quartzo		1 SiO ₂ + 4 HF = 1 SiF ₄ + 2 H ₂ O					
Parâmetros	(s)	(l)	(g)	(l)	(l)	Δ	
H ^o , kcal/gmol	-217,72	-71,65	-385,98	-68,32	-18,30	kcal	
G ^o , kcal/gmol	-204,75	-61,05	-375,88	-56,69	-40,31	kcal	
S ^o , cal/gmol.grau	10,00	18,02	67,49	16,71	18,83	cal	

@ 25 °C: ΔG^o = ΔH^o - T.ΔS^c -23,9 kcal kca/kg SiO₂: -304,6

Dados termodinâmicos: Dean, 1987.

Fluossilícico		3 SiF ₄ + 4 H ₂ O = 2 H ₂ SiF ₆ + 1 H ₄ SiO ₄					
Parâmetros	(g)	(l)	(aq)	(s)	Δ		
H ^o , kcal/gmol	-385,98	-68,32	-572,51	-354,00	-67,80	kcal	
G ^o , kcal/gmol	-375,88	-56,69	-527,61	-318,60	-19,42	kcal	
S ^o , cal/gmol.grau	67,49	16,71	30,50	46,00	-162,31	cal	

@ 25 °C: ΔG^o = ΔH^o - T.ΔS^c -19,43 kcal kca/kg SiF₄: -217,1

Dados termodinâmicos: Dean, 1987; Teslenko, 1981.

Pela composição das prováveis espécies minerais que compõem o concentrado, efetua-se a distribuição de componentes (F, Ca, Mg, CO₂, Fe etc) de forma a reconstituir a sua análise química (teores calculados). Um exercício, elaborado a partir dos teores analisados de um concentrado apatítico de alto teor de P₂O₅, mostra a seguinte composição mineralógica estimada: 65 % de fluorapatita, 21% de hidroxiapatita, 1,7% de carbonatos, 2,4% de minerais de ferro, 1,5% de quartzo, 1,2% de silicatos e 6,2% de outros componentes (Tabela 3.27)

O calor de reação, calculado a 25 °C para este concentrado, é da ordem de 640 kcal/kg de P₂O₅ alimentado, a partir de ácido sulfúrico a 100% p/p (Tabela 3.28). Este parâmetro é afetado somente pelas variações na composição mineralógica do fosfato e pela concentração do ácido sulfúrico utilizado.

Na literatura especializada, são encontrados, para o calor de reação, valores variando de 540 a 600 kcal/kg de P₂O₅ alimentado (Slack, 1968; IFDC, 1978). Essas discrepâncias devem-se, não somente às divergências nos dados termodinâmicos utilizados, mas principalmente, pelo fato de não se levar em consideração a composição mineralógica do concentrado fosfático. Admitindo estar todo o fósforo na forma de fluorapatita, desprezam-se as contribuições dos demais minerais presentes, como as hidroxi e carbonato-apatitas, mais exotérmicas na solubilização.

Quanto ao balanço térmico do sistema reacional, a metodologia proposta para o cálculo do calor de reação, baseada na composição mineralógica do fosfato, leva a valores mais próximos da realidade industrial.

O calor a ser removido do reator de ácido fosfórico pode ser estimado através dos balanços de material e energia, elaborados para ambos os setores de reação e filtração da unidade industrial. O filtro de separação de fosfogesso atua, na realidade, como um trocador de calor de grande porte, recebendo polpa fosfórica a 75-80 °C e devolvendo, para o reator, ácido de retorno a 60-65 °C. A remoção de calor num reator de ácido fosfórico, via dihidrato, tem por objetivo o controle e a manutenção da temperatura da polpa reacional na faixa de variação admissível para a cristalização adequada do fosfogesso. Usualmente, é efetuada por meio de evaporação de água do sistema, através de (i) resfriamento evaporativo por contato direto da polpa fosfórica com ar, à pressão atmosférica ou (ii) resfriamento a vácuo, de uma corrente de circulação de polpa fosfórica.

Tabela 3.27 - Composição mineralógica calculada para rocha fosfática

Minerais	M. molecular g/gmol	Composição, %											Total		
		P ₂ O ₅	CaO	F	CO ₂	MgO	BaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O		Outros	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	1.008,61	42,22	56,60	3,77											102,59
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1.004,62	42,39	55,82											1,79	100,00
CaCO ₃	100,09		56,03		43,97										100,00
CaMg(CO ₃) ₂	184,40		30,41		47,73	21,86									100,00
BaSO ₄	233,39						65,70	34,30							100,00
Fe ₃ O ₄	231,54							103,45							103,45
FeOOH	88,85							89,87						10,13	100,00
SiO ₂	60,08									100,00					100,00
CaMg(SiO ₃) ₂	216,57		25,89			18,61				55,50				0,00	100,00
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	398,31								38,40	45,25	11,82			4,53	100,00
Minerais	Composição % p/p	Distribuição, %											Total		
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	65,25	27,55	36,93	2,46											66,94
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	21,02	8,91	11,73												20,64
CaCO ₃	1,36		0,76		0,60										1,36
CaMg(CO ₃) ₂	0,35		0,11		0,17	0,08									0,35
BaSO ₄	0,70						0,46	0,24							0,70
Fe ₃ O ₄	0,54							0,56							0,56
FeOOH	1,87							1,68							1,68
SiO ₂	1,54									1,54					1,54
CaMg(SiO ₃) ₂	0,60		0,16			0,11				0,33					0,60
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	0,60								0,23	0,27	0,07				0,57
Outros	6,17													5,05	5,05
Total calculado, %	100,00	36,46	49,69	2,46	0,77	0,19	0,46	2,24	0,23	2,14	0,07			5,05	100,00
Teores analisados, % p/p		36,46	49,69	2,46	0,78	0,26	0,74	2,24	0,23	2,14	0,01			4,75	100,00

Tabela 3.28 - Cálculo do calor de reação e calor a ser removido a partir da composição mineralógica da rocha fosfática - reator a 77 °C e ácido de retorno a 60 °C -

Minerais	M. molecular g/gmol	Composição % p/p	Fator de decomposição	Calor de reação		Calor liberado		H ₂ SO ₄ 100% t/t mineral
				kcal/gmol	kcal/kg rocha	kcal/kg rocha	kcal/kg P ₂ O ₅	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	1.008,61	65,25	0,99	-237,82	-152,32	-417,77	0,9716	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1.004,62	21,02	0,99	-285,46	-59,13	-162,18	0,9755	
CaCO ₃	100,09	1,36	1,00	-26,14	-3,55	-9,74	0,9791	
CaMg(CO ₃) ₂	184,40	0,35	1,00	-55,32	-1,05	-2,88	1,0629	
BaSO ₄	233,39	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	
Fe ₃ O ₄	231,54	0,54	0,95	-177,47	-3,94	-10,81	1,9046	
FeOOH	88,85	1,87	0,80	-48,82	-8,22	-22,54	1,6545	
SiO ₂	60,08	1,54	0,10	1,10	0,03	0,08	0,0000	
CaMg(SiO ₃) ₂	216,57	0,60	0,80	-130,27	-2,89	-7,92	0,9050	
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	398,31	0,60	0,80	-186,93	-2,25	-6,17	1,2302	
Outros	6,17							
Total	100,00				-233,32	-639,93		
Calor sensível								
Teor de P ₂ O ₅ da rocha, %	36,46							0,00
Concentração do sulfúrico, %	98,00							
Acidulação, t H ₂ SO ₄ 100% / t rocha:	0,892							-13,07
Temperatura da reação, °C:	77							-275,80
Temperatura do ácido de retorno, °C:	60							400,99
Temperatura do ácido sulfúrico, °C:	40							23,23
Temperatura da rocha, °C:	25							-261,43
Relação gesso/P ₂ O ₅ alim., kg/kg:	4,543							-504,59
Teor de sólidos na polpa, % p/p:	33							-206,13

Notas: (*) diluição de 100% para 98%, conforme alimentado na planta industrial.

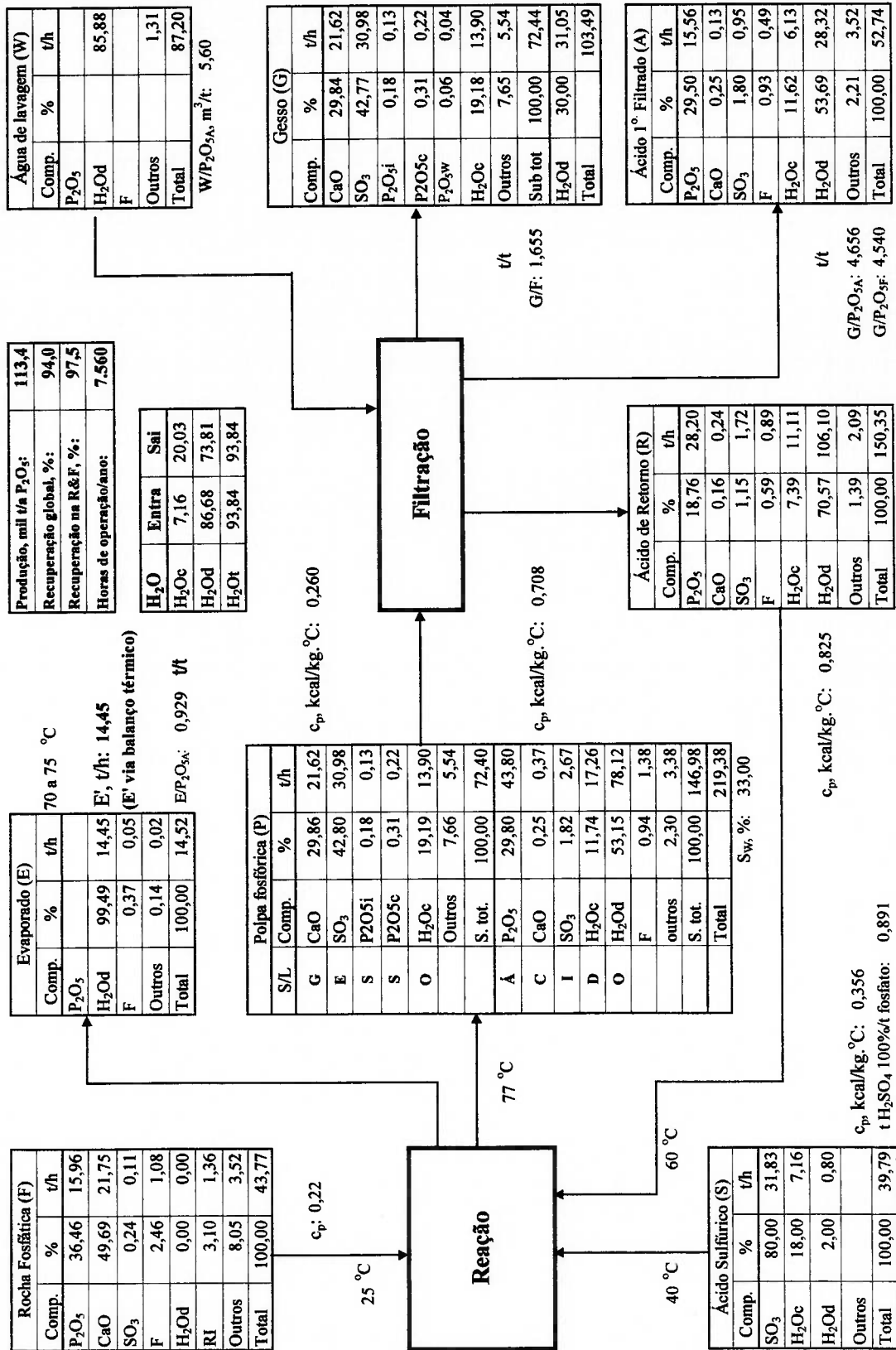
O cálculo da quantidade de calor a ser removida pode ser desenvolvido após a definição dos parâmetros operacionais do reator de ácido fosfórico, como temperatura de reação (75 a 80 °C), temperatura das correntes de alimentação do reator (25 a 65 °C), teor de sólidos (30 a 35% p/p), teor de P_2O_5 na polpa reacional (27 a 30 % p/p) e no ácido de retorno (18 a 20 % p/p). Envolve também o conhecimento de calores específicos do fosfogesso ($c_p = 0,26$ kcal/kg.°C), rocha fosfática ($c_p = 0,22$ kcal/ kg.°C), dos ácidos 30% P_2O_5 ($c_p = 0,71$ kcal/kg.°C) e 18% P_2O_5 ($c_p = 0,82$ kcal/kg.°C) e do ácido sulfúrico ($c_p = 0,36$ kcal/ kg.°C).

Estes dados, juntamente com o calor de reação a 25 °C, obtido através da termoquímica das reações de solubilização e fatores de decomposição das diversas espécies minerais envolvidas, permitem estimar (i) as variações de calor sensível entre as alimentações e produtos, e (ii) o calor a ser removido do sistema reacional, representado pela quantidade de água a ser evaporada (Figura 3.11). Pelo balanço de energia, pode-se inferir os seguintes aspectos:

- (a) quando a perda de calor no filtro de fosfogesso diminui, a carga térmica do reator de fosfórico aumenta, sendo necessário aumentar a taxa de evaporação de água para manter a temperatura da reação dentro de limites aceitáveis;
- (b) o aumento do teor de sólidos na polpa fosfórica, visando elevar o tempo de residência e proporcionar ganhos na filtração, eleva a carga térmica do reator, sendo necessário, neste caso também, aumentar a taxa de evaporação de água para controlar a temperatura da reação;

Destarte, o projetista, na fase de elaboração da concepção do sistema de reação para um determinado tipo de concentrado fosfático, pode, mediante o conhecimento da composição mineralógica e de dados termodinâmicos adequados, efetuar cálculos mais aprimorados da carga térmica a ser removida. Isso proporcionará um dimensionamento mais preciso do sistema de resfriamento do reator, garantindo condições de operacionalidade e flexibilidade para se buscar a convergência dos pontos ótimos do processo e dos equipamentos.

Figura 3.11 - Balanço simplificado de material e energia para uma unidade de ácido fosfórico via dihidrato, 360 t/dia de P₂O₅ (nominal)



4 CINÉTICA QUÍMICA DA OBTENÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

4.1 PROJETO DE REATORES

A cinética química e a operação de reatores são considerados o coração da maioria dos processos químicos de produção na indústria. Se um dado sistema reacional produz uma grande quantidade de produtos indesejáveis, as etapas subsequentes de separação e purificação podem torná-lo antieconômico. Quando se lida com reações químicas, buscam-se, em última análise, os seguintes objetivos: (i) seleção do tipo de reator entre as diversas concepções possíveis, (ii) determinação do tamanho do reator e (iii) especificação das condições operacionais (Sherwood, 1972; Fogler, 1992).

Em que pese a necessidade de conhecimentos de termodinâmica, mecânica dos fluidos e transferência de calor e de massa, o projeto de reatores, do ponto de vista técnico, baseia-se essencialmente no conhecimento da cinética das reações químicas envolvidas, ou seja: (i) tipo de reação - homogênea ou heterogênea, (ii) estequiometria, (iii) mecanismo e (iv) velocidades com que se processam.

O planejamento de um sistema reacional engloba várias atividades, como o desenvolvimento da concepção do reator (ou dos reatores), através de testes em bancada e em escala piloto, elaboração do projeto conceitual do equipamento e de suas variantes, elaboração do projeto mecânico básico para as diversas opções consideradas e a análise técnico-econômica dessas possíveis configurações, visando sua otimização quanto aos custos operacionais e de capital, rendimentos e qualidade dos produtos resultantes (Levenspiel, 1974; Page, 1984; Peters, 1991).

O projeto conceitual de reatores químicos inicia-se com a aplicação de ferramentas clássicas, como balanços de material e energia.

Considerando um volume elementar dV , o balanço de material de um reagente, para qualquer tipo de reator, pode ser descrito através da seguinte equação:

$$\begin{array}{l}
 \textit{Taxa de alimentação} \\
 \textit{de reagente no} \\
 \textit{elemento de volume}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 \textit{Taxa de descarregamento} \\
 \textit{de reagente na saída do} \\
 \textit{elemento de volume}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \textit{Taxa de conversão} \\
 \textit{de reagente no} \\
 \textit{elemento de volume}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \textit{Taxa de acúmulo} \\
 \textit{de reagente no} \\
 \textit{elemento de volume}
 \end{array}
 \quad (4.1)$$

Os primeiros dois termos, representam as vazões de entrada e de saída do reagente no reator; o terceiro termo representa a velocidade de consumo (ou geração) do reagente no reator; o quarto termo expressa a velocidade de acúmulo do reagente no reator, decorrente da variação dos outros três termos. O terceiro termo tem a forma $r.V$, onde r é a taxa de desaparecimento do reagente por unidade de volume da mistura reacional e V é o volume efetivo do reator, ocupado pela mistura reacional. É importante observar que r pode ser igual à taxa de reação química, se não houver gradientes de temperatura e concentração no elemento dV .

Como a velocidade das reações químicas é afetada pela temperatura, somente com a elaboração de balanços de energia é possível inferir a taxa de reação em cada ponto do reator. Analogamente, para um elemento de volume dV , a conservação de energia estabelece que:

$$\begin{array}{l}
 \text{Energia das correntes} \\
 \text{alimentadas no} \\
 \text{elemento de volume}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 \text{Energia das correntes} \\
 \text{na saída do} \\
 \text{elemento de volume}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \text{Energia transferida} \\
 \text{para o} \\
 \text{elemento de volume}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \text{Energia} \\
 \text{acumulada no} \\
 \text{elemento de volume}
 \end{array}
 \quad (4.2)$$

Estes termos englobam todas as formas de energia (interna, cinética e potencial). A Eq. (4.2) possibilita o cálculo da temperatura da massa reacional em função da posição e do tempo no interior do reator (Andersen, 1961; Smith, 1970; Hill, 1977).

Não é recomendável projetar reatores baseando-se somente em resultados obtidos em bancada, pois, de modo geral, a margem de erro tende a ser grande. Isto se deve a complexidade dos fenômenos envolvidos e a dificuldade de previsão de comportamentos do sistema reacional, quando da ampliação de escala. Para contornar essa limitação, recorre-se frequentemente a testes em unidade piloto, que devem ser concebidas como versões em pequena escala de unidades industriais e não como ampliações da escala de bancada. Ainda assim, a transposição de escala (*scaleup*) do reator deve ser elaborado de forma criteriosa, buscando-se uma ampliação de tamanho alicerçada nos conceitos de semelhança dimensional, dinâmica, térmica e química dos fenômenos envolvidos (Lowenstein, 1985).

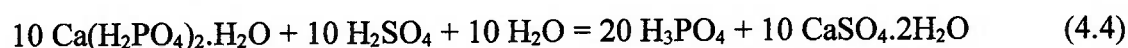
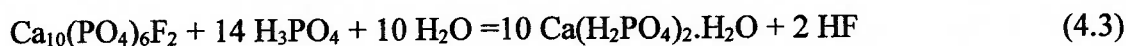
Entretanto, o projeto de um reator somente poderá ser elaborado de forma racional mediante a disponibilidade de dados cinéticos confiáveis, não perdendo de vista as limitações mencionadas. A partir dos dados cinéticos, pode-se elaborar a modelagem

matemática do sistema reacional, facilitando seu dimensionamento e futuros trabalhos de otimização (Lin, 1973; Jones, 1971).

As pesquisas de cinética química possibilitam a investigação do mecanismo de reação e da velocidade com que uma dada espécie é convertida noutra. Via de regra, o projeto de um reator não exige o conhecimento do mecanismo da reação, sendo necessário, apenas, a velocidade de reação. Todavia, o mecanismo é de grande valia, pois permite visualizar as etapas da reação, fornece elementos para a explicação dos rendimentos obtidos e define limites técnico-operacionais, além de criar perspectivas para futuros aperfeiçoamentos de processo e otimizações de desempenho.

4.2 SOLUBILIZAÇÃO DE APATITAS EM MEIO FOSFÓRICO

A dissolução da apatita em meio ácido, pela via dihidrato, pode ser representada, de forma simplificada, pelas seguintes reações:



A caracterização da cinética química de reação está voltada para a etapa de solubilização da apatita, representada pela Eq. (4.3). A segunda etapa - Eq. (4.4) -, que representa o processo de precipitação do sulfato de cálcio dihidrato, será objeto de análise sob a ótica da cristalização.

4.2.1 Metodologia de Ensaios Cinéticos

Ensaios em escala de bancada, realizados em reator descontínuo de mistura, possibilitam investigar tanto (i) a cinética de dissolução de concentrados como (ii) os parâmetros operacionais preliminares do reator de ácido fosfórico (tempo de residência, temperatura, teor de sulfato na fase líquida etc).

Sucintamente, a metodologia utilizada consiste do acompanhamento da solubilização do P_2O_5 contido no concentrado fosfático, quando submetido a um ataque em meio fosfórico. Pode-se utilizar um reator de vidro (1 litro), dotado de sistemas de condensação e agitação, com 250 a 500 ml de ácido fosfórico (p.a.) a 30% de P_2O_5 e teor de sulfato variando de 0 a 40 g/l, temperatura na faixa de 25 a 80 °C e relação líquido/fosfato variando de 25 a 50 ml/g.

Os ensaios podem ser realizados com as frações granulométricas, individualmente, para investigação do mecanismo de reação ou diretamente com o concentrado tal-qual, visando o levantamento de parâmetros operacionais a serem utilizados nos testes em escala piloto e no dimensionamento preliminar do reator industrial de ácido fosfórico.

A prática tem mostrado que informações valiosas sobre a agitação do meio reacional podem também ser obtidas através de testes no reator de bancada. A utilização de agitador com impelidores similares aos industriais permite, através da medição da rotação, avaliar a magnitude da energia específica de agitação para o processo de solubilização da apatita, que, em geral, é maior que a intensidade aplicada no processo de cristalização.

Os dados experimentais obtidos podem ser ajustados através do modelo de Michaelis-Menten, estabelecendo-se assim a correlação entre a conversão e o tempo de reação:

$$X = \frac{a \cdot t}{(b + t)} \quad (4.5)$$

onde,

X, conversão do P_2O_5 do fosfato;

a e b, constantes empíricas;

t, tempo de reação.

O fosfato não reagido é acompanhado através da determinação do P_2O_5 inatacado (m) no resíduo filtrado da massa reacional, permitindo assim o cálculo da conversão, a partir da massa inicial de P_2O_5 da rocha fosfática (m_0):

$$X = (m_0 - m)/m_0 \quad (4.6)$$

A equação de velocidade de solubilização de fosfatos com misturas de ácidos, fosfórico e sulfúrico, pode ser representada por:

$$-(1/S).dm/dt = k_0.e^{-E/RT}.[P_2O_5]^n.[SO_4]^z \quad (4.7)$$

onde,

dm/dt , taxa de solubilização do P_2O_5 contido no fosfato, g/min.;

S , área superficial do fosfato exposta ao ataque, cm^2 ;

k_0 , fator de frequência;

E , energia de ativação, cal/mol;

T , temperatura absoluta, K;

R , constante dos gases, 1,987 cal/mol.grau

$[P_2O_5]$, concentração do ácido fosfórico, %;

$[SO_4]$, nível de sulfato contido no ácido fosfórico, g/litro;

n , z , ordem da reação, em relação à concentração do ácido fosfórico e ao teor de sulfato, respectivamente.

Diferenciando a Eq. (4.6), tem-se

$$dm/dt = - m_0.dX/dt \quad (4.8)$$

Substituindo a Eq. (4.8) na Eq. (4.7), chega-se a

$$dX/dt = k_0.e^{-E/RT}.(S/m_0).[P_2O_5]^n.[SO_4]^z \quad (4.9)$$

A conversão do P_2O_5 contido no fosfato (X), em função da duração do ataque (t), é dada por $X = a.t/(b + t)$. Esta equação, quando diferenciada, possibilita o cálculo da velocidade inicial de reação: $dX/dt|_{t=0} = a/b = V_i$. Assim, a Eq. (4.9) pode ser utilizada para a determinação da energia de ativação (E), da ordem de reação (n e z) em relação à concentração de H_3PO_4 e ao nível de sulfato do ácido fosfórico, e também para a determinação da etapa controladora da reação de solubilização (Ciminelli, 1985; Ciminelli, 1989; Ciminelli, 1995; Silva, 1988).

4.2.2 Cinética de Solubilização de Fosfatos Ígneos

Os estudos de cinética de solubilização de fosfatos ígneos foram realizados a partir de duas amostras de concentrados oriundos da jazida de Araxá, representativas de dois tipos de apatitas, que foram denominadas de APG (predominância de apatita granular) e APM (predominância de apatita microcristalina).

Caracterização dos fosfatos

Os fosfatos testados são bastantes diferentes entre si, quanto aos aspectos granulométrico, químico e mineralógico. O concentrado APG apresenta perfil granulométrico mais grosseiro, comparado ao fosfato APM (Tabela 4.1).

Em termos de fósforo contido, as frações granulométricas mais grosseiras do concentrado APG (acima de 150 # Tyler) apresentam teores bem mais elevados de P_2O_5 , em relação aos teores observados no fosfato APM.

O conteúdo de impurezas (kg de $R_2O_3/t P_2O_5$), representado pela soma dos componentes Fe_2O_3 e Al_2O_3 , mostra-se sobremodo acentuado no concentrado APM, sendo 2 a 2,6 vezes maior que os índices observados para o fosfato APG. Ambos os concentrados exibem uma progressiva contaminação das frações finas.

No concentrado APG, observam-se teores mais elevados de apatita (80 a 87%), com predominância do tipo granular (flúor-hidroxiapatita com baixa intensidade de associação a minerais de ferro) sobre a microcristalina (flúor-carbonato-apatita com alta intensidade de associação a minerais de ferro); a proporção microcristalina/granular eleva-se nas frações mais finas deste concentrado.

No fosfato APM, observa-se o predomínio da apatita microcristalina sobre a granular, em todas as frações granulométricas. A distribuição relativamente homogênea dos minerais portadores de ferro pelas frações granulométricas é, em parte, devida a forte associação entre apatitas e limonita/goethita (Figura 4.1).

Efeito da agitação mecânica

A fim de se definir a intensidade de agitação para os ensaios cinéticos, foram realizados testes específicos no reator de bancada, operando a temperatura ambiente e com tempo de residência (τ) de 15 minutos. A solubilização de P_2O_5 dos concentrados apatíticos mostrou ser afetada pelo grau de agitação do sistema.

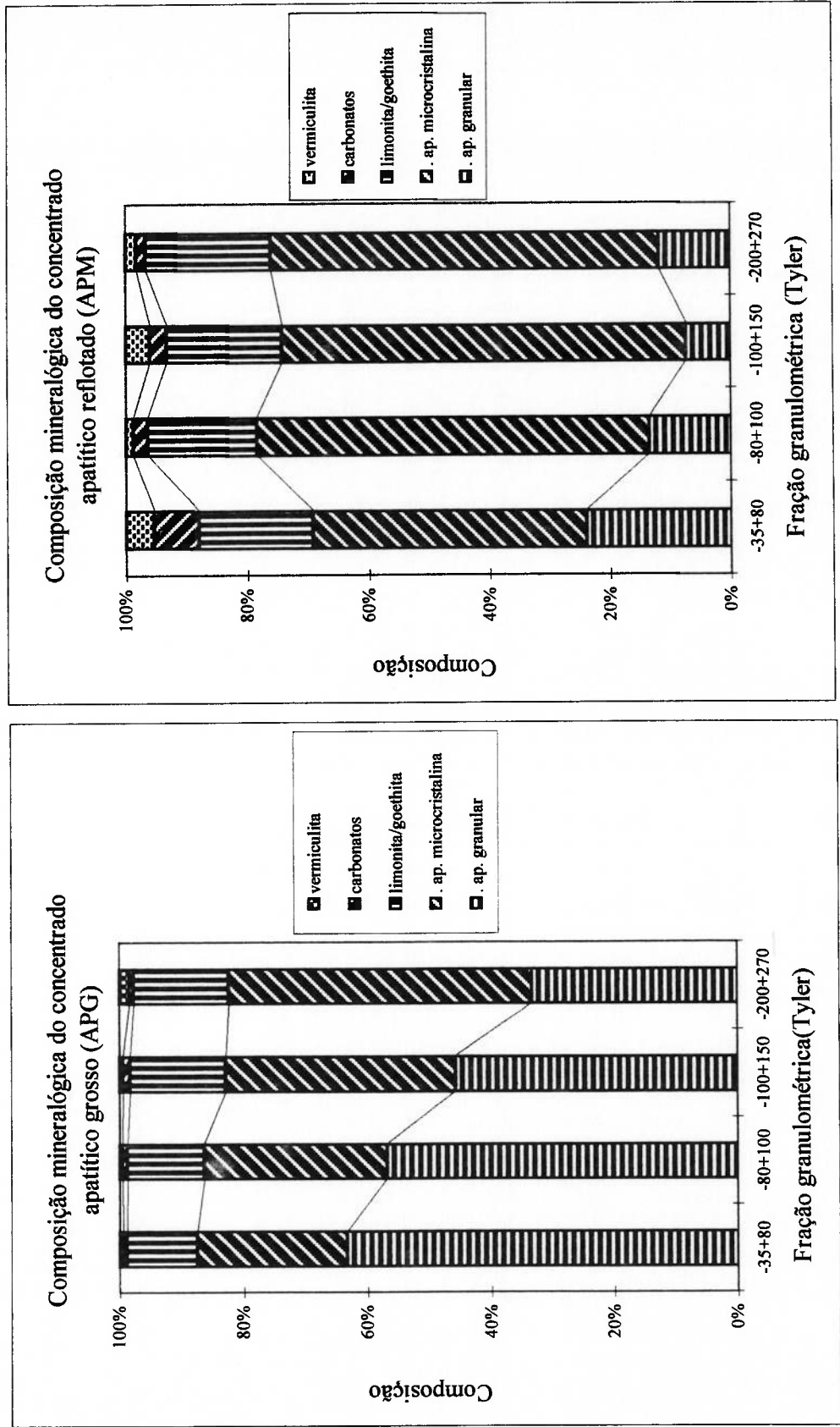


Figura 4.1 - Composição mineralógica de concentrados apatíticos ígneos oriundos da jazida de Araxá

No intervalo de 180 a 400 rpm, a taxa de solubilização, para ambos os concentrados, mostrou tendência de elevação, guardando uma proporcionalidade com o aumento da rotação do impelidor. A partir de 400 rpm, a taxa de conversão praticamente se estabiliza (Tabela 4.2 e Figura 4.2).

O ataque do fosfato, pelo ácido fosfórico, envolve, basicamente, as seguintes etapas:

- (i) transporte do H_3PO_4 através da camada limite δ até a superfície dos grãos de apatita, criado pela diferença de concentrações - força motriz ($C_b - C_s$) - entre o meio líquido ácido (*bulk*) e a superfície (S) sob ataque químico;
- (ii) adsorção do H_3PO_4 na interface líquido/sólido;
- (iii) reação química de solubilização (taxa de reação, $r = -k_s C_s^n$);
- (iv) dessorção dos produtos de reação;
- (v) transporte dos produtos da superfície de reação até o meio líquido ácido.

Na faixa de rotações entre 180 e 400 rpm, a etapa controladora da reação é a difusão do H_3PO_4 através da camada limite δ . À medida que a intensidade de agitação aumenta, reduz-se a espessura da camada limite δ e eleva-se o coeficiente de transferência de massa, $k_L = D_L/\delta$. O coeficiente de difusão do H_3PO_4 , D_L , não se altera, pois depende somente da temperatura, viscosidade e concentração da fase líquida, que foram mantidos constantes. A correlação de Hales-Harriot, desenvolvida para partículas suspensas em tanques agitados, mostra a dependência do coeficiente de transferência de massa, k_L , com a raiz cúbica da potência específica de agitação (ϵ):

$$(k_L \cdot d_p / D_L) \cdot Sc^{-1/3} = f\{(\epsilon \cdot d_p^4 / \nu^3)^{1/3}\} \quad (4.10)$$

onde,

d_p , diâmetro da partícula, cm;

D_L , difusividade do ácido fosfórico, cm^2/s ;

$Sc = \mu/\rho D_L$, número de Schmidt, adimensional;

$\nu = \mu/\rho$, viscosidade cinemática, cm^2/s ;

ϵ , potência específica de agitação, $erg/s.g$;

k_L , coeficiente de transferência de massa, cm/s ;

Tabela 4.2 - Ensaio cinéticos de solubilização de concentrados fosfáticos - efeito da agitação

Parâmetros	Unidade	Resultados									
Conversão, X											
APG	% (P ₂ O ₅)	28,32	36,73	55,33	59,96	61,87	80,77	82,90	82,90	82,90	82,90
APM	% (P ₂ O ₅)	57,24	67,35	79,34	80,08						
Agitação^(e, f)											
(baixa intensidade)											
Rotação, N	rpm	180	239	247	360	503	714	719	907	914	914
Re (impelidor)		69.160	91.829	94.903	138.320	193.264	274.335	276.256	348.490	351.179	
Potência, P/V	CV/m ³	0,06	0,14	0,15	0,48	1,30	3,72	3,80	7,63	7,81	
Torque, T/V	kgf.cm/m ³	23,7	41,8	44,7	94,9	185,3	373,3	378,6	602,4	611,8	
ϵ (P/V ρ)	ergs/s.g	337	789	871	2.697	7.357	21.043	21.488	43.136	44.142	
Transporte^(e)											
k _L	cm/s	0,0032	0,0034	0,0034	0,0038	0,0043	0,0050	0,0050	0,0056	0,0056	
Cam. limite, δ	μ m	9	9	9	8	7	6	6	5	5	

Notas: a) granulometria do fosfato: -100+150 # Tyler ($d_p = 0,0126$ cm))

b) tempo de residência no reator descontinuo: 15 minutos

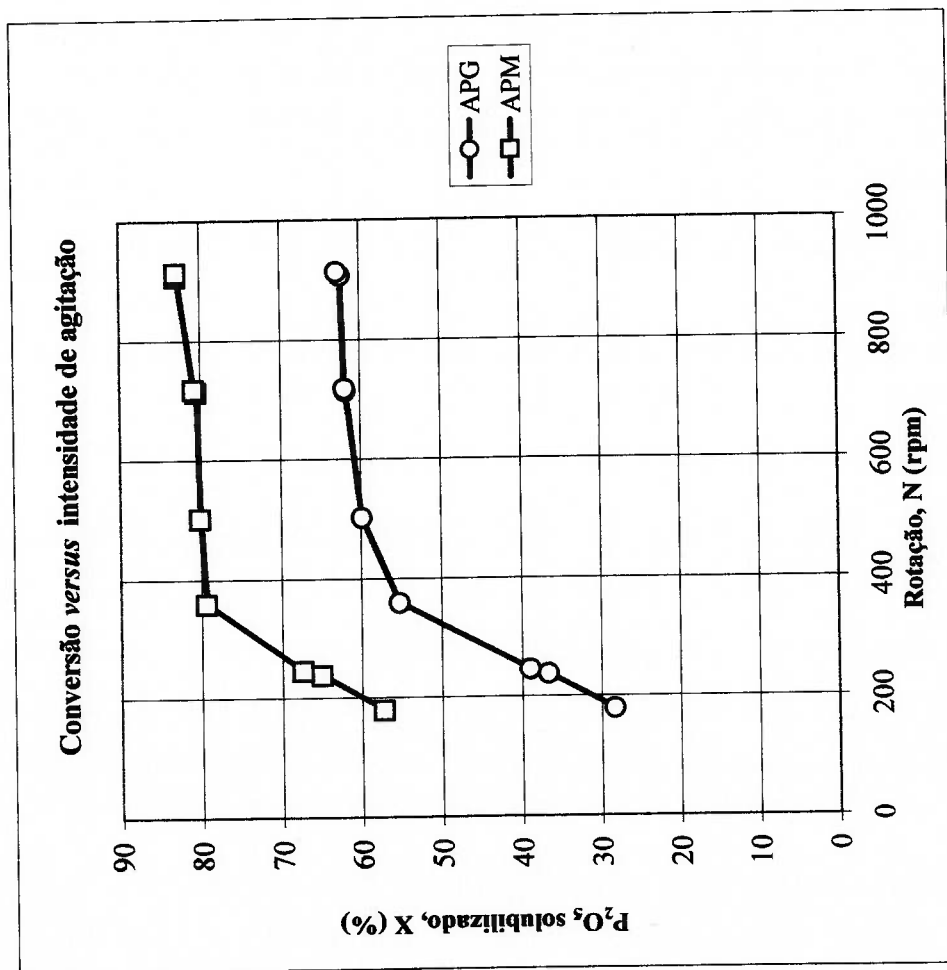
c) temperatura da reação: 25 °C

d) reagentes: 250 ml de ác. fosfórico a 30 % de P₂O₅ e 25 g/l de SO₄, $\rho = 1,3$ g/cm³, $\mu = 3$ cP; 5 g de fosfato

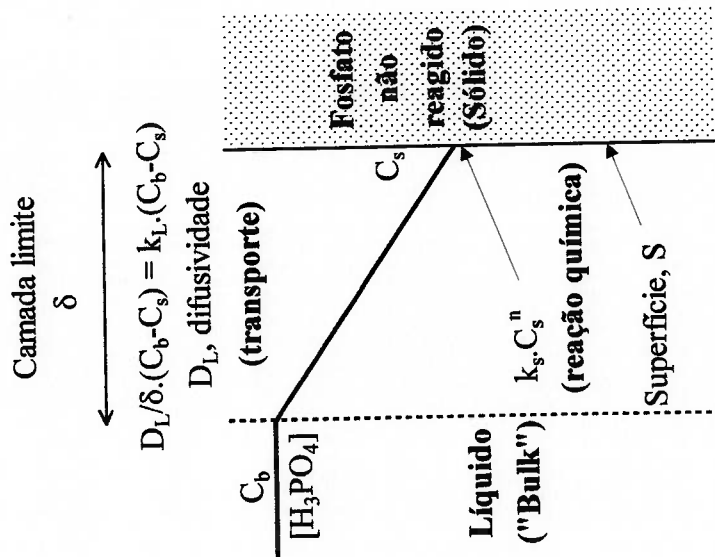
e) impelidor: ϕ 50 mm (D), 2 pás inclinadas ($N_p = 1,0$); $P_{abs} = N_p \rho N^3 D^5 / 75g$ (CV); $Re = \rho ND^2 / \mu$

f) torque do impelidor: $T = 71.620.P_{abs} / N$ (kgf.cm)

g) correlação de Hales-Harriot: $(k_L \cdot d_p / D_L \cdot Sc^{-1/3}) = f[(\epsilon \cdot d_p^4 / \nu^3)^{1/3}]$, onde, $D_L = 3 \cdot 10^{-4}$ cm²/s



(a)



Para processos de 1ª ordem, $n = 1$
 taxa de reação, $r = -1/(1/k_L + 1/k_s) \cdot C_b$
 $k_{global} = 1 / (1/k_L + 1/k_s)$
 ($1/k_L$ e $1/k_s$ são resistências aditivas)

(b)

Figura 4.2 - Efeito da intensidade de agitação na taxa de solubilização de fosfatos; (a) conversão; (b) etapa controladora.

Como (ϵ) varia com o cubo da rotação do impelidor (N), tem-se, então, que k_L apresenta dependência direta da rotação (N). Assim, para reações controladas por difusão, a taxa de conversão passa a depender diretamente de k_L e a correlação $dX/dt|_{t=0}$ vs $(P/V)^{1/3}$ torna-se uma reta. Para um baixo tempo de residência, esta tendência pode ser observada, plotando-se a conversão X vs $(P/V)^{1/3}$, conforme mostrado na Figura 4.3 (Sherwood, 1975).

A partir de 400 - 500 rpm prevalece o controle pela reação química e a conversão X não mais sofre influência da agitação. Assim, adotou-se a rotação de 800 rpm para a realização dos demais testes cinéticos. As maiores conversões de P_2O_5 observadas para o concentrado APM foram devidas a maior reatividade da apatita microcristalina (provável presença de CO_2 na estrutura cristalina e maior superfície específica), comparada a apatita granular no fosfato APG.

Efeito da concentração de P_2O_5 do ácido - ordem de reação

As curvas de solubilização do fósforo em função do tempo, X vs t , levantadas para concentrações de ácido fosfórico isento de sulfato (SO_4), na faixa de 5 a 50% de P_2O_5 , foram ajustadas segundo a Eq. (4.5) modificada, $1/X = (b/a).1/t + 1/a$, que permite a aplicação de regressão linear, pois trata-se da equação de uma reta ($y = m.x + c$).

Os coeficientes de correlação observados - R - apresentaram, de modo geral, valores acima de 0,98. Mantendo-se constantes todas as variáveis de processo, a exceção da concentração do ácido fosfórico, a velocidade inicial de solubilização do fosfato pode ser obtida, através de:

$$V_i = dX/dt|_{t=0} = a/b \quad (4.11)$$

onde,

$$a = 1/c;$$

$$b = m.a .$$

A concentração do ácido fosfórico afeta de duas formas, basicamente, a taxa de solubilização dos fosfatos, (i) induzindo a aumentos para baixas concentrações e (ii) reduções, na faixa de altas concentrações (Tabelas 4.3 e 4.4).

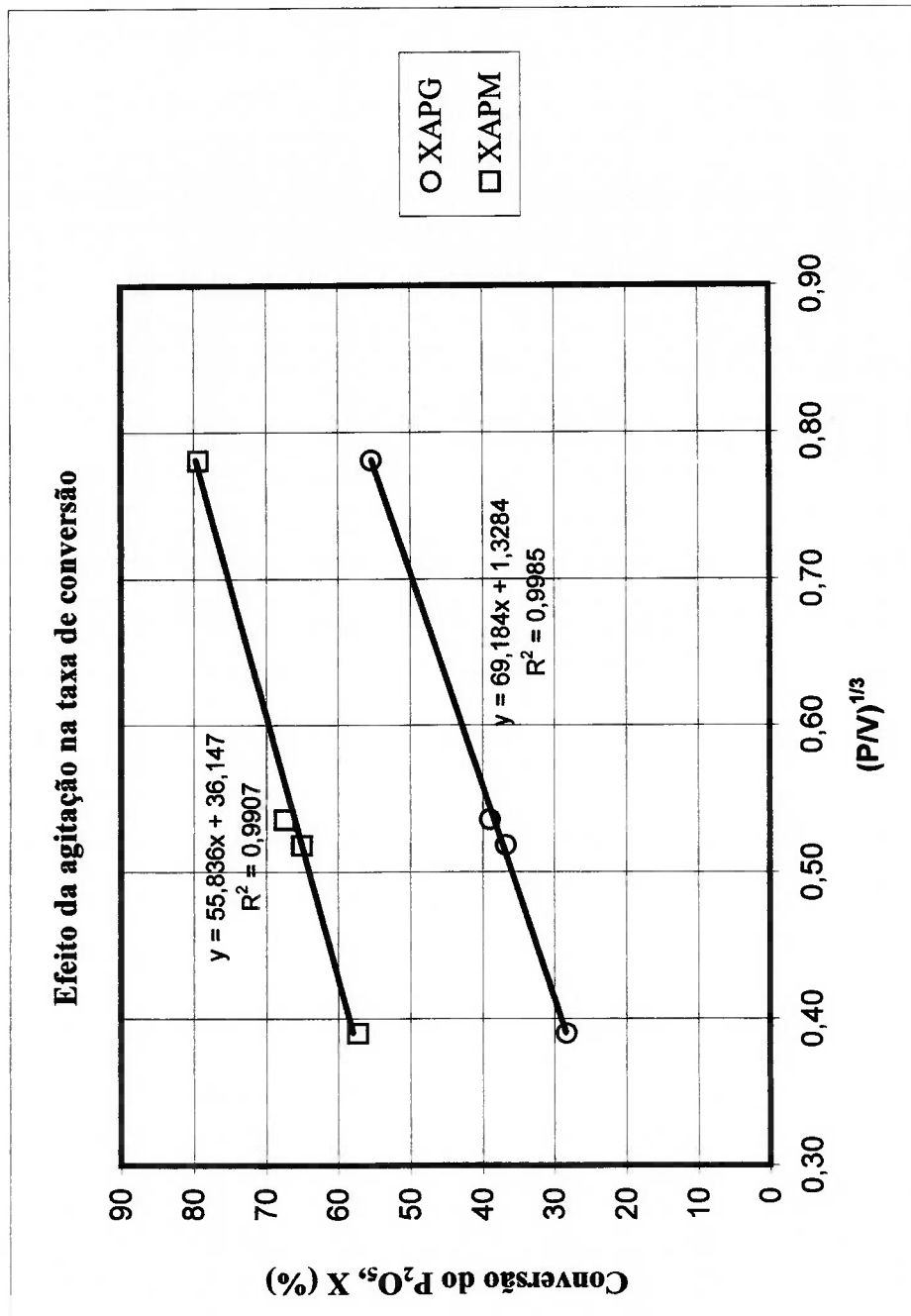


Figura 4.3 - Difusão como etapa controladora da reação na faixa de agitação com baixa intensidade

Tabela 4.3 - Efeito da concentração de P_2O_5 do ácido sobre a taxa de solubilização do fosfato APG (fração -100+150# Tyler, 25 °C, 800 rpm)

Parâmetros	Resultados											
	6,24	7,68	12,16	15,00	19,98	21,87	24,33	27,11	35,08	39,82	49,31	
Ác. fosfórico												
% P_2O_5	6,24	7,68	12,16	15,00	19,98	21,87	24,33	27,11	35,08	39,82	49,31	
% H_3PO_4	8,61	10,60	16,78	20,70	27,57	30,18	33,58	37,41	48,41	54,95	68,05	
$\ln[P_2O_5]$	1,83	2,04	2,50	2,71	2,99	3,09	3,19	3,30	3,56	3,68	3,90	
$\ln[H_3PO_4]$	2,15	2,36	2,82	3,03	3,32	3,41	3,51	3,62	3,88	4,01	4,22	
μ (cP)	1,10	1,18	1,40	1,60	2,00	2,20	2,60	2,90	4,50	6,20	12,00	
$1/\mu^{(a)}$	0,91	0,85	0,71	0,63	0,50	0,45	0,38	0,34	0,22	0,16	0,08	
$y = m.x + c$												
m	10,4160	6,2703	8,2182	4,272	4,7775	3,8571	6,0648	4,9967	5,2703	4,4363	7,5519	
c	1,3253	1,6656	1,3229	1,5606	1,2958	1,3893	1,0818	1,1712	1,187	1,1651	1,2216	
R^2	0,9908	0,9988	0,9964	0,9924	0,9900	0,9876	0,9989	0,9981	0,9979	0,9979	0,9952	
R	0,9954	0,9994	0,9982	0,9962	0,9950	0,9938	0,9994	0,9990	0,9989	0,9989	0,9976	
$X = a.t/(b+t)$												
a	0,7545	0,6004	0,7559	0,6408	0,7717	0,7198	0,9244	0,8538	0,8425	0,8583	0,8186	
b	7,8594	3,7646	6,2123	2,7374	3,6869	2,7763	5,6062	4,2663	4,4400	3,8077	6,1820	
V_i (min. ⁻¹)	0,0960	0,1595	0,1217	0,2341	0,2093	0,2593	0,1649	0,2001	0,1897	0,2254	0,1324	
$\ln(V_i)$	-2,34	-1,84	-2,11	-1,45	-1,56	-1,35	-1,80	-1,61	-1,66	-1,49	-2,02	

Notas: (a) difusividade, $D_L \propto 1/\mu$

Tabela 4.4 - Efeito da concentração de P_2O_5 do ácido sobre a taxa de solubilização do fosfato APM (fração -100+150# Tyler, 25 °C, 800 rpm)

Parâmetros		Resultados																	
Ác. fosfórico																			
% P_2O_5	5,38	7,15	8,68	11,14	14,04	19,87	25,14	27,88	34,76	39,68	48,00								
% H_3PO_4	7,42	9,87	11,98	15,37	19,38	27,42	34,69	38,47	47,97	54,76	66,24								
$\ln[P_2O_5]$	1,68	1,97	2,16	2,41	2,64	2,99	3,22	3,33	3,55	3,68	3,87								
$\ln[H_3PO_4]$	2,00	2,29	2,48	2,73	2,96	3,31	3,55	3,65	3,87	4,00	4,19								
μ (cP)	1,14	1,15	1,21	1,37	1,50	2,00	2,60	3,00	4,50	5,80	10,50								
$1/\mu^{(a)}$	0,88	0,87	0,83	0,73	0,67	0,50	0,38	0,33	0,22	0,17	0,10								
$y = m.x + c$																			
m	4,7629	8,4506	3,5104	6,0524	4,1295	2,7901	1,6209	4,5749	2,4531	4,6744	5,2112								
c	1,6160	0,9316	1,1604	1,0131	0,9876	0,9893	0,9878	0,8438	0,8975	0,9041	0,9241								
R^2	0,9981	0,9883	0,9934	0,9964	0,9938	0,9905	0,9875	0,9974	0,9893	0,9932	0,9849								
R	0,9990	0,9941	0,9967	0,9982	0,9969	0,9952	0,9937	0,9987	0,9946	0,9966	0,9924								
$X = a.t/(b+t)$																			
a	0,6188	1,0734	0,8618	0,9871	1,0126	1,0108	1,0124	1,1851	1,1142	1,1061	1,0821								
b	2,9473	9,0711	3,0252	5,9741	4,1813	2,8203	1,6409	5,4218	2,7333	5,1702	5,6392								
V_i (min. ⁻¹)	0,2100	0,1183	0,2849	0,1652	0,2422	0,3584	0,6169	0,2186	0,4076	0,2139	0,1919								
$\ln(V_i)$	-1,56	-2,13	-1,26	-1,80	-1,42	-1,03	-0,48	-1,52	-0,90	-1,54	-1,65								

Notas: (a) difusividade, $D_L \propto 1/\mu$

A velocidade de solubilização para ambos os fosfatos atinge um valor máximo para concentrações ao redor de 30% de P_2O_5 , sendo este efeito mais pronunciado para o concentrado APM, devido a sua maior reatividade. Para concentrações acima de 25% de P_2O_5 , a viscosidade da fase líquida (μ) aumenta de forma acentuada, reduzindo o coeficiente de transporte de H_3PO_4 (k_L) através da camada limite (δ).

O coeficiente k_L , calculado como a relação entre a difusividade do ácido fosfórico (D_L) e a espessura da camada limite (δ), é influenciado pela viscosidade e temperatura do sistema. O parâmetro $D_L \cdot \mu / T$ pode ser considerado constante, em termos práticos e evidencia, para uma dada temperatura (T), que a difusividade diminui com o aumento da viscosidade da fase líquida. Assim, o coeficiente de transferência de massa, para ácidos com 48-49% de P_2O_5 , é 4 a 5 vezes menor em comparação àqueles verificados para ácidos na faixa de 25 a 30% de P_2O_5 . A difusão, tornando-se a etapa mais lenta, passa então a controlar a velocidade de reação (Figura 4.4).

Quanto a ordem de reação (n) em relação à concentração do ácido, estimada a partir da inclinação da reta $\ln(V_i)$ vs $\ln[P_2O_5]$, foram encontrados os valores de 0,47 e 1,0 para os fosfatos APG e APM, respectivamente, no intervalo de concentração de 5 a 30% de P_2O_5 . Apesar destes resultados se referirem a apenas uma fração granulométrica (-100+150#), são indicativos de mecanismos distintos para a reação de solubilização, refletindo assim as diferenças estruturais destas duas formas de apatitas.

A ordem fracionária constitui um fator indicativo da reação química como etapa controladora no processo de solubilização do fosfato APG. E não é um fato isolado, tendo sido encontrado por outros pesquisadores, valores de (n) ao redor de 0,4 para solubilização de fluorapatita com ácido fosfórico na faixa de 24 a 29% de P_2O_5 , em temperaturas ao redor de 70 °C (Ziolinski, 1984).

Devido a sua maior reatividade química, as apatitas microcristalinas respondem com maior intensidade ao ataque pelo ácido fosfórico, quando do aumento de sua concentração. Para o fosfato APM, na temperatura de 25 °C, os valores encontrados para a ordem ficaram próximos a 1(um). Isto é indicativo de controle misto, onde a resistência à difusão - $1/k_L$ - é tão expressiva quanto a resistência química - $1/k_S$. Vale ressaltar que a velocidade de reação é dada pela relação *força motriz/resistência*. A resistência global do processo de solubilização do fosfato é o resultado da adição dessas duas resistências: $1/k_{\text{global}} = 1/k_L + 1/k_S$.

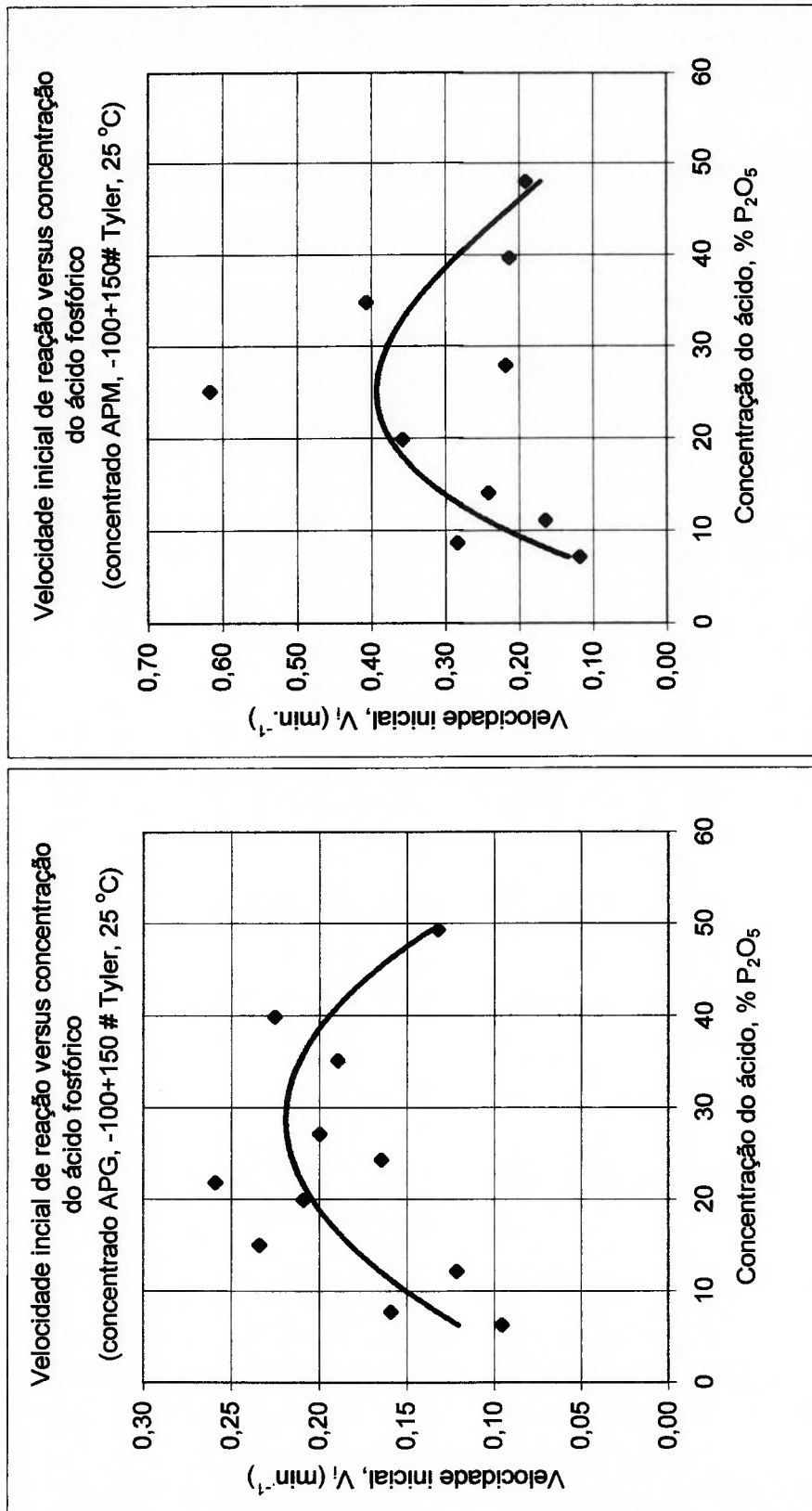


Figura 4.4 - Efeito da concentração do ácido fosfórico na velocidade inicial de solubilização dos fosfatos APG e APM

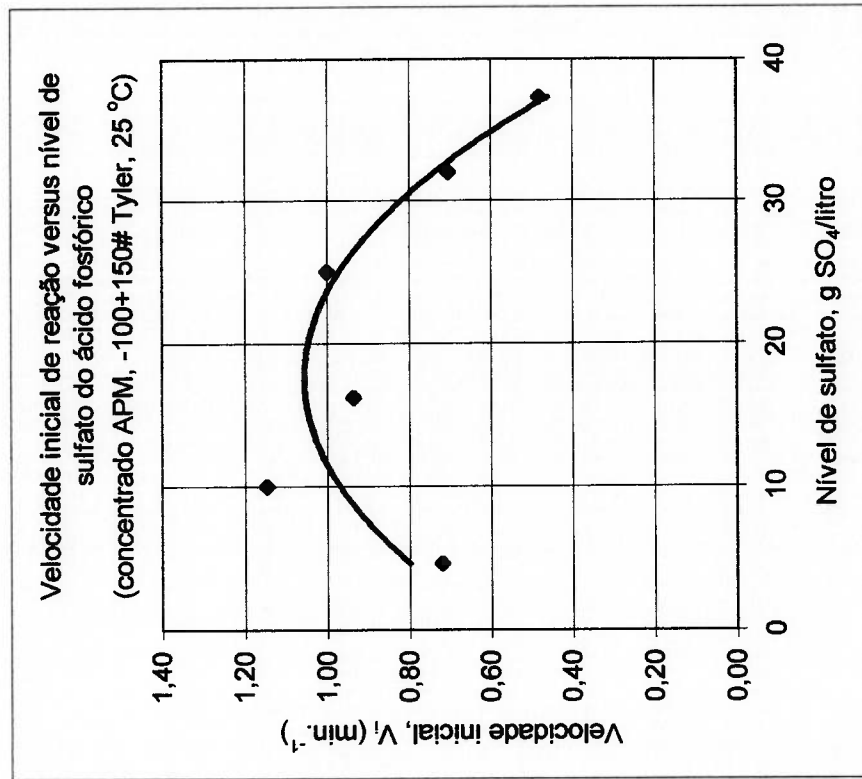
Efeito da concentração de SO_4 do ácido - ordem de reação/inibição

A adição de ácido sulfúrico ao fosfórico também afeta a conversão do fósforo apatítico. Os ensaios realizados com a fração granulométrica -100+150# (Tyler), à temperatura de 25 °C, mostram, para concentrações de sulfato inferiores a 10 g SO_4 /litro, um ligeiro incremento nas velocidades iniciais de solubilização de ambos os fosfatos, provavelmente em decorrência do aumento da concentração de H^+ na solução.

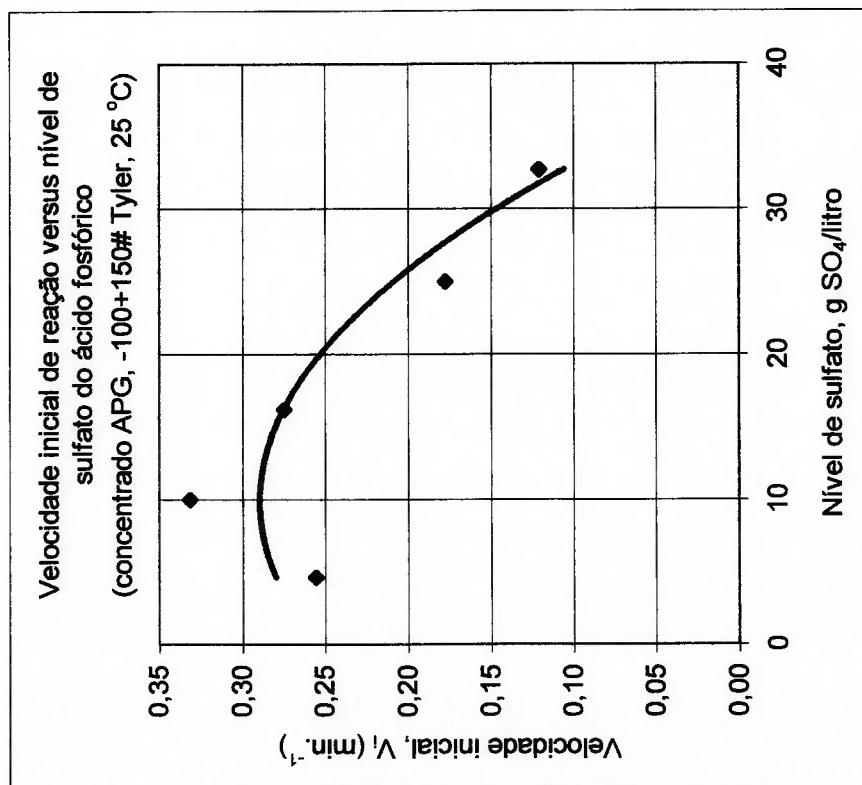
A partir de 10-15 g SO_4 /l, as velocidades iniciais mostram nítida tendência de redução, revelando um efeito “inibidor”, devido, provavelmente, à precipitação e deposição do sulfato de cálcio na superfície dos grãos de fosfato (Figura 4.5). As frações granulométricas mais grosseiras mostram maior sensibilidade a este “bloqueio da reação” pelo aumento do nível de sulfato no meio reacional. Vale ressaltar que este efeito de inibição não parece ser apenas temporário, observado apenas no início do processo de solubilização; ao contrário, revela um carácter algo “duradouro”, pois em meio ácido com níveis elevados de sulfato (> 25 g SO_4 /litro), as conversões de fósforo permanecem baixas, mesmo para ataques de longa duração (Figuras 4.6 e 4.7).

A solubilização do fosfato APG revela um comportamento de inibição gradual da reação com a elevação do nível de sulfato; mostra também uma certa insensibilidade ao bloqueio para níveis de sulfato até 20-25 g SO_4 /l. A partir daí, a conversão evolui lentamente, mostrando, para as frações grosseiras, uma acentuada inibição da solubilização, causada, provavelmente, por perda de área superficial exposta ao ataque, em razão do recobrimento dos grãos de fosfato com sulfato de cálcio precipitado. Em que pese a maior reatividade, o fosfato APM mostra-se mais sensível à inibição, pois a partir de 25 g SO_4 /l, a taxa de solubilização quase se estabiliza, evoluindo lentamente.

Das diversas formas como ocorrem na produção de ácido fosfórico, a perda de P_2O_5 devida a “rocha fosfática inatacada” é originada pelo “bloqueio da reação”, mais acentuada nas frações granulométricas grosseiras dos fosfatos, em ambientes reacionais com elevado nível de sulfato. Este tipo de perda pode ser minimizado através do conceito de “moagem química”, que consiste em submeter o fosfato à solubilização (i) em ambientes reacionais com ao baixo teor de sulfato para redução do tamanho das frações grosseiras, eliminando assim sua sensibilidade ao bloqueio e, em seguida, (ii) terminar o ataque em ambiente reacional contendo alto nível de sulfato, ideal para o crescimento dos cristais de sulfato de cálcio (Figuras 4.8 e 4.9).



(b) Fosfato APM



(a) Fosfato APG

Figura 4.5 - Efeito do nível de sulfato do ácido fosfórico na velocidade inicial de solubilização dos fosfatos APG e APM

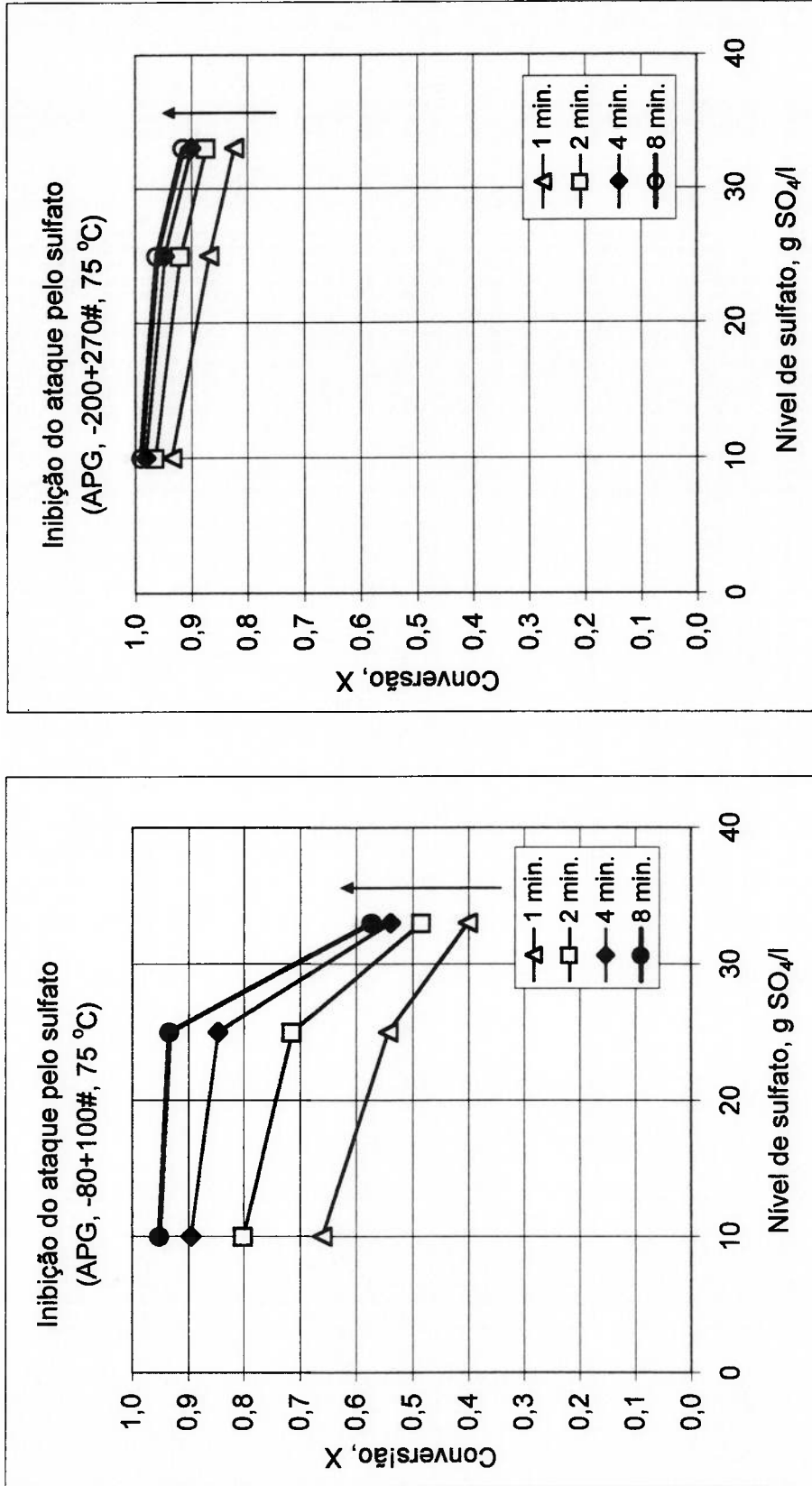


Figura 4.6 - Inibição do ataque do fosfato APG pelo aumento do nível de sulfato - "bloqueio da reação".

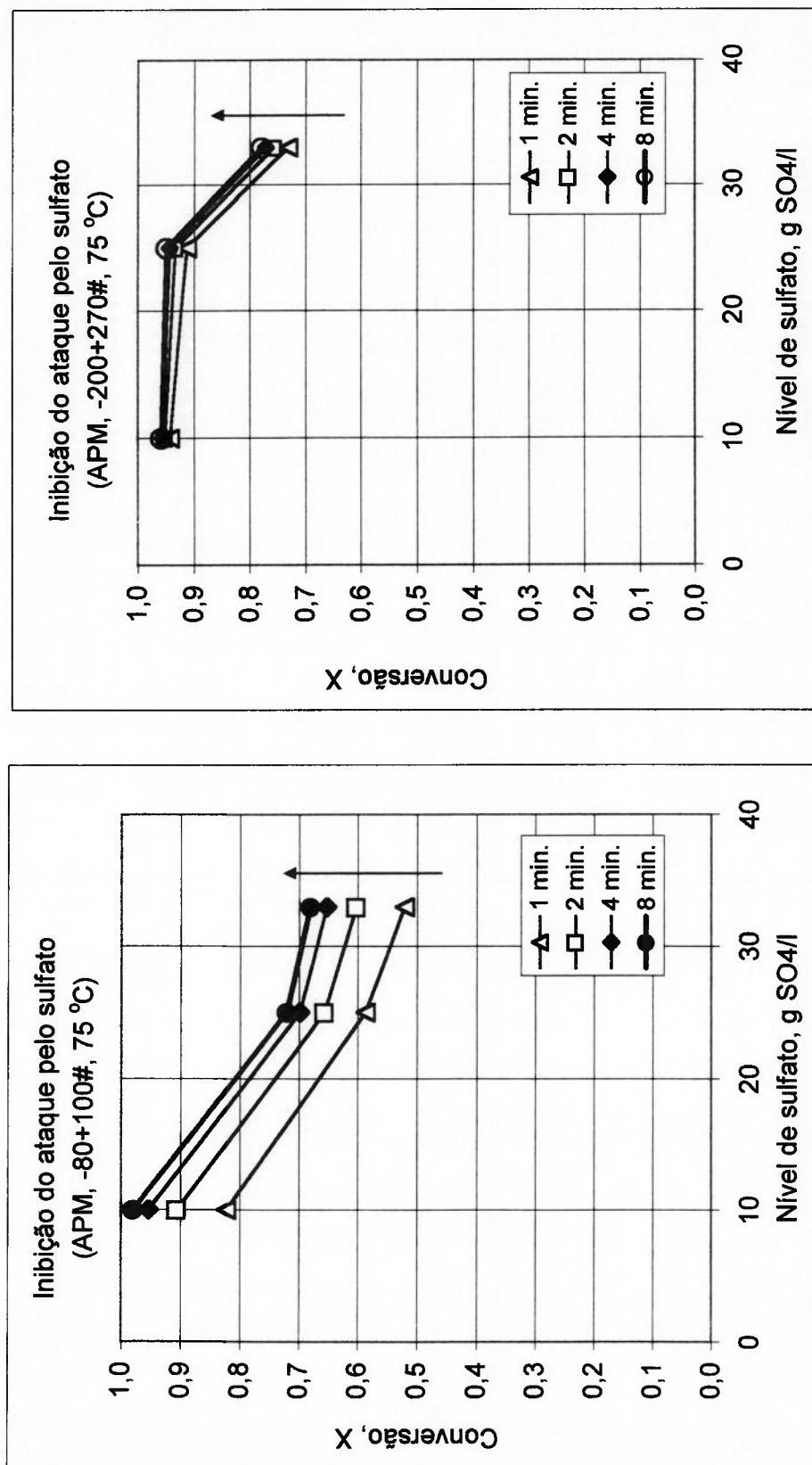


Figura 4.7 - Inibição do ataque do fosfato APM pelo aumento do nível de sulfato - "bloqueio da reação".

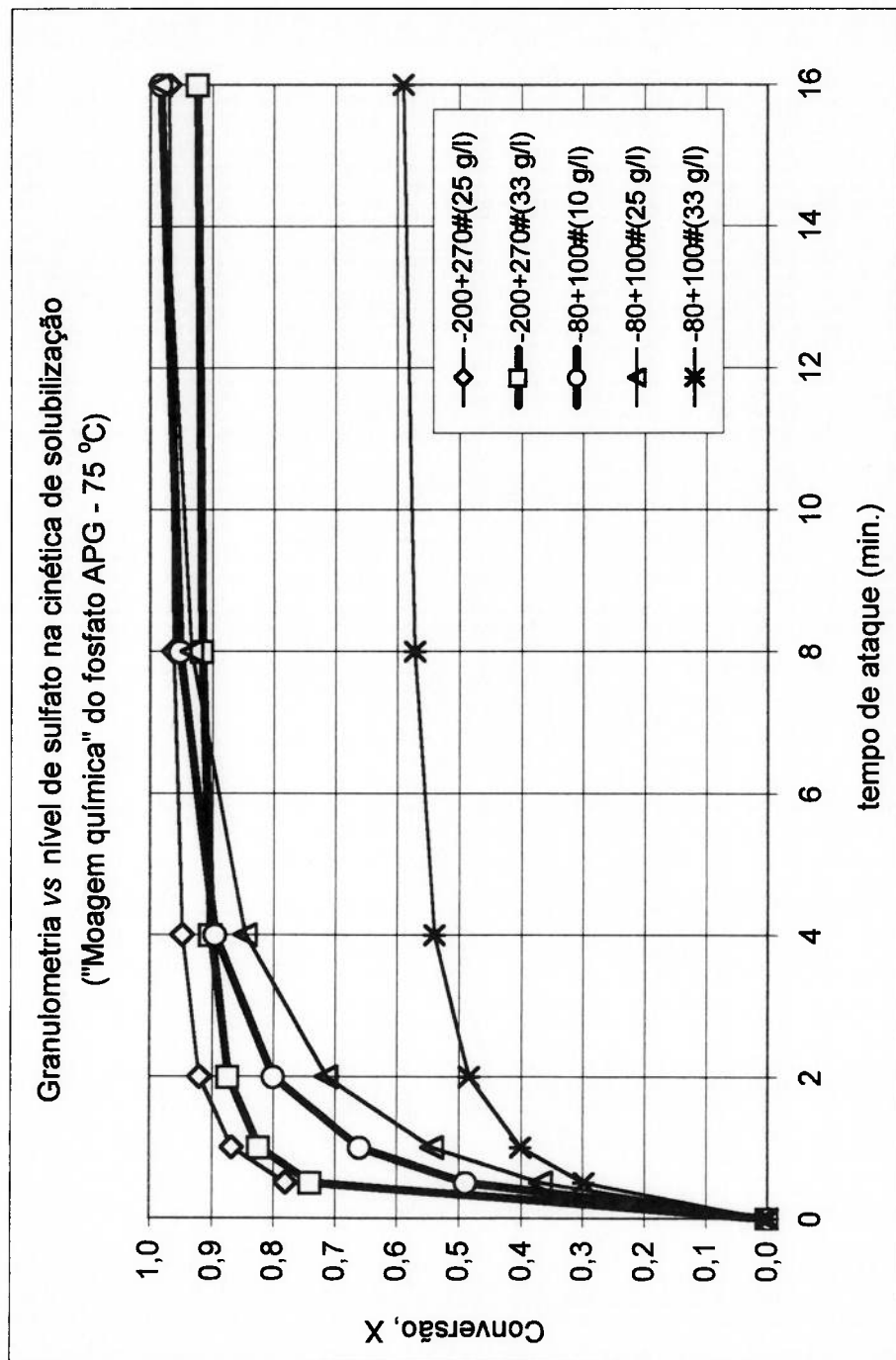


Figura 4.8 - Efeito combinado do nível de sulfato e granulometria na solubilização do fosfato APG.

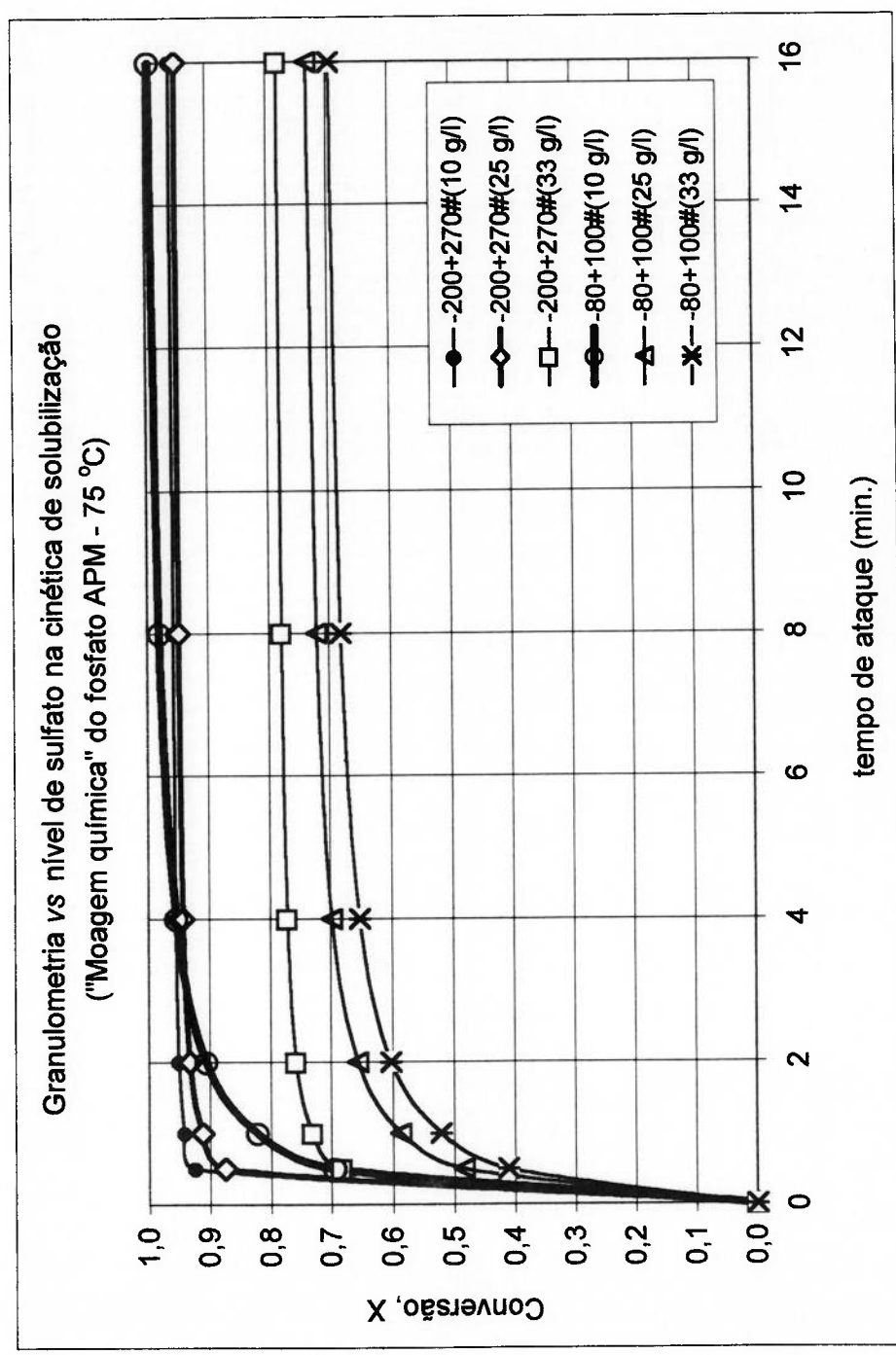


Figura 4.9 - Efeito combinado do nível de sulfato e granulometria na solubilização do fosfato APM.

Estes aspectos demonstram a elevada importância desta variável de processo para o controle da solubilização de fosfatos e desempenho do reator.

Quanto a ordem de reação em relação ao teor de sulfato do ácido fosfórico (z), estimada a partir da inclinação da reta $\ln(V_i)$ vs $\ln[\text{SO}_4]$, em ambientes reacionais a 25 °C, foram obtidos os valores de -0,45 e -1,21 para APG e APM, respectivamente, no intervalo de sulfato de 4 a 33 g/l. O menor valor para a ordem de reação do concentrado APM evidencia a maior sensibilidade desse tipo de apatita quanto a inibição. Para ambos os fosfatos, a ordem de reação mostra uma discreta tendência de diminuição para as frações finas, em decorrência da mudança da composição mineralógica e do grau de associação/recobrimento das apatitas com minerais de ferro - limonita/goethita.

Efeito da temperatura - energia de ativação

Nas reações heterogêneas, a energia de ativação é também indicadora da etapa controladora da velocidade de reação (Habashi, 1969):

	<u>kca/mol</u>
(a) difusão na camada limite/produtos de reação:	$E < 5$
(b) controle misto:	$5 \leq E \leq 10$
(c) reação química:	$E > 10$

A energia de ativação das reações de solubilização dos fosfatos APG e APM foi obtida através da inclinação da reta $\ln(V_i)$ vs $1/T$, para as três frações granulométricas (296, 126 e 64 μm) e nível de sulfato variando de 0 a 33 g/l.

Para ambos os fosfatos, observa-se uma ligeira tendência de redução da energia de ativação com o aumento do nível de sulfato, podendo isto, ser indício de acentuação da difusão através da camada de produtos da reação. Este efeito é mais pronunciado para o fosfato APM, provavelmente, devido a sua maior reatividade, que reduz a participação da resistência química na resistência global do processo de ataque.

Em termos globais, a energia de ativação para a solubilização do concentrado APG situou-se ao redor de 10 a 11 kcal/mol, indicando a reação química como etapa controladora. Para o fosfato APM, os valores de energia de ativação encontrados ficaram ao redor de 9 a 10 kcal/mol, o que denota alguma participação da difusão no processo de controle da velocidade de reação, ou seja, um controle misto, provavelmente.

Na literatura, são encontrados para a fluorapatita, valores de energia de ativação na faixa de 6,0 a 16,6 kcal/mol (Dorozhkin, 1993; Ziolinski, 1984; Ivanov, 1977). A mesma tendência de redução da energia de ativação com o aumento do nível de sulfato foi também observada, revelando o efeito de aumento da resistência ao transporte de massa na camada de produtos de reação. Quanto a hidroxiapatita, pesquisas mostram valores da ordem de 7,8 kcal/mol para a energia de ativação (Smith, 1977); este valor evidencia a significativa participação da difusão no controle do processo de dissolução, pois a reatividade da hidroxiapatita, de modo geral, é também mais elevada que a da fluorapatita.

Efeito do tamanho de partícula - etapa controladora

A velocidade inicial da reação de dissolução das apatitas (V_i) pode ser correlacionada com o tamanho inicial dos grãos de fosfato através da Eq. (4.9):

$$dX/dt = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot (S/m_0) \cdot [P_2O_5]^n \cdot [SO_4]^z \quad (4.9)$$

Para partículas esféricas, a superfície exposta ao ataque (S) e a massa inicial (m_0) podem ser estimadas pelas seguintes relações:

$$S = 4\pi R^2 \quad (4.11)$$

$$m_0 = 4/3\pi R^3 \rho \quad (4.12)$$

onde,

R = raio da partícula, cm;

ρ = densidade da partícula, g/cm³.

Levando as Eqs. (4.11) e (4.12) na Eq. (4.9) e mantendo constantes todos os demais termos, tem-se:

$$V_i = a/b = dX/dt|_{t=0} = 3K^*/\rho \cdot (1/R) \quad (4.13)$$

onde,

K^* = constante que engloba todos os demais termos da Eq. (4.9).

A Eq. (4.13) mostra a dependência da taxa de solubilização, dX/dt , com a dimensão da partícula - inverso do raio R ou inverso do diâmetro $1/d_0$ - (reação topoquímica). Dentre os modelos topoquímicos, merecem destaque (i) o de *partículas diminuindo* e (ii) de *partículas de tamanho constante com núcleo-diminuindo*. As partículas podem apresentar formato esférico, cilíndrico ou outro qualquer; o controle da velocidade de reação pode se dar pela (a) difusão na camada limite, (b) difusão na camada de produtos e/ou (c) pela reação química. Nas reações topoquímicas, o núcleo não-reagido é impermeável aos produtos gerados (O'Malley, 1986; Oblad, 1973).

As correlações entre a velocidade inicial (V_i) e o inverso do diâmetro inicial ($1/d_0$) das partículas de fosfato mostraram, de modo geral, uma grande tendência à linearidade, aspecto este característico de solubilização controlada pela difusão ou pela reação química. O grau de linearidade para V_i vs $1/d_0$ foi maior nas condições de ataque com baixo teor de sulfato e baixa temperatura. À medida que se eleva o nível de sulfato, a linearidade desta correlação tende a diminuir, o que pode significar indícios de estabelecimento de controle misto no processo de dissolução dos fosfatos (Tabela 4.5 e Figuras 4.10 e 4.11).

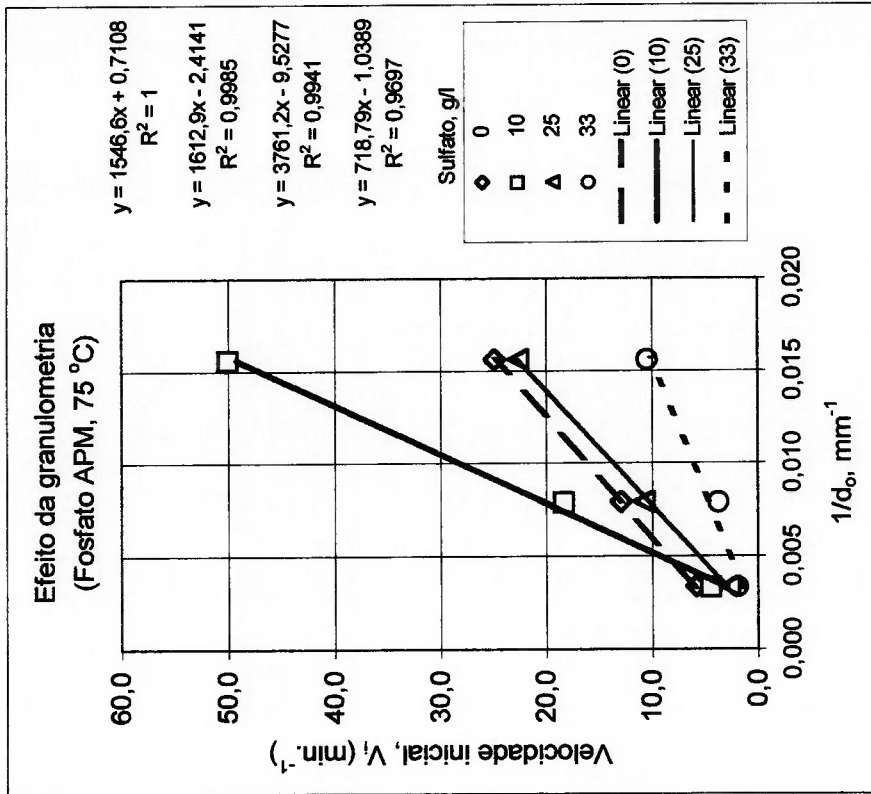
Modelo cinético

Os efeitos das diversas variáveis de processo, na dissolução dos fosfatos APG e APM, permitem esboçar o seguinte cenário:

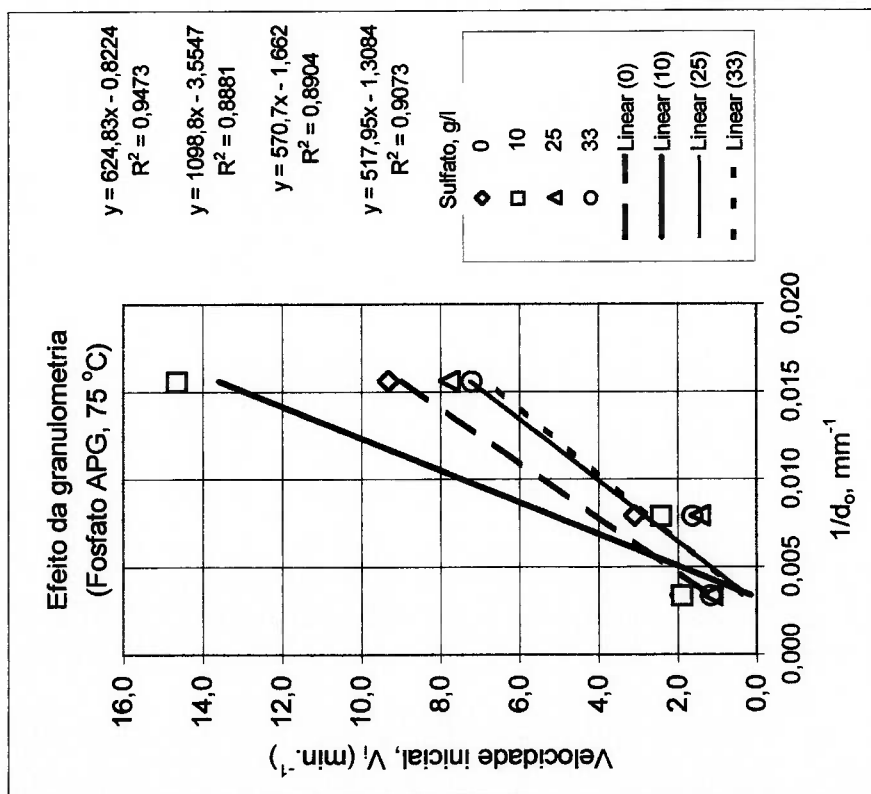
- conversão independente da rotação do impelidor ($N = 800$ rpm);
- energia de ativação > 10 kcal/mol para o fosfato APG e ~ 9 a 10 kcal/mol para o fosfato APM;
- ordem de reação fracionária ($n = 0,47$) para o fosfato APG e ~ 1 para o fosfato APM, em relação ao ácido fosfórico;
- ordem de reação fracionária para ambos os fosfatos APG e APM, em relação ao nível de sulfato (z igual a $-0,47$ e $-1,21$, respectivamente);
- partículas diminuem de tamanho; linearidade da correlação V_i vs $1/d_0$.

Tabela 4.5 - Efeito do tamanho das partículas na cinética de solubilização dos fosfatos APG e APM

Parâmetros	Unidade	Concentrado APG			Concentrado APM		
		Fração granulométrica			Fração granulométrica		
		-80+100# 296 µm	-100+150# 126 µm	-200+270# 64 µm	-80+100# 296 µm	-100+150# 126 µm	-200+270# 64 µm
1/d ₀	1/µm ⁻¹	0,0034	0,0079	0,0156	0,0034	0,0079	0,0156
Nível de sulfato		Velocidade inicial, Vi (min. ⁻¹) a 75 °C			Velocidade inicial, Vi (min. ⁻¹) a 75 °C		
0	g SO ₄ /l	1,94	3,10	9,33	5,93	12,99	24,88
10	g SO ₄ /l	1,89	2,41	14,64	4,46	18,28	50,00
25	g SO ₄ /l	1,15	1,45	7,78	2,76	10,82	22,62
33	g SO ₄ /l	1,18	1,63	7,22	1,95	3,77	10,53
Temperatura		Velocidade inicial, Vi (min. ⁻¹) a 25 g SO ₄ /l			Velocidade inicial, Vi (min. ⁻¹) a 25 g SO ₄ /l		
25	°C	0,09	0,18	0,67	0,48	0,93	1,79
55	°C	0,51	0,84	2,98	1,86	3,42	21,74
75	°C	1,15	1,45	7,78	2,76	10,82	22,62

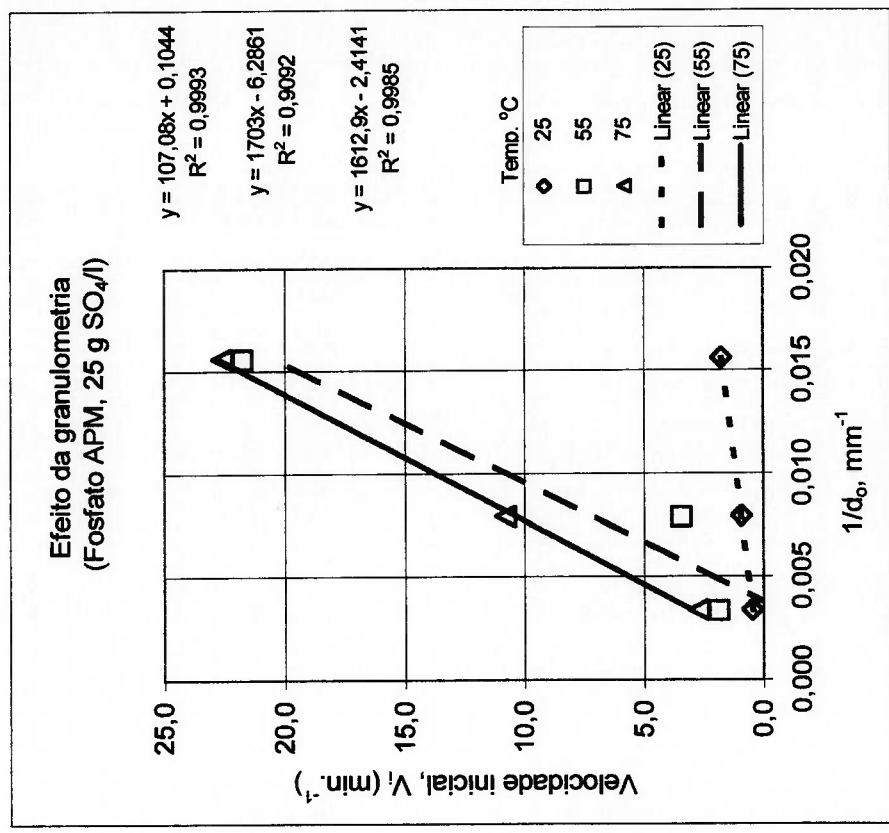


(a) Concentrado APG

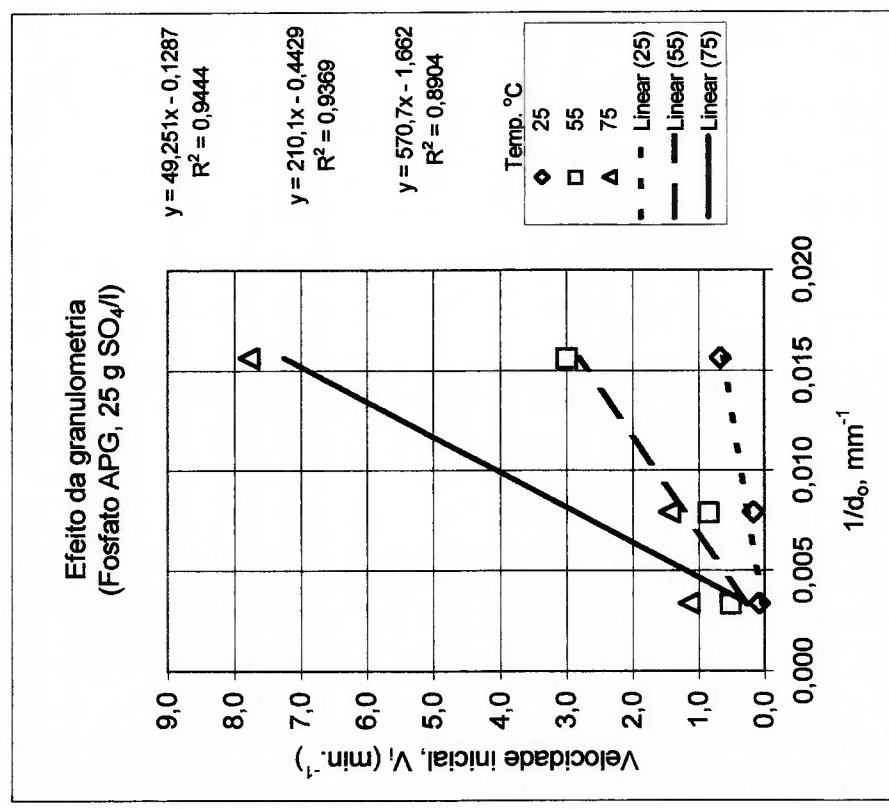


(b) Concentrado APM

Figura 4.10 - Velocidade inicial V_i vs o inverso do diâmetro médio das partículas de fosfato - influência do nível de sulfato.



(b) Concentrado APM



(a) Concentrado APG

Figura 4.11 - Velocidade inicial V_i vs o inverso do diâmetro médio das partículas de fosfato - influência da temperatura.

Estes aspectos são indicativos que a dissolução dos concentrados APG e APM pode ter a reação química como etapa controladora. Prosseguindo a análise para averiguação deste aspecto, três modelos cinéticos topoquímicos foram então testados:

(i) partícula diminuindo, reação química como etapa controladora:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_C t \quad (4.14)$$

(ii) partícula diminuindo, difusão através da camada limite como etapa controladora:

$$1 - (1 - X)^{2/3} = k_{DL} t \quad (4.15)$$

(iii) partícula diminuindo, modelo estocástico, reação química como etapa controladora:

$$(1 - X)^{-2/3} - 1 = k_{ST} t \quad (4.16)$$

onde a variável (X) representa a conversão do P_2O_5 , (t) a duração do ataque e k_C , k_{DL} e k_{ST} são constantes cinéticas.

O modelo de reação química como etapa controladora fundamenta-se na dissolução de partículas de composição homogênea e, portanto, com reatividade uniforme por toda a superfície mineral exposta ao ataque químico. O modelo estocástico baseia-se na probabilidade de ocorrência de eventos elementares, aleatórios dentro de um curto intervalo de tempo. A heterogeneidade das partículas, distorções localizadas devido a presença de impurezas e defeitos na estrutura cristalina, dentre outros fatores, criam sítios com reatividade química diferenciada na superfície mineral. Isto confere ao ataque químico, um comportamento anisotrópico, cujos efeitos, porém, são captados pelo modelo estocástico, em certa medida (Jansz, 1984).

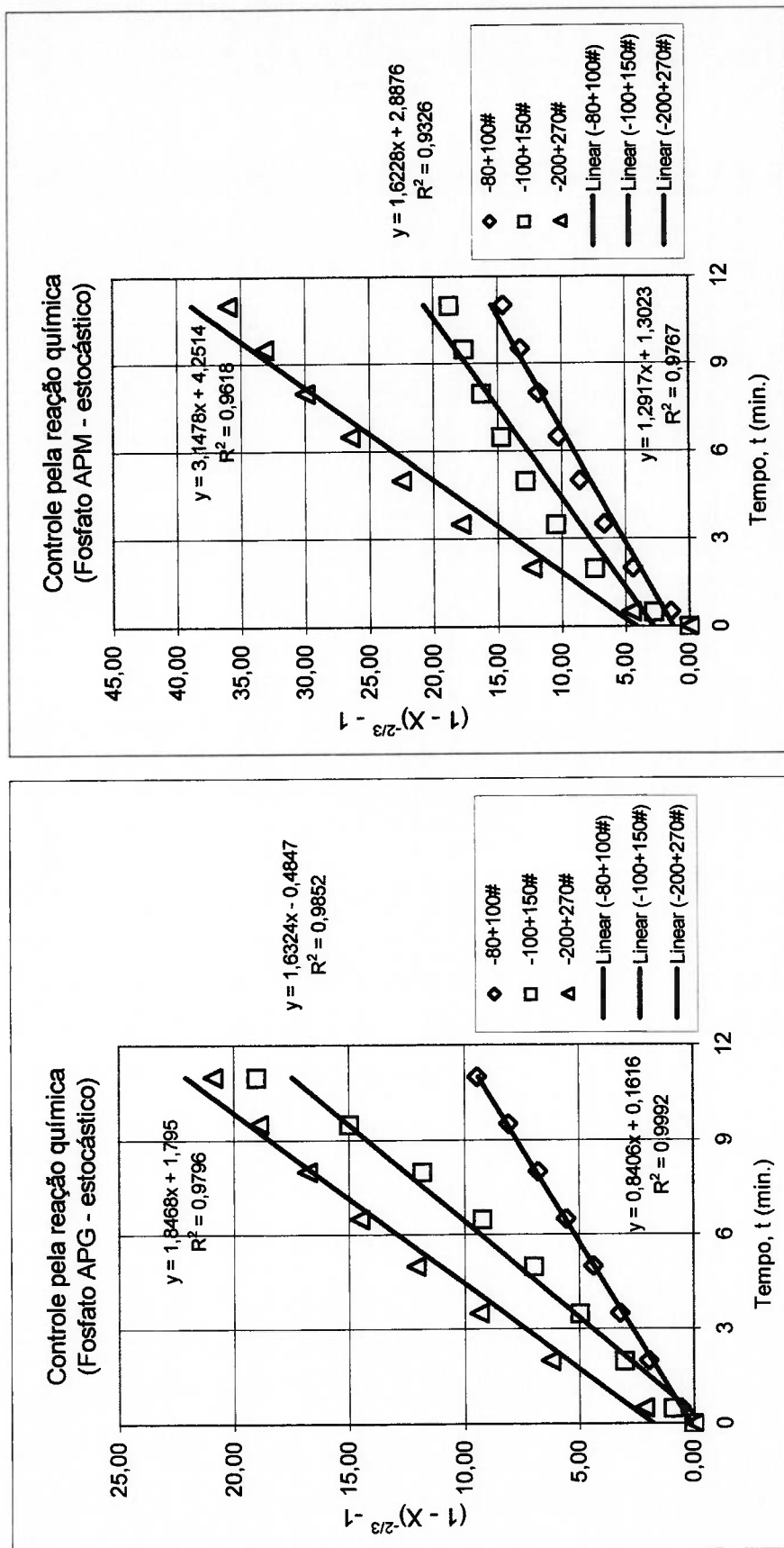
Os modelos de (i) partícula diminuindo com controle pela reação química e (ii) partícula diminuindo com controle pela difusão através da camada limite não apresentaram correlações lineares satisfatórias. Para o modelo estocástico, as correlações obtidas mostraram o seguinte comportamento:

- o modelo apresenta linearidade para dissolução das apatitas granulares e microcristalinas, em condições de ataque com baixo teor de sulfato, indicando a reação química como etapa controladora do processo;
- observa-se também um melhor ajuste do modelo estocástico para as frações grosseiras dos fosfatos (296 μm), em relação às frações finas;
- o aumento do nível de sulfato no meio reacional provoca redução do grau de linearidade dos dados ajustados pelo modelo estocástico;
- a redução do grau de linearidade, com o aumento do nível de sulfato, foi mais intensa para as apatitas microcristalinas;
- a redução do grau de linearidade, com o aumento do nível de sulfato, foi mais acentuada para as frações finas dos fosfatos.

Em que pesem as diferenças entre as apatitas testadas, os desvios e mudanças observados no mecanismo de reação podem ter sido causados pela precipitação de sulfato de cálcio na superfície dos grãos, decorrente do aumento do nível de sulfato no meio reacional. Em ambientes com elevado teor de sulfato, fosfatos mais reativos apresentam uma taxa maior de deposição de sulfato de cálcio na superfície dos grãos, inibindo ou, provavelmente, até mesmo bloqueando a continuidade do ataque químico (Figuras 4.12 a 4.15).

Morfologia do ataque químico

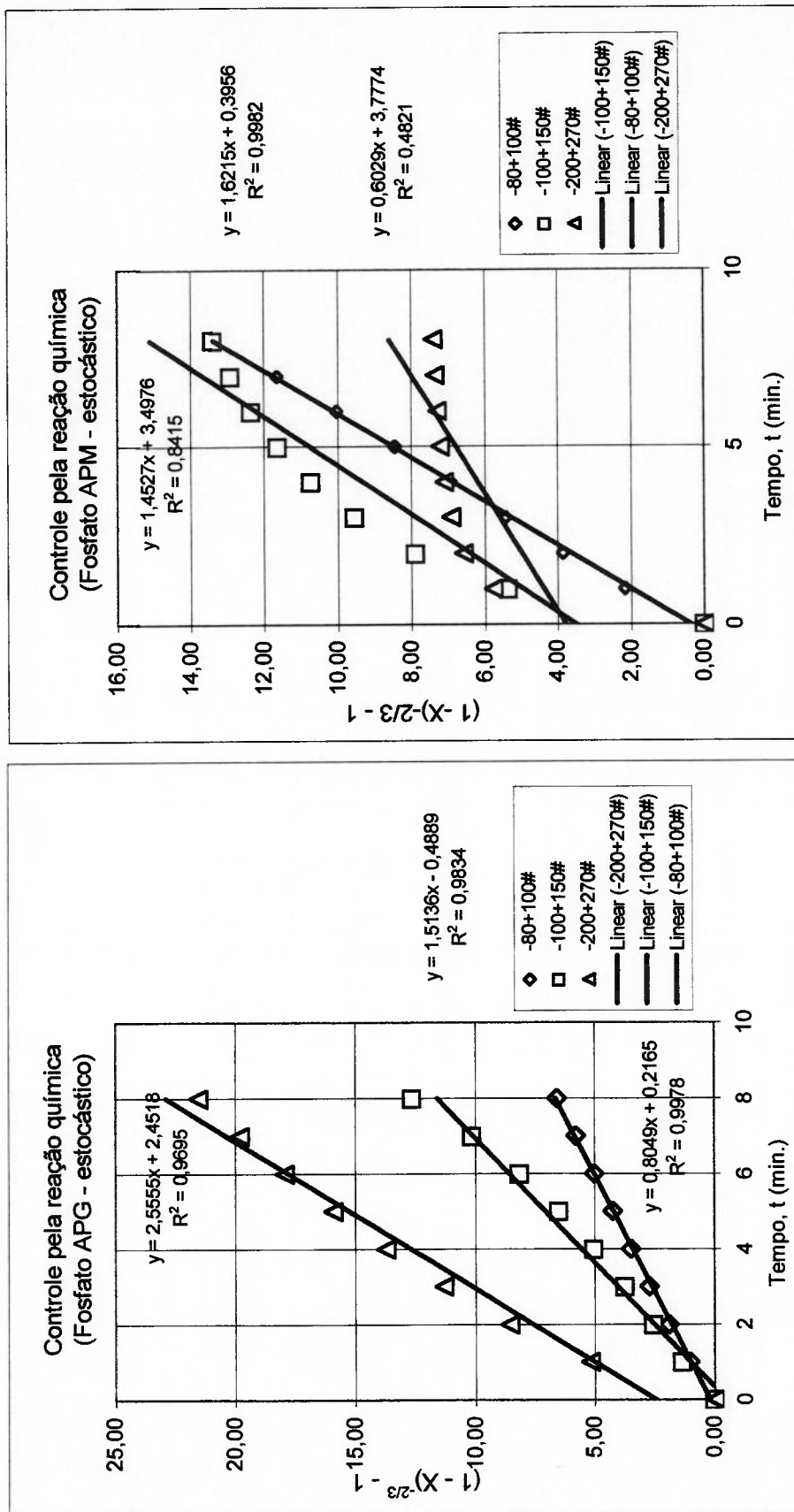
A evolução das reações de solubilização dos fosfatos APG e APM foi acompanhada através de fotomicrografias do material não-reagido, realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A apatita granular, do concentrado APG, apresenta-se na forma de grãos ovoides ou angulares, de superfície lisa e parcialmente recobertos com óxidos de ferro, em sua maioria. Pode-se observar, todavia, a presença de grãos hialinos, praticamente sem recobrimento, característicos da fluor-hidroxiapatita. Os grãos da apatita microcristalina - concentrado APM - apresentam superfície com textura bastante rugosa, sugerindo uma área superficial bem maior que a da apatita granular.



(a) Concentrado APG (0,0 g SO₄/l, 75 °C)

(b) Concentrado APM (0,0 g SO₄/l, 75 °C)

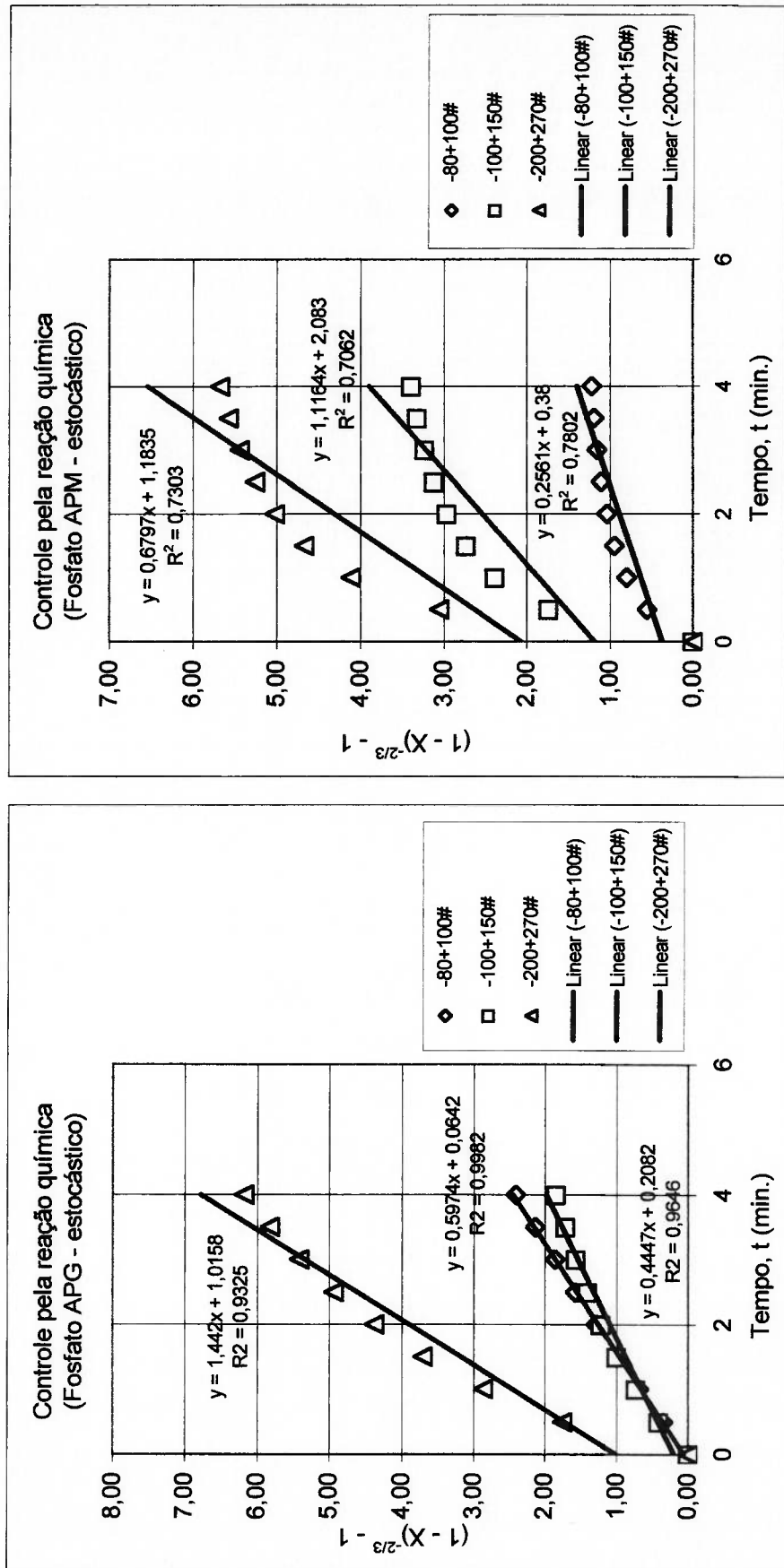
Figura 4.12 - Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM



(a) Concentrado APG (10 g SO₄/l, 75 °C)

(b) Concentrado APM (10 g SO₄/l, 75 °C)

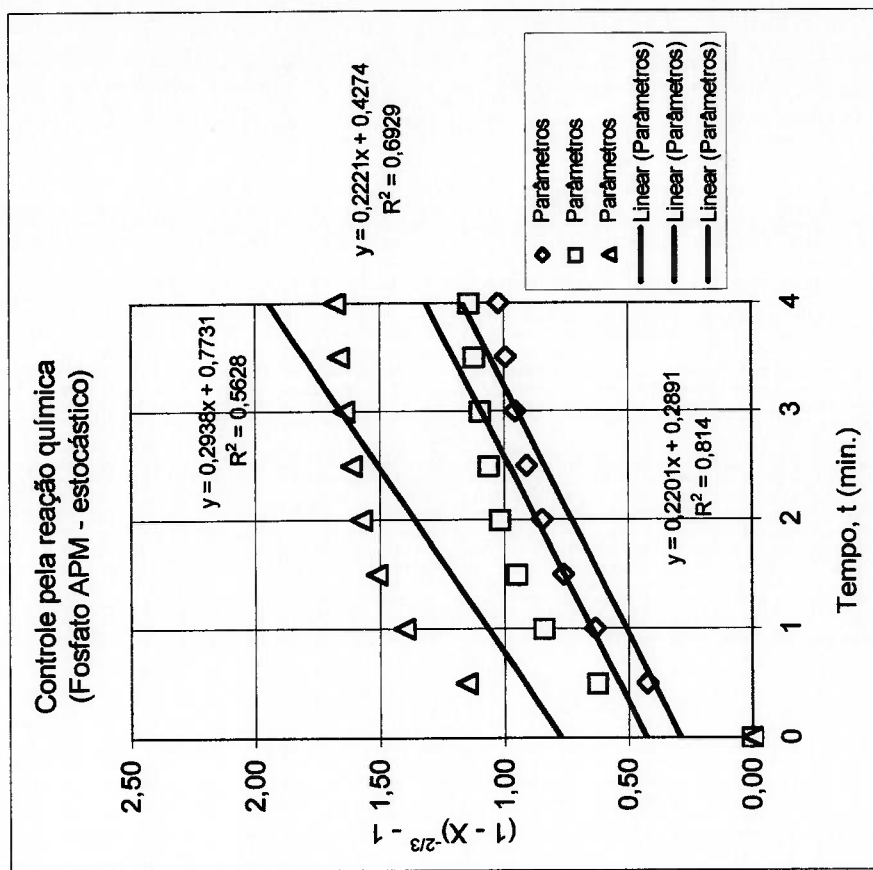
Figura 4.13 - Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM



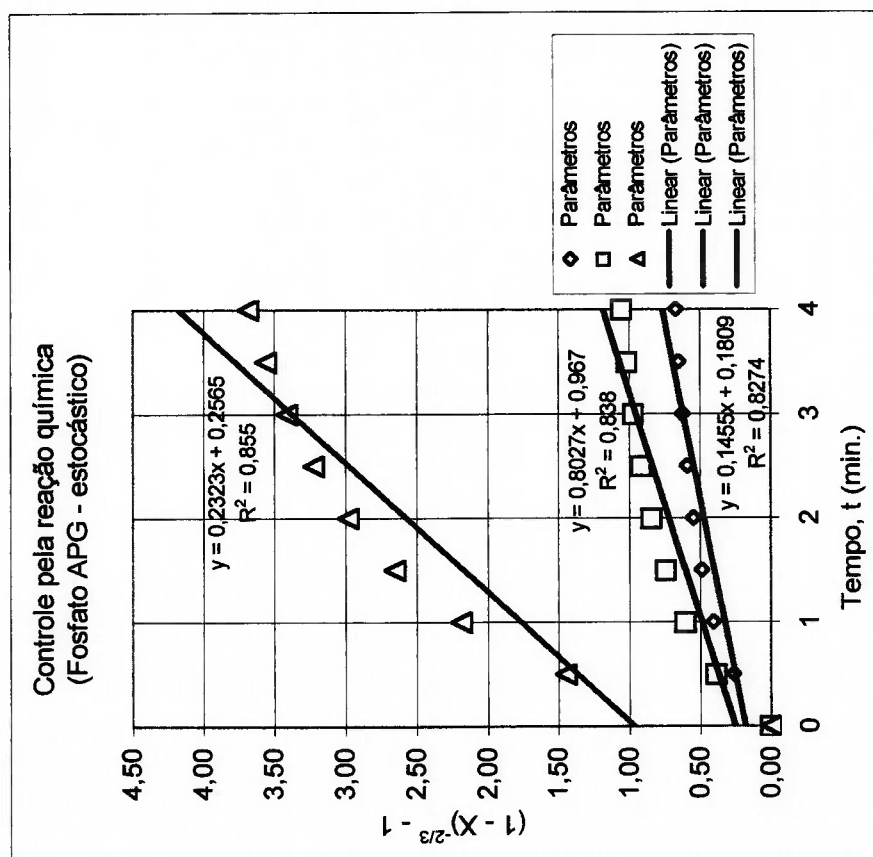
(a) Concentrado APG (25 g SO₄/l, 75 °C)

(b) Concentrado APM (25 g SO₄/l, 75 °C)

Figura 4.14 - Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM



(a) Concentrado APG (33 g SO₄/l, 75 °C)



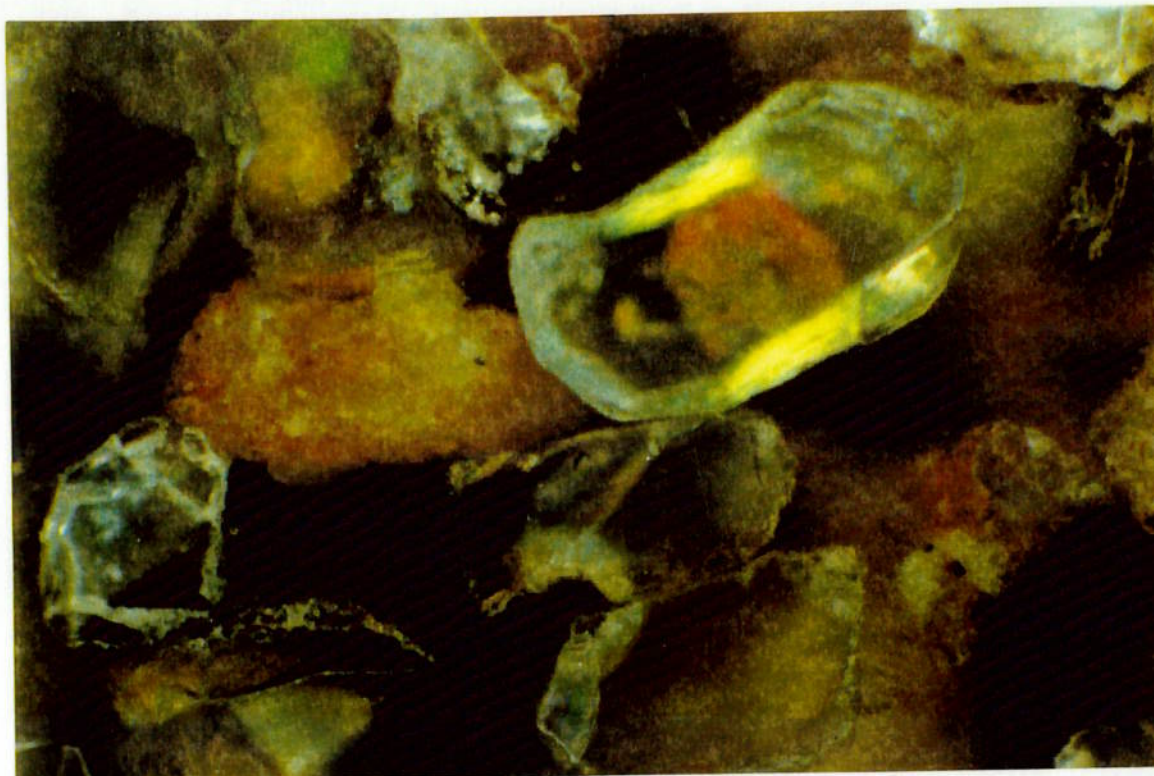
(b) Concentrado APM (33 g SO₄/l, 75 °C)

Figura 4.15 - Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM

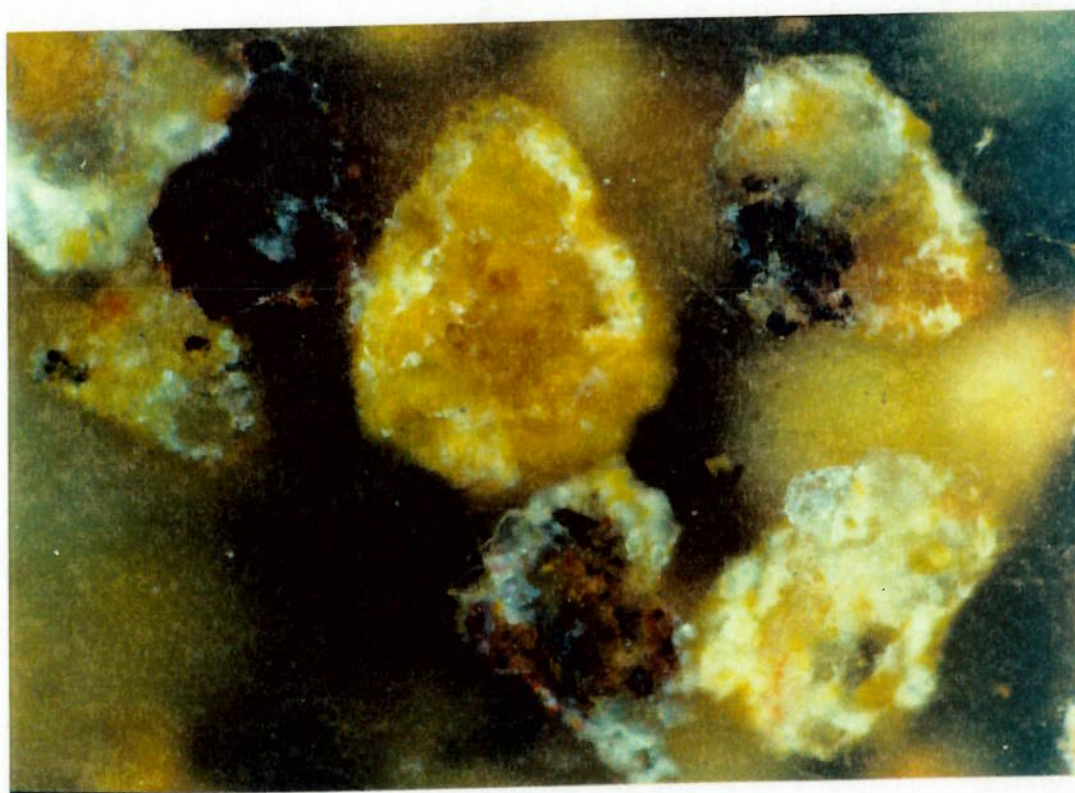
Essa diferenciação marcante das texturas superficiais entre as apatitas granulares e microcristalinas refletem as características de reatividade e comportamento cinético (Figuras 4.16 e 4.17). Os cristais de apatita granular dissolvem-se em meio ácido, sem se desintegrarem. A dissolução se processa com diferentes taxas locais e nos estágios iniciais da interação química observa-se a formação de cavidades (*pits*) na superfície dos grãos. No início, essas cavidades, de formato hexagonal, são de pequenas dimensões, mas crescem com o decorrer do processo de dissolução, até formarem verdadeiros “túneis” (Figuras 4.18 e 4.19). A quantidade de cavidades não se altera durante o processo de dissolução; suas dimensões apenas aumentam. Os túneis formados, desenvolvem-se na direção do eixo *c*, devido à maior reatividade dos canais *X* (paralelos ao eixo *c*), onde estão posicionados os íons F e OH (Dorozhkin, 1996; Young, 1980).

A apatita microcristalina exhibe um comportamento diferente na sua dissolução (Figura 4.20). Do ponto de vista geoquímico, estas apatitas são resultantes de processos de lixiviação de fosfatos e reprecipitação, formando aglomerados de cristais diminutos, cimentados por óxidos de ferro, como limonita/goethita (Silva, 1994). Esta reprecipitação pode, também, ter sido responsável pelo “envolvimento” de estruturas silicatadas filamentosas, que surgem do interior dos grãos, durante o processo de dissolução (Figura 4.21). Os aglomerados microcristalinos tendem a se desagregar durante o ataque, aumentando, ainda mais, a área superficial (Figura 4.22).

A presença de sulfato no meio reacional promove a formação e precipitação de diminutos cristais de sulfato de cálcio - $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - sobre a superfície dos grãos de apatita expostos ao ataque (Figura 4.23). Dependendo da quantidade de cristais depositados, a reação de solubilização pode até mesmo ser “bloqueada” (Figuras 4.24 e 4.25). Este “bloqueio” da dissolução é responsável pelas perdas de P_2O_5 inatacado, nas unidades industriais de ácido fosfórico. As apatitas microcristalinas, devido a sua composição e maior superfície exposta ao ataque químico, são mais reativas e tendem a apresentar cinética de solubilização mais rápida. Isto implica no aumento das taxas de liberação de cálcio das superfícies e intensificação da precipitação de sulfato de cálcio. Daí, provavelmente, ser, a cinética de dissolução das apatitas microcristalinas, mais sensível ao aumento do teor de sulfato do meio reacional. Em termos industriais, estes aspectos evidenciam a necessidade de agitação que proporcione uma intensa dispersão e efeitos de atrição mecânica, na região de solubilização do reator de ácido fosfórico.

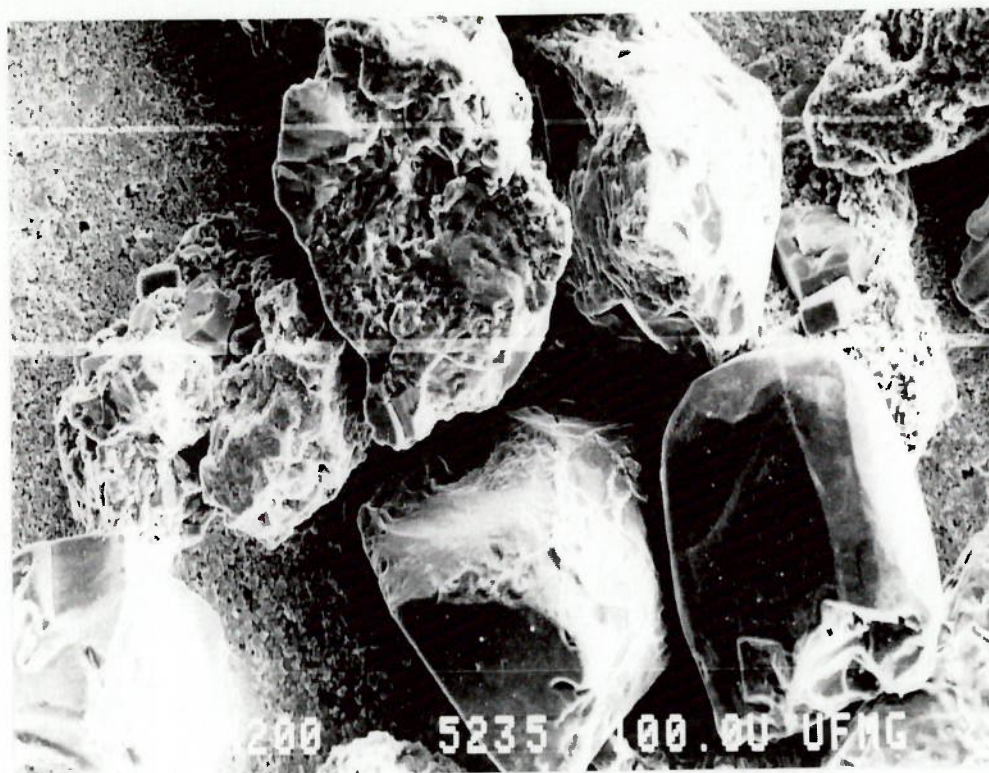


(a) Apatita granular - APG

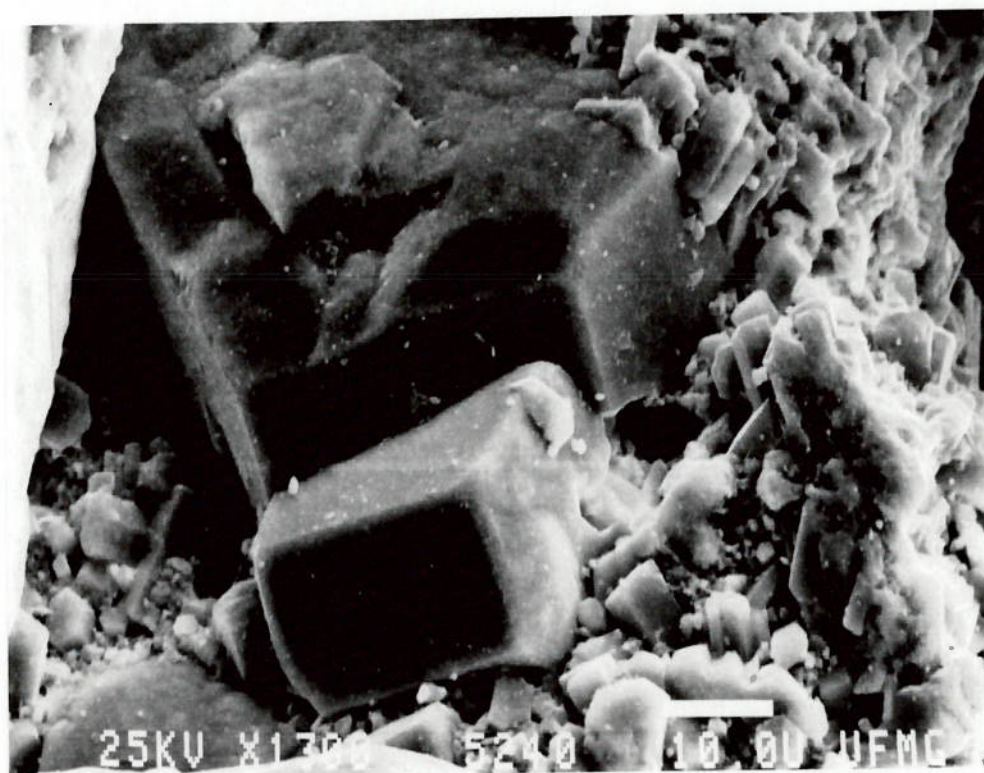


(b) Apatita microcristalina - APM

Figura 4.16 – Concentrados apatíticos da jazida fosfática de Araxá.

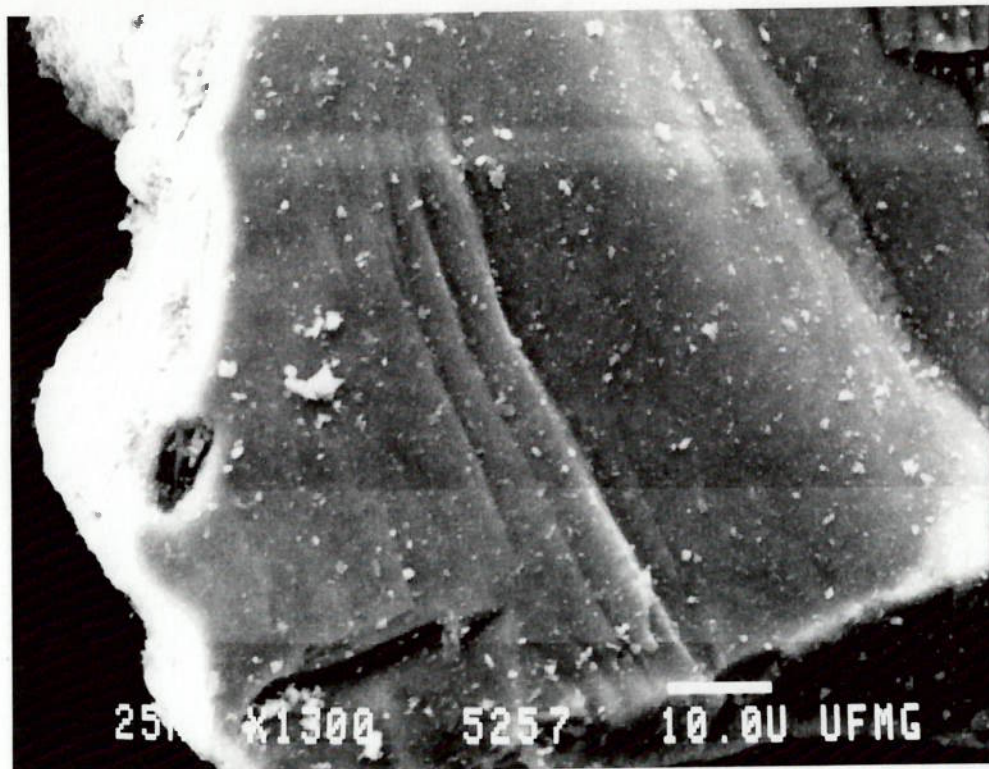


(a) Apatita granular – APG (MEV – 200X)

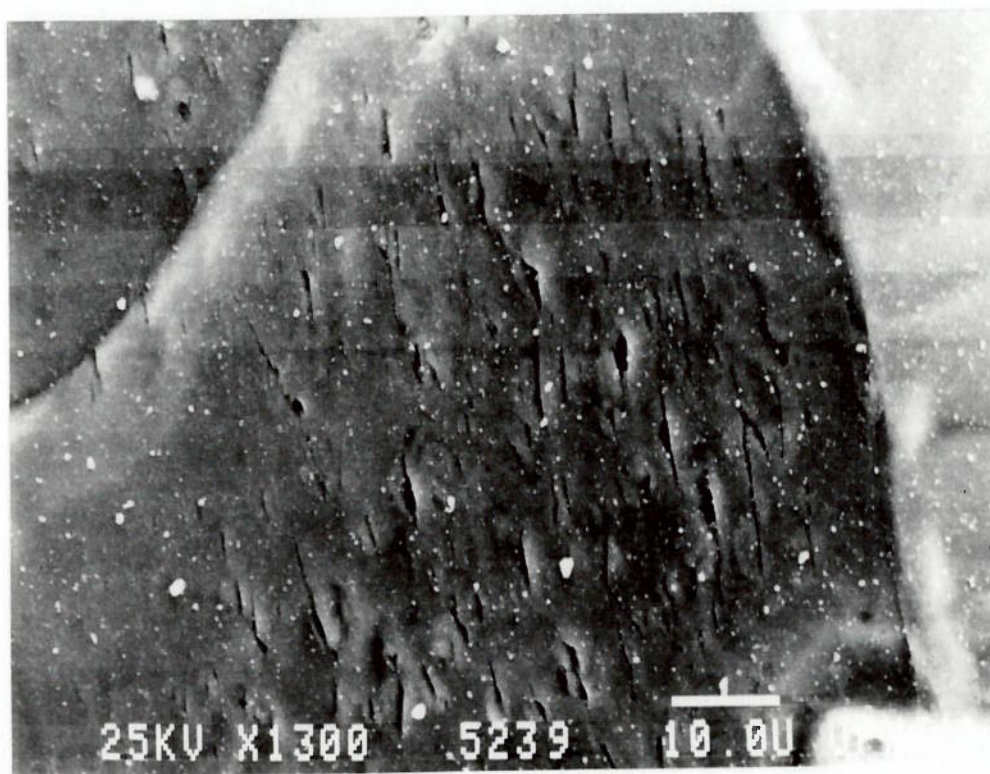


(b) Apatita microcristalina – APM (MEV – 1.300X)

Figura 4.17 – Concentrados apatíticos da jazida fosfática de Araxá.

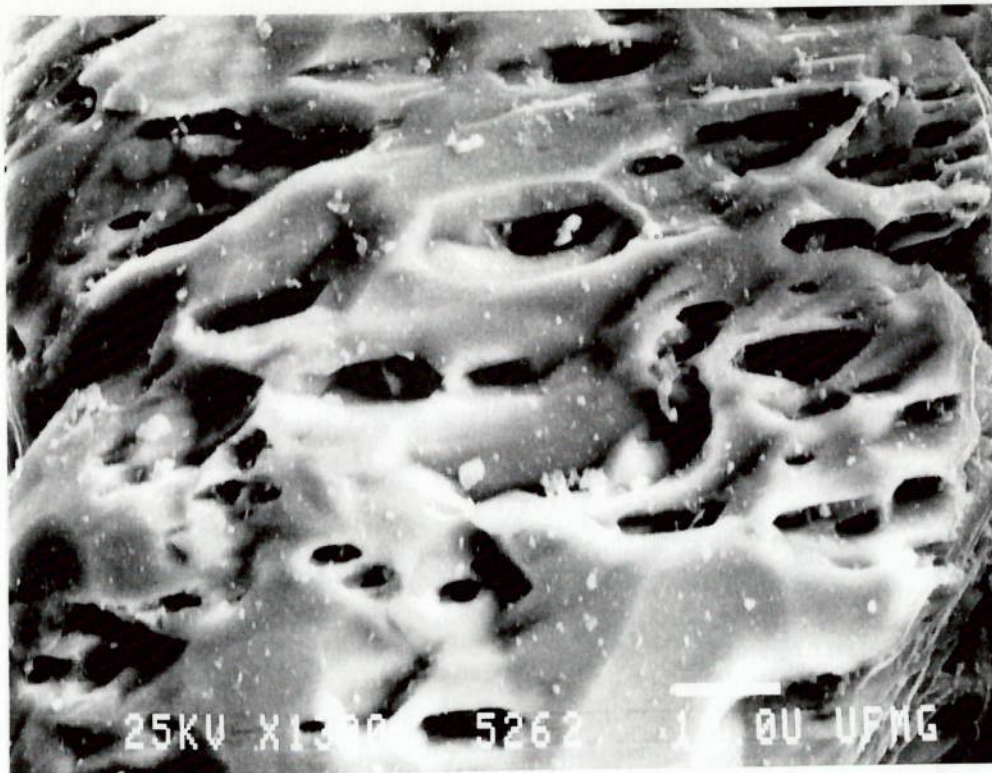


(a) Superfície da apatita antes do ataque



(b) Fase inicial do ataque

Figura 4.18 – Dissolução da apatita APG em meio fosfórico.

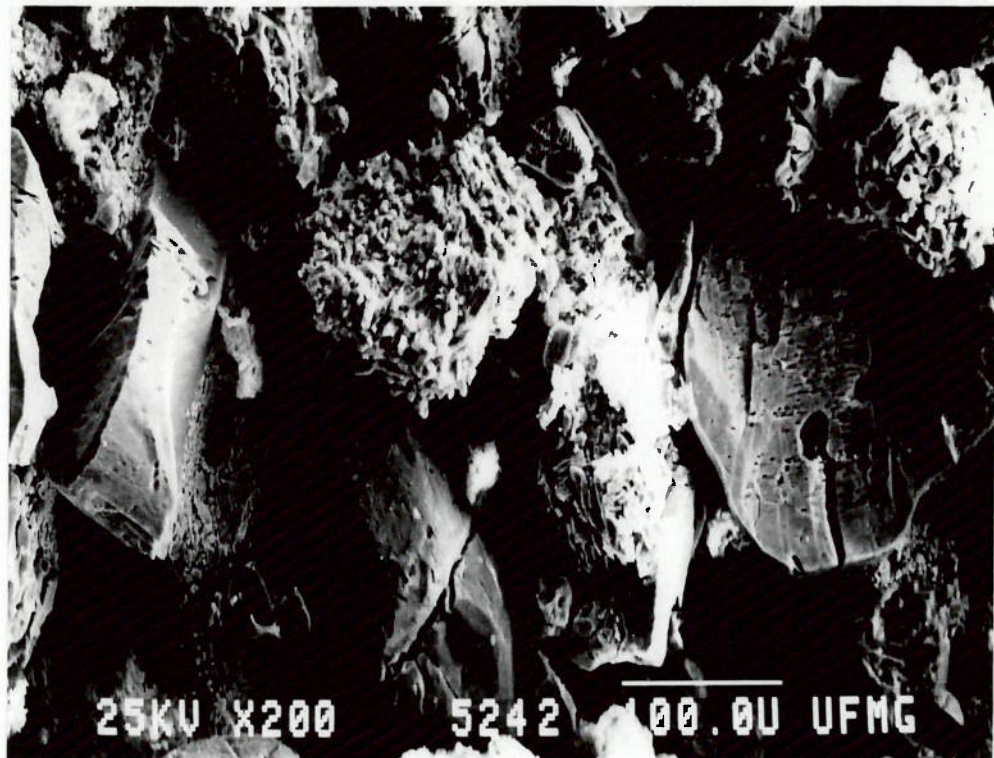


(a) Fase intermediária do ataque

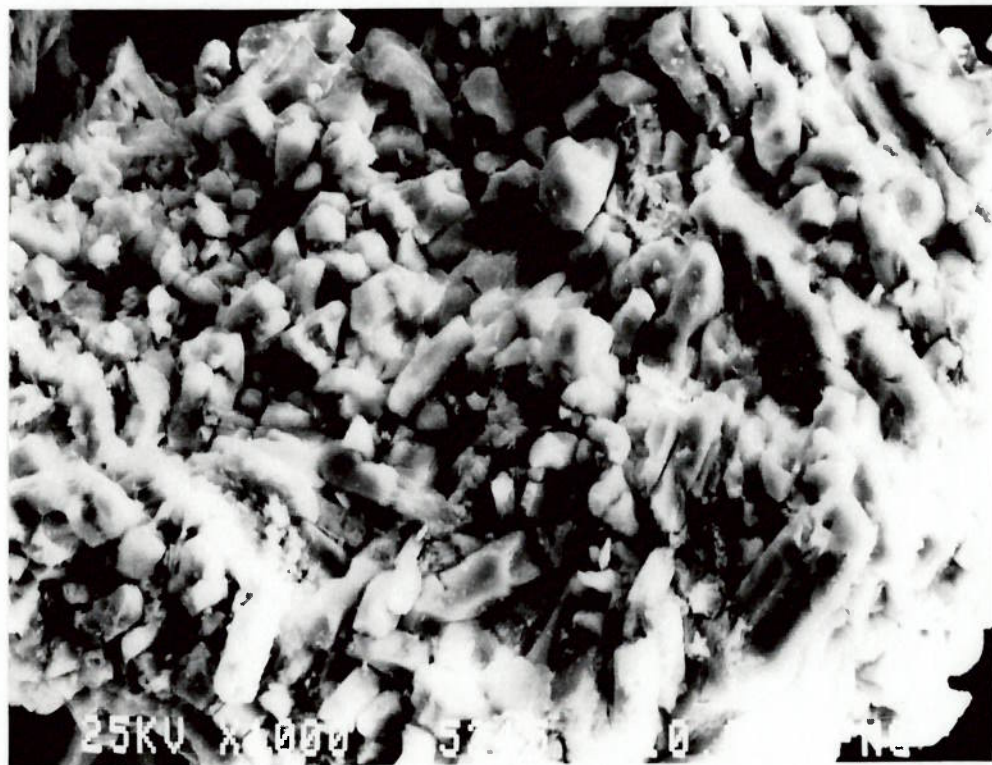


(b) Fase avançada do ataque

Figura 4.19 – Dissolução da apatita APG em meio fosfórico.



(a) Apatita APM (MEV - aumento de 200X)



(b) Apatita APM (MEV - aumento de 1000X)

Figura 4.20 – Superfície da apatita microcristalina APM.

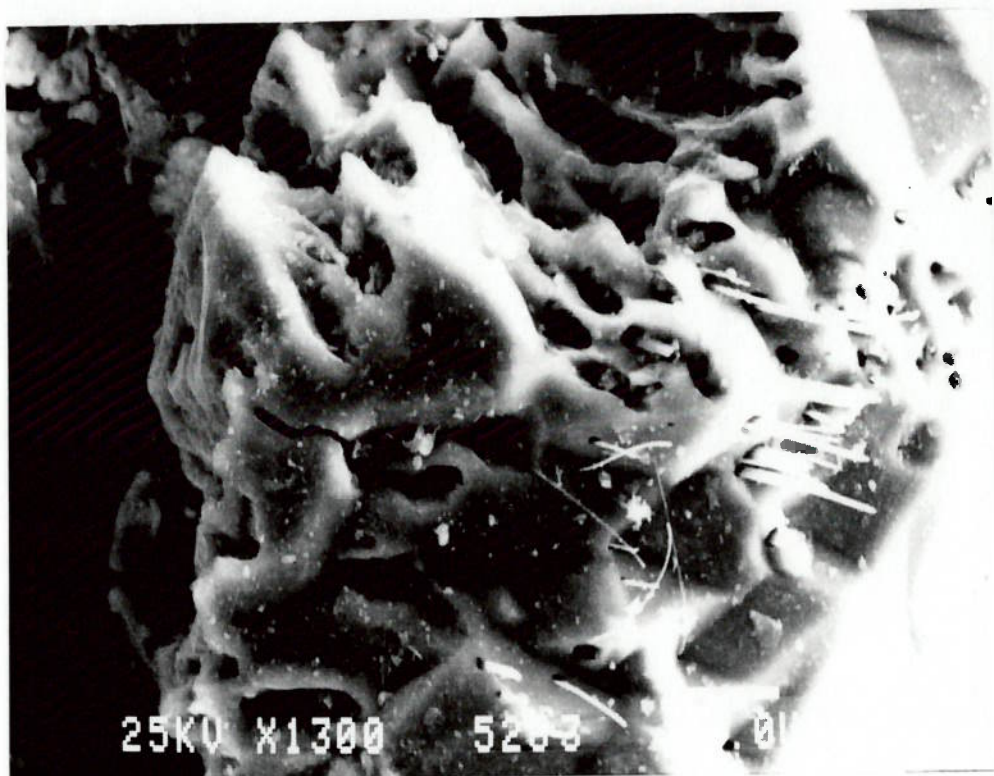


Figura 4.21 – Dissolução da apatita microcristalina e exposição de silicatos ocluídos.
(MEV - aumento de 1300X)

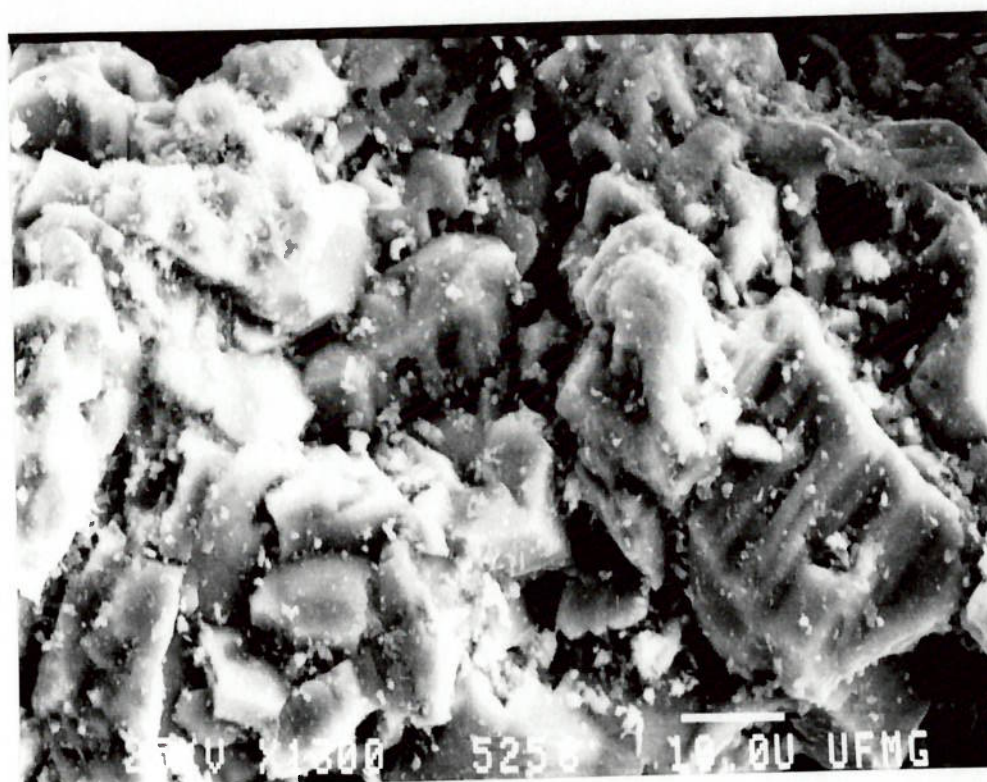
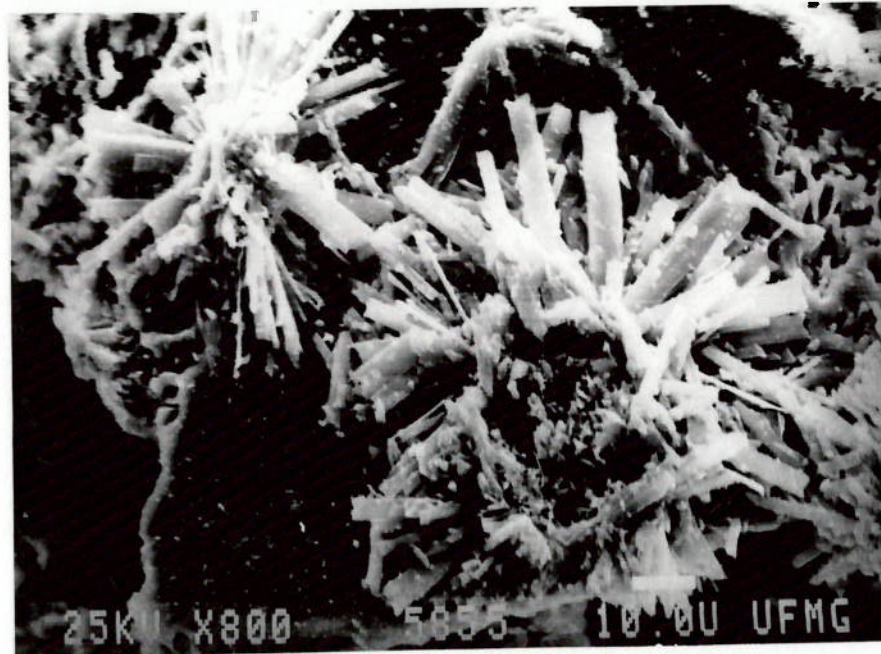
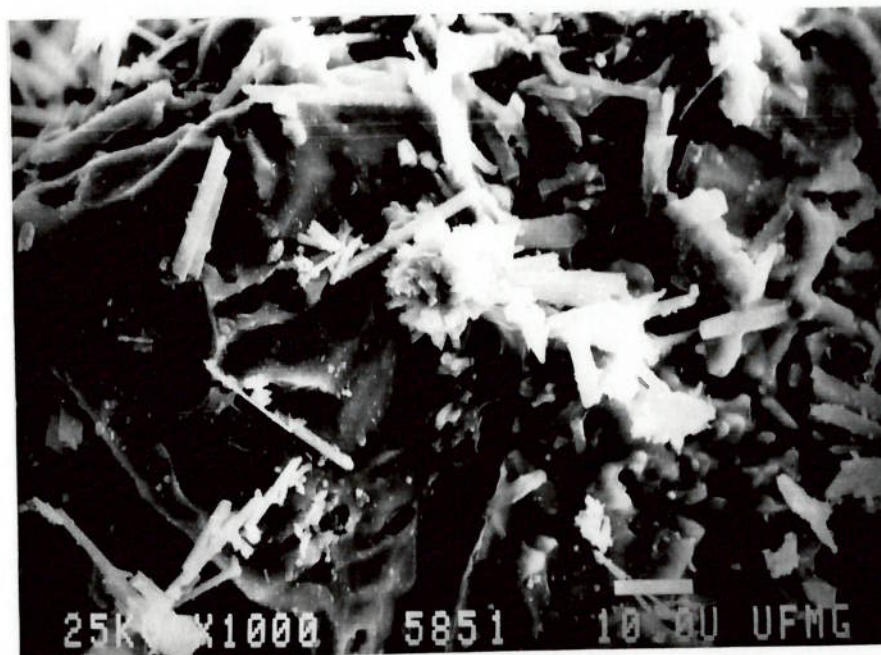


Figura 4.22 – Área superficial das apatitas microcristalinas - APM.
(MEV – aumento de 1.300X)



(a) Fosfogesso acicular (MEV - aumento de 800X)



(b) Fosfogesso acicular (MEV - aumento de 1000X)

Figura 4.23 – Deposição de fosfogesso na superfície da apatita APM.



Figura 4.24 – Fosfogesso na superfície da apatita APG.
(MEV - aumento de 1000X)

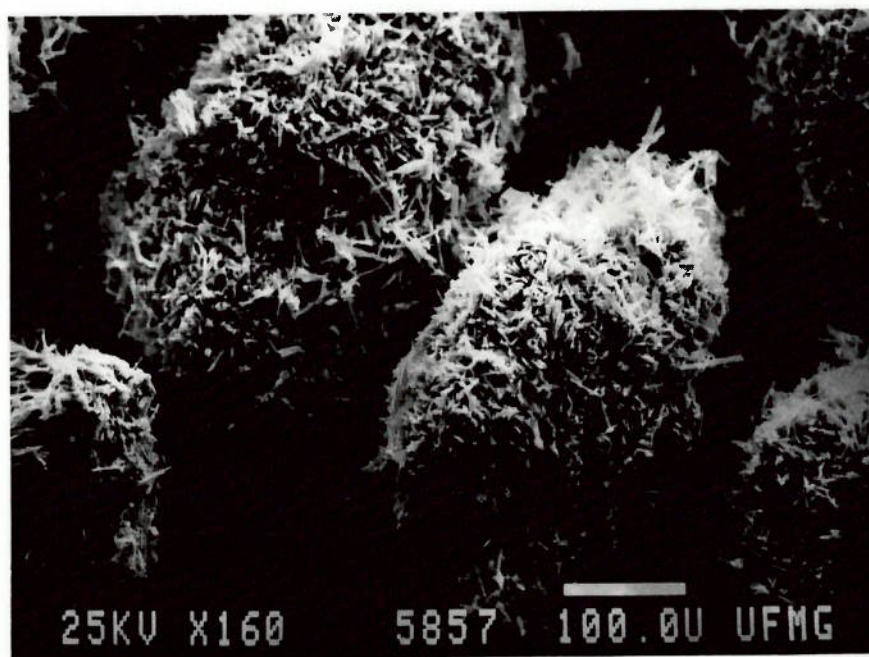


Figura 4.25 – Precipitação maciça de fosfogesso – “Bloqueio de reação”.
(MEV – aumento de 160X)

4.3 DIMENSIONAMENTO DO VOLUME REACIONAL

A determinação do volume do reator de ácido fosfórico, necessário para a obtenção de altas taxas de conversão do P_2O_5 contido nos concentrados fosfáticos, pode ser efetuada com base no comportamento cinético das apatitas.

O dimensionamento do volume reacional de solubilização depende, basicamente, de três fatores: (i) cinética de dissolução para cada faixa granulométrica do concentrado fosfático, (ii) distribuição granulométrica do fosfato e (iii) tipo de escoamento da mistura sólido-fluído no reator.

4.3.1 Distribuição do Tempo de Residência

De modo geral, a concepção dos reatores de ácido fosfórico baseia-se no processamento em tanques agitados, caracterizando escoamento em mistura. A extensão da dissolução dos grãos de fosfato depende, assim, do tempo de permanência no reator.

No escoamento em mistura, frações elementares de fluido percorrem caminhos distintos no interior do reator, gastando também tempos diferentes, que levam a uma “distribuição de idades” na vazão de saída - E (Levenspiel, 1974). Como o tempo de permanência não é o mesmo para todas as partículas, a fração não convertida de fosfato pode ser calculada como:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Fração de} \\ \text{fosfato não} \\ \text{reagido} \end{array} \right) = \sum_{\substack{\text{todas} \\ \text{partículas} \\ \text{na saída}}} \left(\begin{array}{l} \text{Fração de fosfato} \\ \text{que permanece} \\ \text{entre} \\ t \text{ e } t + \Delta t \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{l} \text{Fração de fluido} \\ \text{que permanece} \\ \text{entre} \\ t \text{ e } t + \Delta t \end{array} \right) \quad (4.17)$$

Sendo a distribuição de tempo de residência (DTR) dos grãos de fosfato igual à distribuição do tempo da corrente de saída, E , tem-se:

$$1 - X = \int_0^{\infty} (1 - X) \cdot E \cdot dt \quad (4.18)$$

onde X é a conversão de solubilização do P_2O_5 contido no concentrado fosfático.

O tempo médio de residência (τ) em reatores do tipo tanques agitados é definido como:

$$\tau = V/Q \quad (4.19)$$

onde,

V = volume do fluido no reator, invariável com o tempo;

Q = vazão volumétrica do fluido reacional.

Devido a mistura contínua, nem todo o material alimentado no reator permanece por um tempo igual ao de tempo residência τ ; boa parte da alimentação permanece no reator apenas com tempo $t < \tau$.

O perfil de renovação do material alimentado continuamente num reator do tipo tanque único agitado pode ser caracterizado por meio de um traçador, substância que não afeta e nem participa da reação, podendo ter sua concentração acompanhada com facilidade.

Considerando um tanque único agitado operando em regime permanente e uma adição contínua de traçador de concentração C_0 , na corrente de alimentação, os resultados de concentração na corrente de saída - C - podem ser acompanhados através da função F , definida como:

$$F = \frac{C}{C_0} \quad (4.20)$$

Sob condições de mistura ideal, um balanço de material para o traçador leva a:

$$V \cdot \left(\frac{dC}{dt} \right) = Q \cdot C_0 - Q \cdot C \quad (4.21)$$

onde,

C_0 , concentração do traçador na alimentação;

C , concentração do traçador na saída do reator.

Fazendo, na Eq. (4.21), $C = F \cdot C_0$, $dC = C_0 \cdot dF$ e integrando de 0 a t, chega-se a:

$$\int_0^F \frac{dF}{1-F} = \int_0^t \frac{dt}{\tau} \quad (4.22)$$

ou também,

$$F = 1 - e^{-t/\tau} \quad (4.23)$$

Como

$$\frac{dF}{dt} = E \quad (4.24)$$

a distribuição de idades de saída E , torna-se:

$$E = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-t/\tau} \quad (4.25)$$

Para reatores com arranjo de N tanques iguais agitados, em série, com escoamento ideal, a distribuição de idades de saída E (igual à DTR) é dada por:

$$E = \frac{1}{\tau_i} \cdot \left(\frac{t}{\tau_i} \right)^{N-1} \cdot \frac{1}{(N-1)!} \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (4.26)$$

onde,

N , número de tanques agitados;

τ_i , tempo médio de residência de cada tanque;

t , tempo.

Para o caso de alimentação na forma de pulso, uma determinada massa de traçador m_0 é adicionada de uma só vez ao reator e, imediatamente, sua concentração começa ser monitorada na corrente de saída. Assim, o balanço de material de traçador torna-se:

$$-\frac{dm}{dt} = Q \cdot \frac{m}{V} \quad (4.27)$$

onde,

dm/dt = taxa de decaimento da concentração do traçador no reator

$Q.m/V$ = vazão de saída do traçador.

Integrando a Eq. (4.27) de $t = 0$ até $t = t$, tem-se:

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau} \quad (4.28)$$

e chega-se a

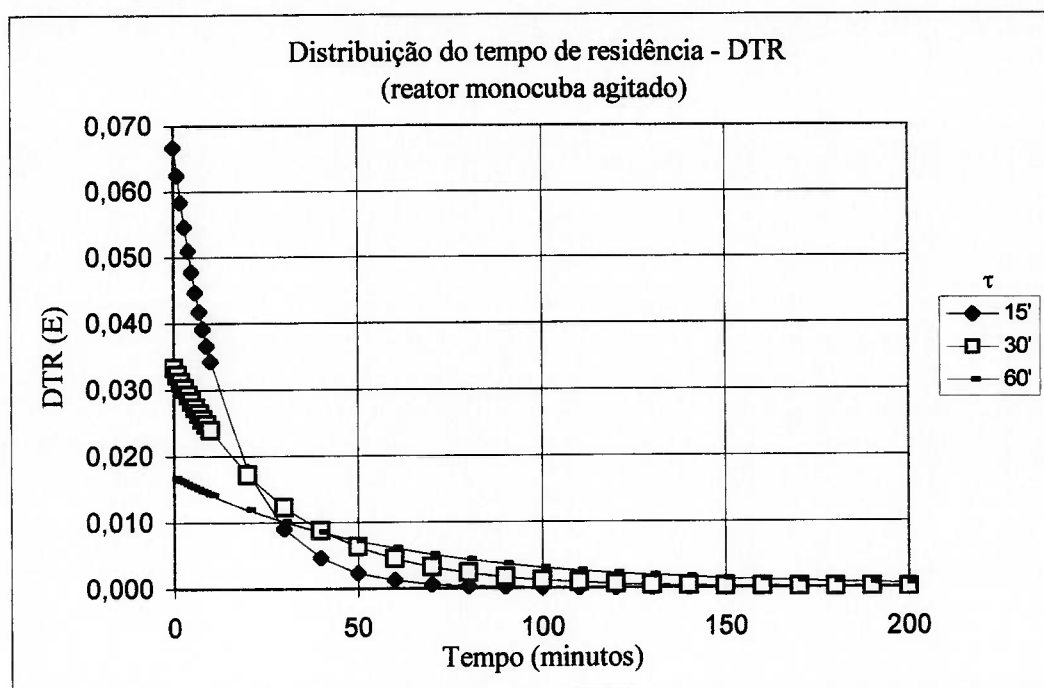
$$\frac{m}{m_0} = e^{-t/\tau} \quad (4.29)$$

Considerando uma quantidade m_0 , alimentada no instante $t = 0$, no intervalo de tempo correspondente a $\Delta t = \tau$, cerca de 37% ($e^{-t/\tau} = e^{-1} = 0,368 \sim 37\%$) desse material (m) ainda permanecerão no interior do reator agitado; somente 2% ainda restarão após $\Delta t = 4.\tau$, o que corresponde, neste último caso, a uma taxa de renovação de 98% (Brötz, 1965; Levenspiel, 1974).

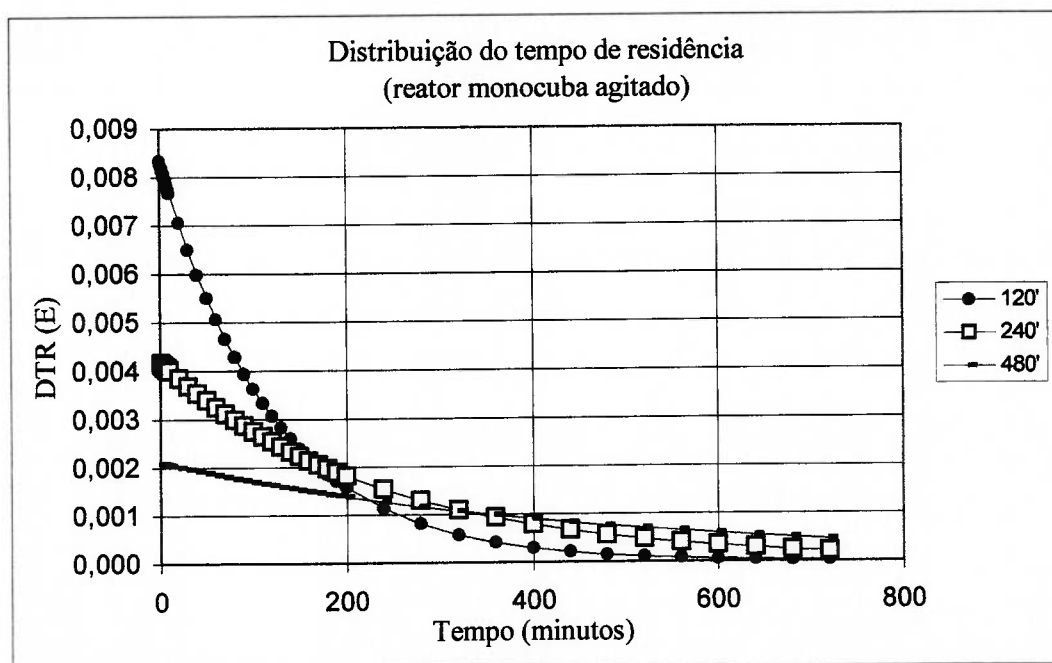
A distribuição do tempo de residência de reatores do tipo tanque único agitado apresenta-se como uma curva de decaimento contínuo (Figura 4.26). No gráfico $E = f(t)$, da distribuição do tempo de residência (DTR), a área abaixo da curva no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = t_1$ representa a fração da vazão de saída com idade menor que t_1 .

Devido a forma de sua curva de DTR, o reator monocuba apresenta um grau expressivo de curto-circuito de material (*by pass*), que se acentua à medida que o tempo de residência τ diminui. Este efeito é responsável pela redução da conversão de solubilização do fosfato, pois uma parcela dos grãos é lançada para fora do reator logo após a sua alimentação.

O arranjo de reatores com dois tanques agitados em série modifica sensivelmente a forma da curva de distribuição do tempo de residência (Figura 4.27). A introdução do segundo reator reduz significativamente o curto-circuito, pois a quantidade de material renovada nos instantes iniciais da alimentação é bem menor quando comparada ao reator monocuba.

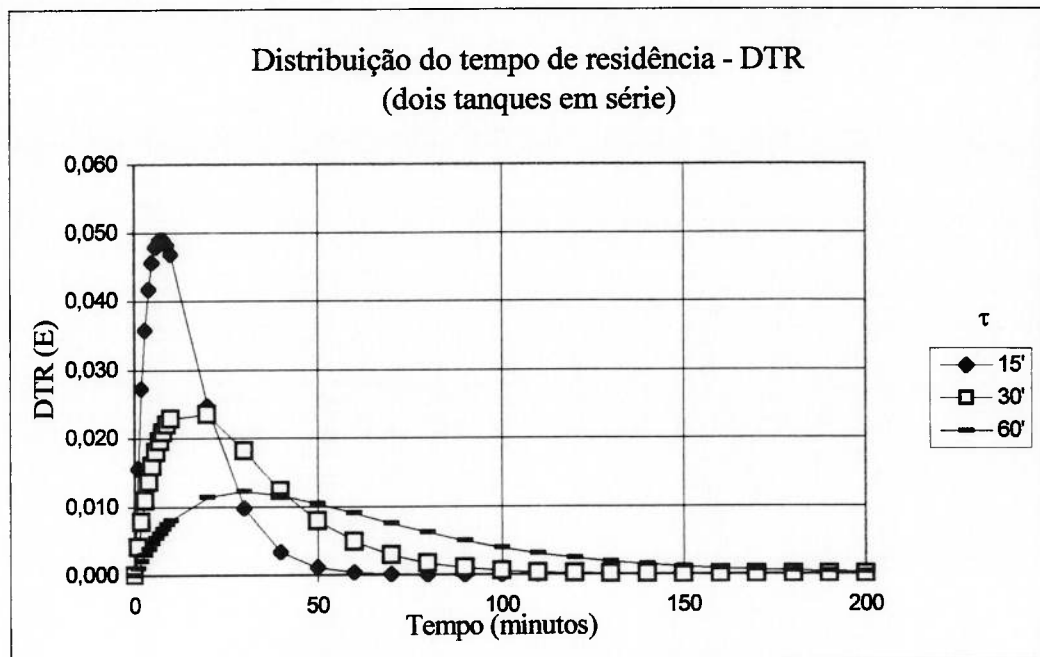


(a) baixo tempo de residência

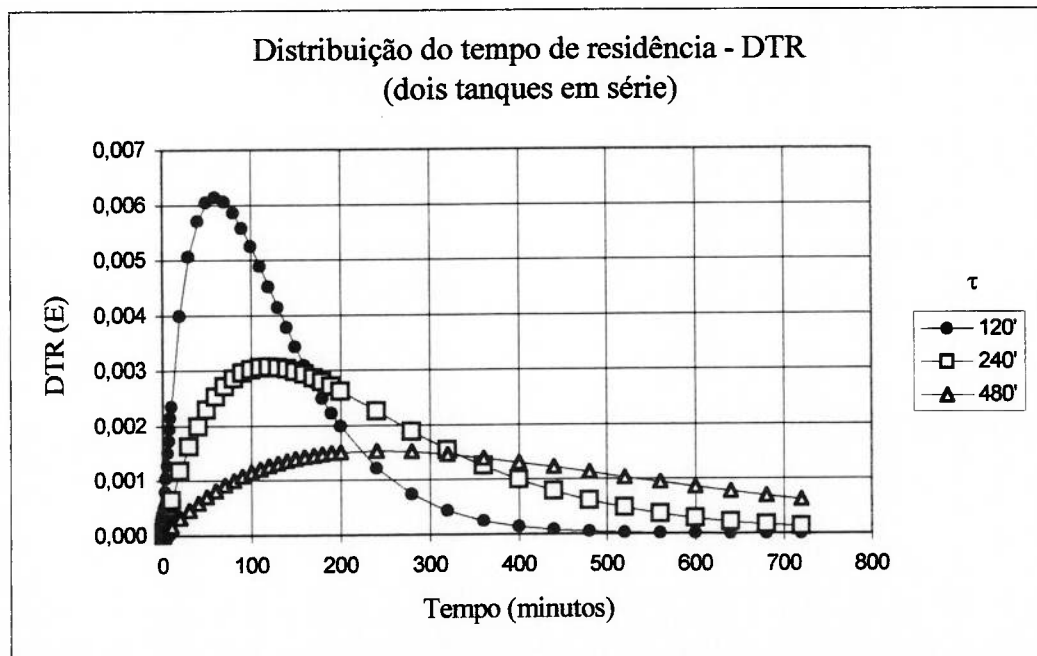


(b) alto tempo de residência

Figura 4.26 - Distribuição de tempo de residência em reator monocuba



(a) baixo tempo de residência



(b) alto tempo de residência

Figura 4.27 - Distribuição de tempo de residência em dois reatores em série

4.3.2 Cálculo do Tempo de Residência

Conhecendo-se a cinética de solubilização do perfil granulométrico de um determinado fosfato, é possível estimar o tempo de residência necessário para se alcançar conversões de solubilização de P_2O_5 da ordem de 99,0 a 99,5%.

Ensaio cinéticos realizados em reator descontínuo (*batch*), com 20 g concentrado fosfático rico em apatita granular (APG), de granulometria na faixa de 0 - 600 μm (16% + 100 # Tyler), solubilizado em 500 ml de solução a 30 % de P_2O_5 , nível de SO_4 variando de 10 a 40 g/l, temperatura de 75 °C e média intensidade de agitação (> 600 rpm), possibilitaram o levantamento de curvas cinéticas de conversão do P_2O_5 contido (Tabela 4.6). O ajuste do modelo de Michaelis-Menten mostrou resultados satisfatórios, com coeficientes de correlação superiores a 0,99 (Figuras 4.28 e 4.29).

Considerando a faixa de sulfato entre 19 e 28 g/l, as equações da cinética de solubilização da apatita granular APG, juntamente com as curvas de distribuição do tempo de residência (DTR), possibilitam o cálculo do tempo mínimo de retenção (TMR) no reator, através da aplicação da Eq. (4.18), para se atingir o nível de conversão mínima aceitável. Tendo em vista que num reator do tipo tanque único agitado 98% do material é renovado com 4 vezes o tempo médio de retenção τ , níveis desejados de conversão de P_2O_5 do fosfato APG, ao redor de 99,2%, são alcançados para tempos médios de residência a partir de 240 minutos, conduzindo-se o ataque químico com nível de sulfato ao redor de 19 g/l (Tabela 4.7). O efeito inibidor do sulfato livre torna-se evidente, ao se conduzir o ataque químico com nível de SO_4 de 28 g/l: para o mesmo tempo médio de residência de 240 minutos, a conversão de solubilização do P_2O_5 não passou de 95,3% (Tabela 4.8).

4.3.3 Arranjos de Reatores

O efeito de curto-circuito observado nos reatores do tipo tanque único agitado pode ser minimizado pela aplicação do conceito de reatores em série. Considerando ainda a cinética de solubilização da apatita granular, sob nível de sulfato de 28 g/l, a condução do ataque em sistema reacional composto por dois reatores operando em série ($V_1 = V_2 = 1/2V_{\text{monocuba}}$), com tempo de residência total em 240 minutos, observa-se que a conversão sobe de 95,3% para 97,4% (Tabela 4.9).

Tabela 4.6 - Cinética de solubilização de apatita granular de Araxá - APG

a) baixo nível de sulfato

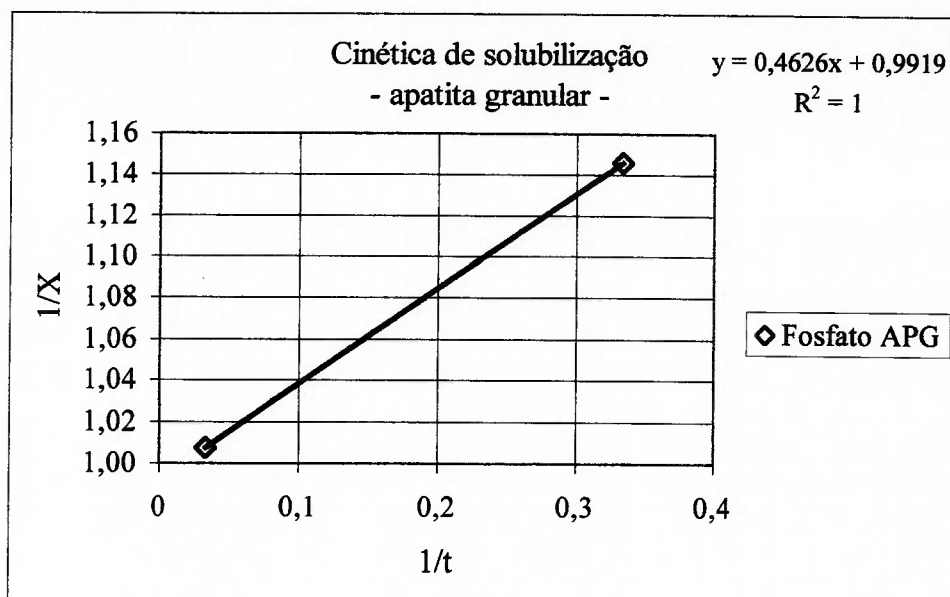
10 g/l de SO ₄				19 g/l de SO ₄			
t (min.)	1/t	X	1/X	t (min.)	1/t	X	1/X
3	0,333	0,873	1,146	6	0,167	0,949	1,054
30	0,033	0,993	1,007	30	0,033	0,988	1,012
				60	0,017	0,992	1,008

Notas: (a) reator: 500 ml de ácido a 30% de P₂O₅;
 (b) 75 °C;
 (c) 20 g de fosfato, 0 - 600 µm (16% + 100#)

b) alto nível de sulfato

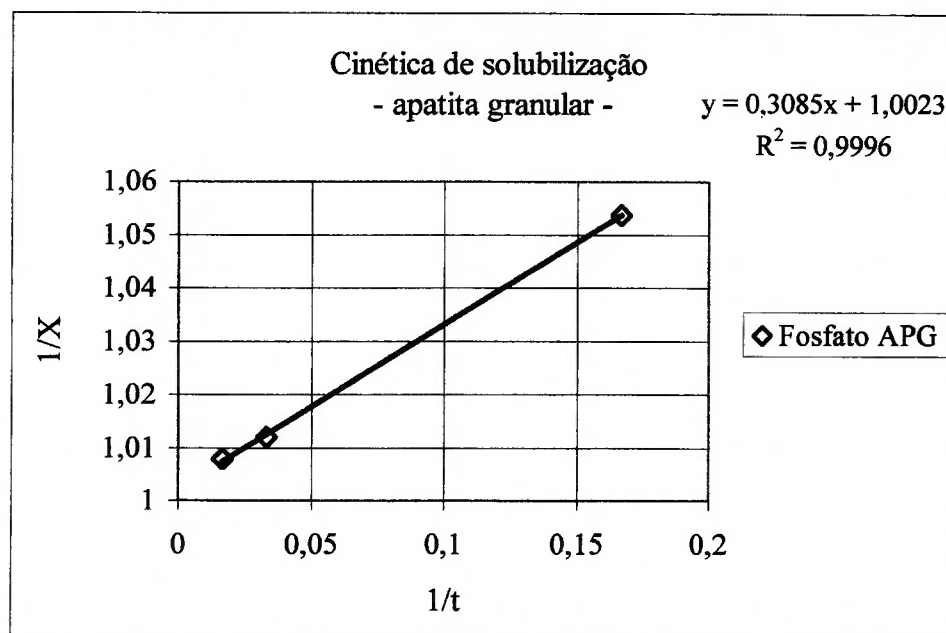
28 g/l de SO ₄				39 g/l de SO ₄			
t (min.)	1/t	X	1/X	t (min.)	1/t	X	1/X
12	0,083	0,787	1,271	30	0,033	0,578	1,732
30	0,033	0,842	1,188	60	0,017	0,709	1,411
60	0,017	0,940	1,064	120	0,008	0,914	1,094
120	0,008	0,977	1,024	240	0,004	0,981	1,019

Notas: (a) reator: 500 ml de ácido a 30% de P₂O₅;
 (b) 75 °C;
 (c) 20 g de fosfato, 0 - 600 mm (16% + 100#)



(i) ataque: $[\text{SO}_4] = 10 \text{ g/l}$

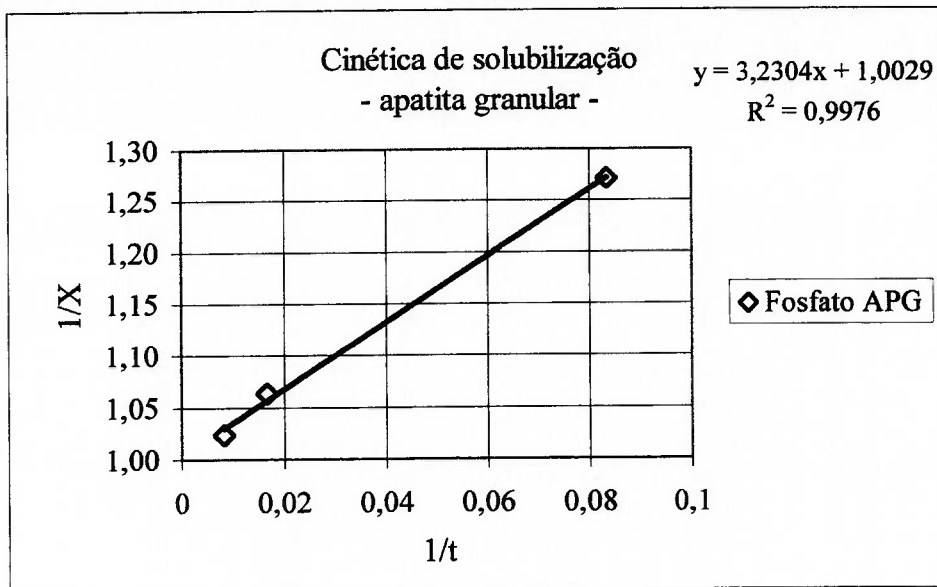
$$X = 1,0082.t/(0,4664 + t)$$



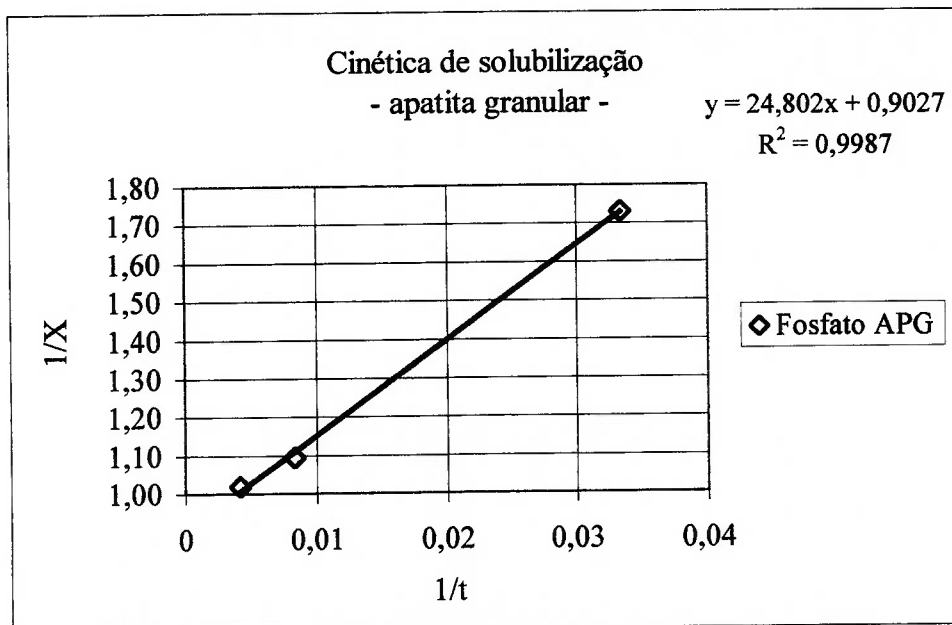
(ii) ataque: $[\text{SO}_4] = 19 \text{ g/l}$

$$X = 0,9977.t/(0,3078 + t)$$

Figura 4.28 - Cinética de solubilização de apatita granular - APG
(baixo sulfato)



(iii) ataque: $[SO_4] = 28 \text{ g/l}$
 $X = 0,9971.t/(3,2211 + t)$



(iv) ataque: $[SO_4] = 39 \text{ g/l}$
 $X = 1,1078.t/(27,4754 + t)$

Figura 4.29 - Cinética de solubilização de apatita granular - APG
(alto sulfato)

Tabela 4.7 - Cálculo do tempo de residência para reator do tipo monocuba

Fosfato: APG SO ₄ : 19 g/l τ (min.): 240						
Tempo, t (min.)	P ₂ O ₅ apatítico		DTR E	Não convertido		Taxa de solubilização %
	Conversão X	Inatacado 1 - X		(1-X).E.Δt intervalo	acumulado	
0	0,0000	1,0000				
1	0,7629	0,2371	0,00415	0,00098	0,00098	
2	0,8646	0,1354	0,00413	0,00056	0,00154	
3	0,9049	0,0951	0,00411	0,00039	0,00193	
4	0,9264	0,0736	0,00410	0,00030	0,00224	
5	0,9398	0,0602	0,00408	0,00025	0,00248	
10	0,9679	0,0321	0,00400	0,00064	0,00312	
15	0,9776	0,0224	0,00391	0,00044	0,00356	
20	0,9826	0,0174	0,00383	0,00033	0,00389	
25	0,9856	0,0144	0,00375	0,00027	0,00417	
30	0,9876	0,0124	0,00368	0,00023	0,00439	
40	0,9901	0,0099	0,00353	0,00035	0,00474	
50	0,9916	0,0084	0,00338	0,00028	0,00503	
60	0,9926	0,0074	0,00325	0,00024	0,00527	
70	0,9933	0,0067	0,00311	0,00021	0,00548	
80	0,9939	0,0061	0,00299	0,00018	0,00566	
90	0,9943	0,0057	0,00286	0,00016	0,00582	
100	0,9946	0,0054	0,00275	0,00015	0,00597	
120	0,9951	0,0049	0,00253	0,00025	0,00621	
140	0,9955	0,0045	0,00233	0,00021	0,00642	
160	0,9958	0,0042	0,00214	0,00018	0,00660	
180	0,9960	0,0040	0,00197	0,00016	0,00676	
200	0,9962	0,0038	0,00181	0,00014	0,00690	
240	0,9964	0,0036	0,00153	0,00022	0,00712	
280	0,9966	0,0034	0,00130	0,00018	0,00730	
320	0,9967	0,0033	0,00110	0,00014	0,00744	
360	0,9968	0,0032	0,00093	0,00012	0,00756	
400	0,9969	0,0031	0,00079	0,00010	0,00765	
440	0,9970	0,0030	0,00067	0,00008	0,00773	
480	0,9971	0,0029	0,00056	0,00007	0,00780	
520	0,9971	0,0029	0,00048	0,00006	0,00785	
560	0,9972	0,0028	0,00040	0,00005	0,00790	
600	0,9972	0,0028	0,00034	0,00004	0,00794	
660	0,9972	0,0028	0,00027	0,00004	0,00798	
720	0,9973	0,0027	0,00021	0,00003	0,00802	
780	0,9973	0,0027	0,00016	0,00003	0,00804	
840	0,9973	0,0027	0,00013	0,00002	0,00806	
900	0,9974	0,0026	0,00010	0,00002	0,00808	
960	0,9974	0,0026	0,00008	0,00001	0,00809	99,19
1020	0,9974	0,0026	0,00006	0,00001	0,00810	99,19
1080	0,9974	0,0026	0,00005	0,00001	0,00811	99,19
1140	0,9974	0,0026	0,00004	0,00001	0,00811	99,19
1200	0,9974	0,0026	0,00003	0,00000	0,00812	99,19

Tabela 4.8 - Cálculo do tempo de residência para reator do tipo monocuba

Fosfato: APG SO ₄ : 28 g/l τ (min.): 240						
Tempo, t (min.)	P ₂ O ₅ apatítico		DTR E	Não convertido		Taxa de solubilização %
	Conversão X	Inatacado 1 - X		(1-X).E.Δt intervalo	acumulado	
0	0,0000	1,0000				
1	0,2362	0,7638	0,00415	0,00317	0,00317	
2	0,3820	0,6180	0,00413	0,00255	0,00572	
3	0,4808	0,5192	0,00411	0,00214	0,00786	
4	0,5523	0,4477	0,00410	0,00183	0,00969	
5	0,6064	0,3936	0,00408	0,00161	0,01130	
10	0,7542	0,2458	0,00400	0,00491	0,01621	
15	0,8208	0,1792	0,00391	0,00351	0,01972	
20	0,8588	0,1412	0,00383	0,00271	0,02243	
25	0,8833	0,1167	0,00375	0,00219	0,02462	
30	0,9004	0,0996	0,00368	0,00183	0,02645	
40	0,9228	0,0772	0,00353	0,00272	0,02917	
50	0,9368	0,0632	0,00338	0,00214	0,03131	
60	0,9463	0,0537	0,00325	0,00174	0,03305	
70	0,9532	0,0468	0,00311	0,00146	0,03451	
80	0,9585	0,0415	0,00299	0,00124	0,03575	
90	0,9626	0,0374	0,00286	0,00107	0,03682	
100	0,9660	0,0340	0,00275	0,00093	0,03775	
120	0,9710	0,0290	0,00253	0,00146	0,03922	
140	0,9747	0,0253	0,00233	0,00118	0,04039	
160	0,9774	0,0226	0,00214	0,00097	0,04136	
180	0,9796	0,0204	0,00197	0,00080	0,04216	
200	0,9813	0,0187	0,00181	0,00068	0,04284	
240	0,9839	0,0161	0,00153	0,00099	0,04383	
280	0,9858	0,0142	0,00130	0,00074	0,04457	
320	0,9872	0,0128	0,00110	0,00056	0,04513	
360	0,9883	0,0117	0,00093	0,00044	0,04557	
400	0,9891	0,0109	0,00079	0,00034	0,04591	
440	0,9899	0,0101	0,00067	0,00027	0,04618	
480	0,9905	0,0095	0,00056	0,00022	0,04640	
520	0,9910	0,0090	0,00048	0,00017	0,04657	
560	0,9914	0,0086	0,00040	0,00014	0,04671	
600	0,9918	0,0082	0,00034	0,00011	0,04682	
660	0,9923	0,0077	0,00027	0,00012	0,04694	
720	0,9927	0,0073	0,00021	0,00009	0,04703	
780	0,9930	0,0070	0,00016	0,00007	0,04710	
840	0,9933	0,0067	0,00013	0,00005	0,04715	
900	0,9935	0,0065	0,00010	0,00004	0,04719	
960	0,9938	0,0062	0,00008	0,00003	0,04722	95,28
1020	0,9940	0,0060	0,00006	0,00002	0,04724	95,28
1080	0,9941	0,0059	0,00005	0,00002	0,04726	95,27
1140	0,9943	0,0057	0,00004	0,00001	0,04727	95,27
1200	0,9944	0,0056	0,00003	0,00001	0,04728	95,27

Tabela 4.9 - Cálculo do tempo de residência para reatores agitados em série (N)

		Fosfato: APG	SO ₄ : 28 g/l	τ_{total} (min.): 240	N= 2	
Tempo, t (min.)	P ₂ O ₅ apatítico		DTR E	Não convertido		Taxa de solubilização %
	Conversão X	Inatacado 1 - X		(1-X).E. Δ t intervalo	acumulado	
0	0,0000	1,0000				
1	0,2362	0,7638	0,00007	0,00005	0,00005	
2	0,3820	0,6180	0,00014	0,00008	0,00014	
3	0,4808	0,5192	0,00020	0,00011	0,00024	
4	0,5523	0,4477	0,00027	0,00012	0,00036	
5	0,6064	0,3936	0,00033	0,00013	0,00049	
10	0,7542	0,2458	0,00064	0,00079	0,00128	
15	0,8208	0,1792	0,00092	0,00082	0,00210	
20	0,8588	0,1412	0,00118	0,00083	0,00293	
25	0,8833	0,1167	0,00141	0,00082	0,00376	
30	0,9004	0,0996	0,00162	0,00081	0,00456	
40	0,9228	0,0772	0,00199	0,00154	0,00610	
50	0,9368	0,0632	0,00229	0,00145	0,00755	
60	0,9463	0,0537	0,00253	0,00136	0,00890	
70	0,9532	0,0468	0,00271	0,00127	0,01017	
80	0,9585	0,0415	0,00285	0,00118	0,01136	
90	0,9626	0,0374	0,00295	0,00110	0,01246	
100	0,9660	0,0340	0,00302	0,00103	0,01349	
120	0,9710	0,0290	0,00307	0,00178	0,01526	
140	0,9747	0,0253	0,00303	0,00153	0,01680	
160	0,9774	0,0226	0,00293	0,00132	0,01812	
180	0,9796	0,0204	0,00279	0,00114	0,01926	
200	0,9813	0,0187	0,00262	0,00098	0,02024	
240	0,9839	0,0161	0,00226	0,00145	0,02169	
280	0,9858	0,0142	0,00189	0,00107	0,02277	
320	0,9872	0,0128	0,00154	0,00079	0,02356	
360	0,9883	0,0117	0,00124	0,00058	0,02414	
400	0,9891	0,0109	0,00099	0,00043	0,02457	
440	0,9899	0,0101	0,00078	0,00032	0,02489	
480	0,9905	0,0095	0,00061	0,00023	0,02512	
520	0,9910	0,0090	0,00047	0,00017	0,02530	
560	0,9914	0,0086	0,00037	0,00013	0,02542	
600	0,9918	0,0082	0,00028	0,00009	0,02551	
660	0,9923	0,0077	0,00019	0,00009	0,02560	
720	0,9927	0,0073	0,00012	0,00005	0,02566	
780	0,9930	0,0070	0,00008	0,00003	0,02569	
840	0,9933	0,0067	0,00005	0,00002	0,02571	
900	0,9935	0,0065	0,00003	0,00001	0,02572	
960	0,9938	0,0062	0,00002	0,00001	0,02573	97,43
1020	0,9940	0,0060	0,00001	0,00001	0,02574	97,43
1080	0,9941	0,0059	0,00001	0,00000	0,02574	97,43
1140	0,9943	0,0057	0,00001	0,00000	0,02574	97,43
1200	0,9944	0,0056	0,00000	0,00000	0,02574	97,43

Este ganho de conversão deve-se exclusivamente à redução do descarregamento das frações de baixa idade, de polpa fosfórica contendo alto teor de fosfato inatacado, resultante da mudança do perfil de distribuição do tempo de residência (Tabela 4.10).

Essa diferença de conversão, da ordem de 2,2% é altamente expressiva, representando significativa redução do consumo específico de rocha fosfática e ácido sulfúrico e do custo de produção.

Comparando-se reatores de fluxo pistonado (V_p - *plug flow*) e reatores de mistura monocuba (V_m - agitados mecanicamente), ambos operados com ataque químico sob 19 g/l de SO_4 para obtenção de conversão da ordem de 99,3%, a relação de volumes reacionais é de $V_m/V_p = 280/60 = 4,7$. Essa condição pode ser minimizada, com o modelo de reatores agitados em série - cascata de reatores (Figura 4.30).

Para ataque químico sob 28 g/l de SO_4 , à medida que o número de estágios aumenta, a conversão de P_2O_5 da cascata de reatores de mistura aproxima-se da conversão do reator de fluxo pistonado.

Considerando 3 reatores de mistura em série ($V_{m1} = V_{m2} = V_{m3}$), a relação de volumes reacionais situa-se ao redor de $V_{mTOTAL}/V_p \sim 1,5$. Essa tendência sugere, para fins de minimização do volume reacional total, uma concepção de reatores em cascata (mínimo de dois estágios em série), com volumes crescentes, da alimentação para o descarregamento da polpa fosfórica ($V_1 < V_2 < V_3$).

Tabela 4.10 - Desempenho de arranjos de reatores - conversão de P_2O_5

τ (min.)	Número de reatores					
	SO_4 : 19 g/l		SO_4 : 28 g/l			
	Pistonado	N=1	Pistonado	N=1	N=2	N=3
	X_p	X_{m1}	X_p	X_{m1}	X_{m2}	X_{m3}
15	97,76	95,35	82,08	75,23	79,00	80,96
30	98,76	96,67	90,04	82,51	86,63	88,04
60	99,26	98,07	94,63	88,28	92,00	93,11
120	99,51	98,76	97,10	92,46	95,43	96,20
240	99,64	99,19	98,39	95,28	97,43	97,90
280	99,66	99,26	98,58	95,75	97,73	98,14
300	99,67	99,38	98,65	95,95	97,85	98,24

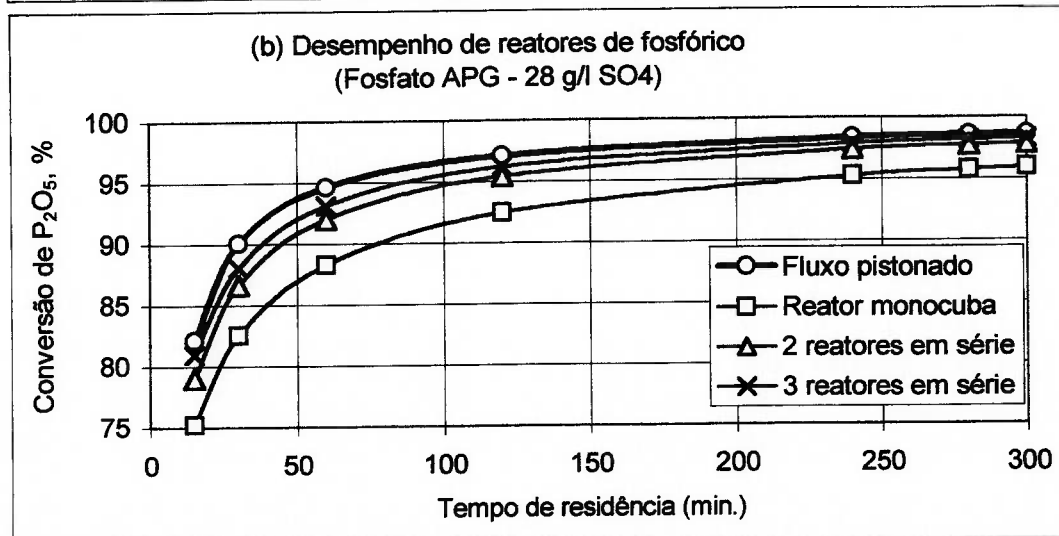
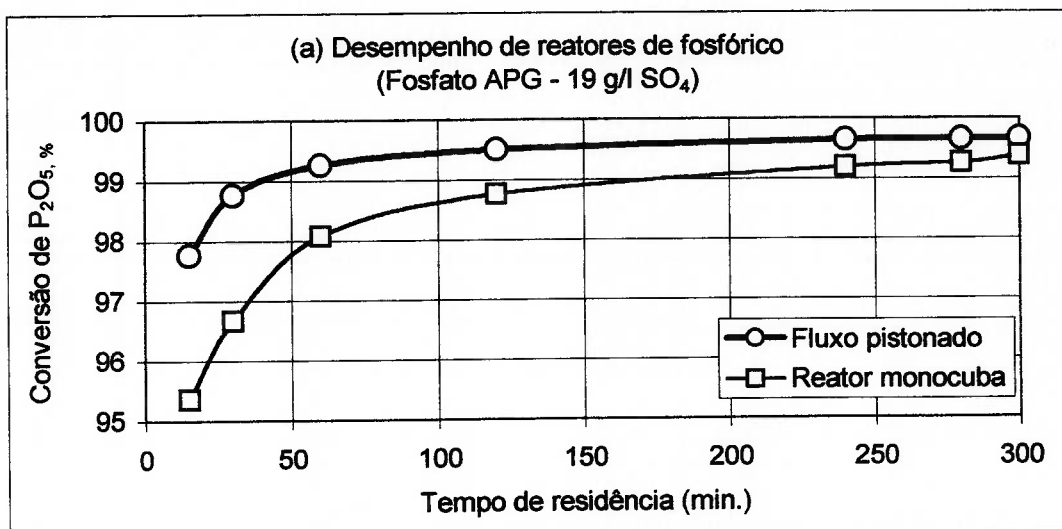


Figura 4.30 - Desempenho de arranjos de reatores para fosfórico

5 REATORES PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

5.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS E DESENVOLVIMENTO

No capítulo anterior, mostrou-se a estratégia do cálculo do tempo necessário para solubilização da apatita, em meio contendo uma mistura de ácidos fosfórico e sulfúrico. Concomitante à solubilização, ocorre a precipitação do sulfato de cálcio, cujos cristais apresentam filtrabilidade variável, em função de seu hábito e distribuição granulométrica. Para fins de separação do ácido fosfórico obtido, é desejável que o fosfogesso originado apresente características de alta filtrabilidade e lavabilidade, o que possibilita alta produtividade da unidade industrial e elevada recuperação do P_2O_5 solúvel.

Entretanto, a cinética de cristalização do fosfogesso sofre influência de uma gama enorme de fatores, que impedem, apenas com ensaios em escala de bancada, a obtenção de modelos confiáveis de taxas de crescimento dos cristais e de filtração, para o dimensionamento do filtro industrial.

As informações obtidas a partir dos ensaios cinéticos de solubilização de apatitas em bancada podem ser utilizadas de duas formas: (i) para descrever o mecanismo cinético e morfologia do ataque e (ii) determinação do tempo mínimo de residência do reator (TMR), a ser testado em escala piloto, a fim de se obter dados precisos sobre o comportamento da cristalização e desempenho da filtração do fosfogesso, visando aplicações industriais – avaliação de condições operacionais, ampliações de capacidade, mudança de rocha fosfática, projeto de novas unidades etc.

Os testes de fabricação de ácido fosfórico em escala piloto devem estar focados nas características do fosfogesso originado, pois são muitas as variáveis de processo que influem na sua filtrabilidade. Vale lembrar que “um bom cristal permite, em geral, uma boa produção de ácido fosfórico”.

5.1.1 Testes em Escalas Piloto e Industrial

A necessidade de se construir e operar uma unidade piloto deve-se, basicamente, a três fatores:

- (i) a falta de informações sobre o comportamento dos processos químicos envolvidos, em função da mudança de escala, impossibilita que as operações e equipamentos industriais possam ser dimensionados, a partir dos dados de laboratório somente, com razoável probabilidade de sucesso comercial;
- (ii) a necessidade de obtenção de amostras de produto final, para que suas propriedades e usos possam ser devidamente avaliados, técnica e comercialmente;
- (iii) a geração de sub-produtos, pois muitos processos industriais geram uma considerável quantidade de efluentes, cujo tratamento, deposição, lançamento ou reutilização precisam ser equacionados.

A unidade piloto proporciona o levantamento de dados e a obtenção de experiência, a fim de se realizar a difícil transição da pesquisa para a escala comercial. Pode ser utilizada, também, para geração de dados, visando o desenvolvimento de uma nova rota de processamento, para a produção de uma nova substância ou, ainda, para a realização de combinações dessas funções. O tamanho da unidade piloto não é o fator preponderante; o uso das instalações, para fins experimentais ou para a preparação de produtos, é o critério para que os equipamentos de um dado circuito sejam considerados como unidade piloto. Esta definição abrange desde as instalações em escala de bancada até os testes realizados em unidades industriais, sob a condição de viabilidade da transposição de escala (*scale-up*), ou seja, o dimensionamento confiável da unidade industrial a partir dos dados experimentais obtidos. Um conceito mais difundido é que a unidade piloto deve ser considerada uma versão em menor escala daquela que seria a unidade industrial, construída com materiais de engenharia e operada por breve período de tempo, para fins de obtenção de dados experimentais ou testar determinada quantidade de matérias-primas (Ludwig, 1977; Lowenstein, 1985; Wells, 1986).

Na área de ácido fosfórico, a unidade piloto desempenha papel de fundamental importância, sendo utilizada para (i) avaliar a qualidade de concentrados fosfáticos resultantes de operações de beneficiamento mineral de depósitos novos ou existentes, (ii) otimizações tecnológicas nas unidades industriais de ácido fosfórico, (iii) detectar potenciais de aplicação de novos materiais de construção e (iv) desenvolvimento de novos processos e produtos (PAA, 1979; Silva, 1999).

Para se testar um determinado processo de ácido fosfórico em escala piloto é necessário o atendimento de algumas exigências, tais como:

- operação contínua;
- condições operacionais iguais às verificadas no reator industrial (tempo de residência, temperatura de reação, teores de sulfato, P_2O_5 no ácido e sólidos);
- mesma intensidade de agitação mecânica da polpa fosfórica;
- mesmo ciclo de filtração, lavagens e espessura da torta de fosfogesso.

Uma programação típica de testes de avaliação de rochas fosfáticas em escala piloto, para fins de produção de ácido fosfórico, contempla as seguintes atividades:

- homogeneização, amostragem e caracterização química e granulométrica do concentrado fosfático;
- ensaios cinéticos de solubilização do concentrado fosfático (influência do nível de sulfato e tempo de residência do reator);
- elaboração de balanços de massa e energia; calibração de equipamentos da unidade piloto;
- corrida pré-operacional, usualmente de 3 dias de duração, para ajuste das condições operacionais e geração de sementes de fosfogesso;
- primeira corrida, de 5 dias de duração, variando nível de sulfato, teor de P_2O_5 do ácido fosfórico, aditivos etc; acompanhamento da cristalização do fosfogesso via área superficial específica (permeâmetro), granulometria e testes de filtração; avaliação de rendimentos e recuperações de P_2O_5 ; determinação dos índices de consumo específico de rocha fosfática e de ácido sulfúrico;
- caracterização química e física de produtos (ácido fosfórico, fosfogesso etc.) e análise das condições operacionais da primeira corrida;
- segunda corrida, de 5 dias de duração;
- caracterização de produtos (ácido fosfórico, fosfogesso etc.) e análise das condições operacionais da segunda corrida;
- elaboração do parecer técnico sobre o comportamento e potencialidades do concentrado fosfático testado.

Testes complementares podem ser necessários, a fim de se obter dados e conhecimentos mais acurados sobre as propriedades físicas das matérias-primas e produtos, como também outros dados de processo necessários ao dimensionamento e projeto industrial:

- testes de corrosão;
- testes de concentração de ácido fosfórico;
- testes de maturação, pós-precipitação e clarificação de ácido fosfórico;
- viscosidade do ácido fosfórico em função da concentração e temperatura;
- viscosidade da polpa fosfórica em função do teor de sólidos e temperatura;
- determinações de calores específicos, condutividade térmica etc.;
- pressão de vapor em função da concentração.

A partir dos dados e experiência adquiridos com os testes realizados em unidade piloto torna-se possível a geração das seguintes informações para o projeto industrial:

- (i) balanço de material e energia da reação, filtração, concentração e estocagens; rendimentos de processo;
- (ii) coeficientes de consumo específico para rocha fosfática e ácido sulfúrico; coeficiente de produção específica de fosfogesso;
- (iii) efeito de modificadores de hábito cristalino na produtividade;
- (iv) volume e configuração do sistema de reação;
- (v) tamanho do filtro de polpa fosfórica;
- (vi) concepção dos sistemas de concentração, transferência e estocagem de ácido fosfórico;
- (vii) concepção do sistema de transferência e deposição de fosfogesso.

O reator piloto utilizado é, em geral, do tipo multi-propósito, apresentando flexibilidade para simular os diversos processos de produção de ácido fosfórico. A unidade piloto é dotada de sistemas de alimentação e dosagem de rocha fosfática, ácido sulfúrico, ácido fosfórico de retorno, sistema de filtração de polpa fosfórica e facilidades para acondicionamento de ácidos e fosfogesso (Figura 5.1).

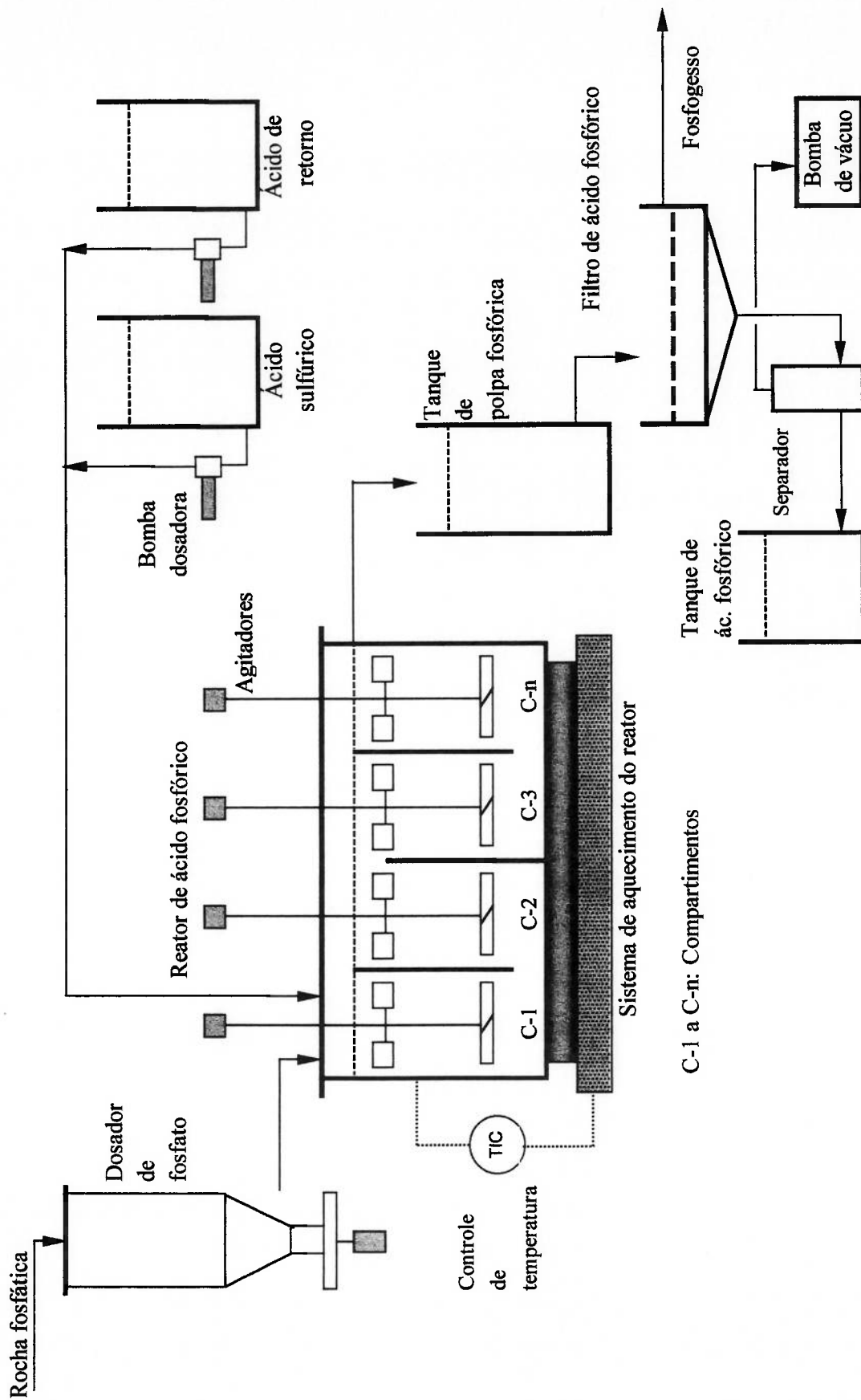


Figura 5.1 - Fluxograma conceitual de uma unidade piloto de ácido fosfórico

Testes de produção de ácido fosfórico em escala piloto, com os fosfatos ígneos do Brasil Central - Tapira (MG), Araxá (MG) e Catalão (GO) - e da Região Sul - Cajati (SP) e Anitápolis (SC) -, utilizando-se reatores dos tipos tanque único (monocuba) e multicompartimentado, mostraram uma grande diversidade de comportamentos, quanto aos aspectos de recuperação de fósforo (rendimento de P_2O_5) e produtividade, esta última medida pela taxa de filtração da polpa fosfórica (Tabelas 5.1 e 5.2).

Os testes no reator monocuba foram realizados com volumes específicos de reação variando de 1,25 a 1,70 m^3 /t/dia de P_2O_5 produzido, o que equivale a tempos de residência de 3,6 a 4,9 horas, para polpas com teor de sólidos de 35 % p/p.

As condições operacionais dos reatores – teor de SO_4 livre, teor de P_2O_5 na fase líquida e temperatura – foram mantidas nas faixas de 27 a 31 g/l, 381 a 400 g/l e 73 a 77 °C, respectivamente. As perdas de P_2O_5 na reação são devidas a duas formas de fósforo não solúvel em água: (i) rocha fosfática remanescente (P_2O_5 inatacado ou rocha não reagida) e (ii) fosfato cocristalizado, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, fase cristalina esta similar ao fosfogesso dihidrato - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

As perdas de P_2O_5 inatacado aumentam (i) com a elevação do teor de sulfato na fase líquida, (ii) com o aumento das frações grosseiras do fosfato (notadamente o retido na malha 100 Tyler) e (iii) com a sua reatividade. Os fosfatos de Araxá e Anitápolis, ambos com 16% de material retido em malha 100 Tyler, mostraram comportamento similar do ponto de vista de rendimento de P_2O_5 na reação: 97,2 a 97,6 %.

Para o fosfato de Catalão, a fração retida na malha 100 Tyler, totalizando cerca de 35% p/p (mais de duas vezes o valor observado para os fosfatos de Araxá e Anitápolis), afetou o rendimento de reação: 96,6%. Quanto ao fosfato de Tapira, mesmo apresentando um perfil granulométrico mais fino (7% retido na malha 100 Tyler), o rendimento de reação observado foi apenas de 95,7%, apesar de se conduzir o ataque com teores mais baixos de sulfato livre (26 - 27 g/l). Neste caso, o fosfato parece exibir uma alta tendência ao bloqueio da reação, pela elevação do sulfato livre.

A produtividade da unidade depende diretamente da taxa de filtração da polpa fosfórica. Quanto maior o tamanho dos cristais de fosfogesso e mais uniforme sua distribuição granulométrica, maior a taxa de filtração. A concepção do sistema de agitação influi significativamente sobre o desempenho da cristalização do fosfogesso, afetando, assim, a filtrabilidade da polpa fosfórica.

Tabela 5.1 - Testes de produção de ácido fosfórico em escala piloto com reatores do tipo tanque único

Parâmetros	Unidade	Concentrados apatíticos ígneos ^(b)				
		AC-2 Araxá (MG)	AC-2 Araxá (MG)	MC-2 Catalão (GO)	TC-1 Tapira (MG)	AN-1 Anitápolis (SC)
Origem do fosfato						
<i>Composição química</i>						
teor de P ₂ O ₅	%	39,1	39,1	38,0	36,9	36,1
teor de CaO	%	50,7	50,7	49,6	52,9	50,3
teor de Fe ₂ O ₃	%	2,2	2,2	2,5	2,2	1,4
teor de MgO	%	0,1	0,1	0,1	0,4	0,8
<i>Granulometria</i>	(ret. acum.)					
+100# (Tyler)	%	16,2	16,2	34,8	7,0	15,9
+200# (Tyler)	%	65,4	65,4	64,4	44,0	50,6
Reator		agitador central	<i>draft tube</i>	agitador central	agitador central	agitador central
volume efetivo	litros	11,2	8,0	11,2	34,9	34,9
volume específico	m ³ /t/dia de P ₂ O ₅	1,70	1,25	1,25	1,50	1,25
duração da corrida	horas	105	108	175	136	103
Condições operacionais						
nível de sulfato	g/l	29,8	30,2	30,2	26,5	27,3
teor de P ₂ O ₅ no ácido	g/l	381,5	386,3	395,1	392,5	386,7
teor de sólidos na polpa	%	35,1	34,7	35,6	34,0	35,1
temperatura do reator	°C	75,5	73,0	74,3	75,0	74,9
Taxa de filtração ^(a)	t P ₂ O ₅ /diam ²	3,9	3,3	3,8	3,8	4,0
Rendimentos						
reação	%	97,40	97,20	96,60	95,66	97,60
filtração	%	99,66	99,50	99,15	99,60	99,70
reação + filtração (R&F)	%	97,06	96,70	95,75	95,26	97,30
Consumos específicos						
concentrado apatítico	t/t P ₂ O ₅ prod.	2,635	2,645	2,748	2,845	2,847
ácido sulfúrico 100%	t/t P ₂ O ₅ prod.	2,292	2,301	2,391	2,475	2,477

(a) ciclo efetivo de filtração: 2,4 minutos ; no. de lavagens: 3

(b) testes realizados nos laboratórios da Paulo Abib Engenharia - PAA (1977-78)

Tabela 5.2 - Testes de produção de ácido fosfórico em escala piloto com reatores multicompartimentados

Parâmetros	Unidade	Concentrados apatíticos ígneos ^(b)				CJ-1 ^(c)
		AC-2 Araxá (MG)	AC-2 Araxá (MG)	AC-2 Araxá (MG)	MC-2 Catalão (GO)	
Origem do fosfato						
<i>Composição química</i>						
teor de P ₂ O ₅	%	39,1	39,1	39,1	38,0	35,8
teor de CaO	%	50,7	50,7	50,7	49,6	52,9
teor de Fe ₂ O ₃	%	2,2	2,2	2,2	2,5	0,3
teor de MgO	%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8
<i>Granulometria</i> (ret. acum.)						
+100# (Tyler)	%	16,2	16,2	16,2	34,8	30,0
+200# (Tyler)	%	65,4	65,4	65,4	64,4	68,1
Reator						
volume efetivo	litros	48,5	60,0	55,0	55,0	117,0
volume específico	m ³ /t/dia de P ₂ O ₅	2,00	2,00	2,00	2,00	2,80
duração da corrida	horas	92	92	98	96	102
Condições operacionais						
nível de sulfato	g/l	34,8	30,2	31,3	29,0	27,7
teor de P ₂ O ₅ no ácido	g/l	388,9	389,2	395,0	388,9	399,0
teor de sólidos na polpa	%	35,2	35,8	35,9	35,8	28,8
temperatura do reator	°C	75,0	72,7	71,9	72,3	80,0
Taxa de filtração ^(a)	t P ₂ O ₅ /dia/m ²	7,1	6,0	5,9	5,9	4,1
Rendimentos						
reação	%	98,15	97,70	98,20	97,30	98,00
filtração	%	99,68	99,73	99,82	99,30	99,82
reação + filtração (R&F)	%	97,83	97,43	98,02	96,60	97,82
Consumos específicos						
concentrado apatítico	t/t P ₂ O ₅ prod.	2,614	2,625	2,609	2,724	2,856
ácido sulfúrico 100%	t/t P ₂ O ₅ prod.	2,274	2,284	2,270	2,370	2,484

(*) ciclo efetivo de filtração: 2,4 minutos ; no. de lavagens: 3

(b) PAA, 1977-78;

(c) teste realizado na Fisons, 1972 (atual Norsk Hydro)

Para os reatores monocuba, dotados de sistema convencional de agitação da polpa fosfórica (agitador central com pás retas inclinadas), foram observadas taxas de filtração ao redor de 4 t P₂O₅/dia/m².

A agitação com o sistema *draft tube*, que consiste de um agitador de fluxo axial, enclausurado num defletor cilíndrico instalado no eixo vertical do reator, mostrou ser altamente sensível à viscosidade da polpa fosfórica. Assim, observou-se que a circulação no interior do reator diminuía expressivamente com o aumento dos teores, de sólidos da polpa fosfórica, de P₂O₅ e de impurezas no ácido, como alumínio e magnésio, ambos causadores de elevação da viscosidade. A deficiência de homogeneização da massa reacional no interior do reator de ácido fosfórico faz aparecer zonas de alta concentração de sulfato (local de adição de ácido sulfúrico) e alta concentração de P₂O₅ (local de adição de rocha fosfática), afetando a cristalização e reduzindo as taxas de filtração.

Os reatores multicompartimentados, testados em escala piloto com volumes específicos de reação de 2,00 e 2,80 m³/t/dia de P₂O₅ produzido (o que equivale a tempos de residência de 5,8 e 6,7 horas, respectivamente), proporcionaram a obtenção de melhores resultados, em relação aos reatores monocuba.

As condições operacionais dos reatores multicompartimentados – teores de SO₄ livre e de P₂O₅ na fase líquida e temperatura – foram mantidos nas faixas de 29 a 35 g/l, 388 a 400 g/l e 72 a 80 °C, respectivamente. Para os fosfatos de Araxá (rico em apatita granular) e de Cajati, foram observados rendimentos de reação ao redor de 98%. O fosfato de Catalão, em que pese sua granulometria mais grosseira, também apresentou elevado rendimento de reação (97,3%).

Do ponto de vista de produtividade, as taxas de filtração neste caso situaram-se na faixa de 6 – 7 t P₂O₅/dia/m², à exceção do fosfato de Cajati (~ 4 t P₂O₅/dia/m²), cuja cristalização é afetada pelo alto teor de magnésio do ácido, provavelmente. Os rendimentos de recuperação de fósforo solúvel em água, na filtração, situaram-se acima de 99,7%, à exceção do fosfato de Catalão (99,3%).

Constata-se, assim, que o desempenho dos reatores multicompartimentados é muito superior ao observado para os reatores do tipo monocuba, pois apresentam um potencial de produtividade da ordem de 50% a mais e ganhos de rendimento de reação e de filtração que podem chegar a mais de 1% absoluto.

Testes industriais corroboram essas tendências: o fosfato de Araxá apresentou, em reator multicompartimentado, recuperação de P_2O_5 na etapa de fabricação (reação e filtração), superior em mais de 1% absoluto à verificada para o reator monocuba. A produtividade, representada pela taxa de filtração, somente não foi maior devido a limitações no sistema de resfriamento do reator multicompartimentado (Tabela 5.3).

No entanto, o processamento de fosfato ígneo de Catalão, rico também em apatita granular e portanto algo similar ao fosfato de Araxá, numa fábrica com alta capacidade de resfriamento dos reatores, mostra ser possível a obtenção de elevados índices de desempenho, com rendimentos de fabricação superiores a 97,5% e taxas de filtração da ordem de $7 \text{ t } P_2O_5/\text{dia}/\text{m}^2$.

A partição das impurezas presentes na rocha fosfática alimentada no reator de ácido fosfórico depende essencialmente da sua composição mineralógica e do grau de intemperismo dos demais minerais presentes no concentrado, fatores estes determinantes da sua solubilidade no meio ácido (Tabela 5.4).

Na fabricação de ácido fosfórico, as impurezas contidas no fosfato de Araxá, rico em barita (inerte), ferro limonítico/goethítico, quartzo e vermiculita, solubilizam-se nas seguintes extensões: 77% para o ferro, 52% para o alumínio, 54% para o magnésio, 87% para a sílica e 46% para o flúor.

Para o fosfato de Catalão, rico em ferro magnetítico (solúvel), ferro limonítico/goethítico, quartzo e flogopita, a partição de impurezas se altera: 88% para o ferro, 13% para o alumínio, 95-100% para o magnésio, 15% para a sílica e 45% para o flúor. A alta solubilidade do magnésio, neste caso, deve-se, provavelmente, à presença de carbonatos magnesianos no fosfato.

Variações na composição mineralógica dos concentrados apatíticos são inevitáveis com o decorrer das atividades de exploração das minas de fosfato, criando uma gama enorme de possibilidades de combinações de impurezas minerais, que afetam das mais diversas maneiras a cristalização do fosfogesso e a viscosidade da polpa fosfórica.

Entretanto, os testes de ácido fosfórico em escala piloto, permitem captar essas variações: além de quantificar a extensão de suas influências, proporcionam parâmetros confiáveis para o dimensionamento de reatores industriais.

Tabela 5.3 - Testes industriais de produção de ácido fosfórico

Parâmetros	Unidade	Rocha fosfática ígnea			
		AAX-80	AAX-81	AAX-89	CTL-98
Origem do fosfato		Araxá (MG)	Araxá (MG)	Araxá (MG)	Catalão (GO)
<i>Composição química</i>					
P ₂ O ₅	%	36,83	37,27	35,43	37,18
CaO	%	50,03	51,08	47,04	50,08
Fe ₂ O ₃	%	2,35	2,39	3,25	2,09
Al ₂ O ₃	%	0,72	0,82	0,44	0,19
MgO	%	0,05	0,20	0,22	0,25
SiO ₂	%	0,52	1,26	0,63	1,95
F	%	2,18	2,21	2,49	2,52
<i>Relações</i>					
CaO/P ₂ O ₅	t/t	1,36	1,37	1,33	1,35
MgO/P ₂ O ₅	kg/t	1,36	5,37	6,21	6,72
Fe ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	kg/t	63,81	64,13	91,73	56,21
F/(SiO ₂ + 2.Al ₂ O ₃)	mol/mol	5,04	3,14	6,85	3,66
<i>Granulometria</i>					
	(ret. acum.)				
+100# (Tyler)	%	13,7	18,9	19,9	15,8
+200# (Tyler)	%	49,8	59,8	56,9	54,0
Reator		4 compartimentos	monocuba	monocuba	3 tanques
volume efetivo	m ³	580	500	500	1.100
volume específico	m ³ /t/dia P ₂ O ₅	2,42	1,70	1,21	2,62
tempo de residência	horas	6,2	5,4	3,8	6,9
duração da corrida	horas	96	240	144	6.718
Condições operacionais					
nível de sulfato	g/l	26,9	26,4	37,8	24,1
teor de P ₂ O ₅ no ácido	g/l	399,2	336,7	355,2	384,2
teor de sólidos na polpa	%	29,1	35,8	36,0	32,0
temperatura do reator	°C	76,7	80,0	80,0	76,0
Filtração					
taxa de filtração	t P ₂ O ₅ /dia/m ²	4,9	5,5	6,6	6,7
ciclo efetivo do filtro	min.	3,1	1,6	1,2	1,5
lavagens da torta	No.	3	2	2	2
Rendimentos					
reação	%	98,25	96,78	94,63	97,76
filtração	%	98,73	98,78	96,80	99,78
fabricação(R+F)	%	96,98	95,56	91,43	97,53
Consumos específicos					
concentrado apatítico	t/t P ₂ O ₅ prod.	2,800	2,808	3,087	2,758
ácido sulfúrico 100%	t/t P ₂ O ₅ prod.	2,436	2,443	2,686	2,399

Fonte: Silva, 1980; Dec, 1985; Silva, 1989; Copebrás, 1998.

Tabela 5.4 - Distribuição de componentes entre fosfogesso e ácido fosfórico

Componentes	Fosfato			Gesso			Ác. Fraco			Ác. Concentrado			Partição			
	%		kg	%		kg	%		kg	%		kg	%		Ác. Fraco	Ác. Conc.
	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	%
Fosfato AAX-80																
P ₂ O ₅	36,83	368,30	0,79	12,60	30,83	355,70	52,87	352,15	3	97	3	352,15	97	96		
CaO	50,03	500,30	31,07	497,65	0,23	2,65	0,18	1,20	99	1	99	1,20	1	0		
Fe ₂ O ₃	2,35	23,50	0,34	5,50	1,56	18,00	2,70	17,98	23	77	23	17,98	77	77		
Al ₂ O ₃	0,72	7,20	0,21	3,43	0,33	3,77	0,56	3,73	48	52	48	3,73	52	52		
MgO	0,05	0,50	0,01	0,23	0,02	0,27	0,04	0,27	46	54	46	0,27	54	53		
SiO ₂	0,52	5,20	0,04	0,58	0,39	4,51	0,07	0,47	11	87	11	0,47	87	9		
F	2,18	21,80	0,68	10,89	0,87	10,04	0,34	2,26	50	46	50	2,26	46	10		
Outros	7,32	73,20	66,86	1.070,82	65,77	758,81	43,24	288,01								
Total	100,00	1.000,00	100,00	1.601,69	100,00	1.153,76	100,00	666,06								
Fosfato CTL-98																
P ₂ O ₅	37,18	371,80	0,56	9,18	29,06	362,62	53,32	358,99	2	98	2	358,99	98	97		
CaO	50,08	500,80	30,09	497,18	0,29	3,62	0,36	2,42	99	1	99	2,42	1	0		
Fe ₂ O ₃	2,09	20,90	0,15	2,43	1,48	18,47	2,67	17,98	12	88	12	17,98	88	86		
Al ₂ O ₃	0,19	1,90	0,10	1,65	0,02	0,25	0,04	0,24	87	13	87	0,24	13	12		
MgO	0,25	2,50	0,00	0,00	0,20	2,50	0,37	2,48	0	100	0	2,48	100	99		
SiO ₂	1,95	19,50	0,98	16,12	0,24	2,99	0,05	0,34	83	15	83	0,34	15	2		
F	2,52	25,20	0,79	13,05	0,90	11,23	0,22	1,48	52	45	52	1,48	45	6		
Outros	5,74	57,40	67,34	1.112,70	67,81	846,14	42,98	289,36								
Total	100,00	1.000,00	100,00	1.652,31	100,00	1.247,82	100,00	673,28								

Fonte: Silva, 1980; Copebrás, 1998.

5.1.2 Cristalização do Sulfato de Cálcio

As isotermas de solubilidade do sulfato de cálcio dihidrato (DH) em ácido fosfórico mostram valores máximos para concentrações ao redor de 20% de P_2O_5 , independentemente da temperatura do sistema. A solubilidade é expressa como percentagem em peso de $CaSO_4$ anidro contido na solução de ácido fosfórico (Figura 5.2).

De modo geral, em reatores de ácido fosfórico operando com cristalização do sulfato de cálcio pela via dihidrato - temperaturas de 75-80 °C e concentração de P_2O_5 da polpa reacional na faixa de 27-30% - a solubilidade do sulfato de cálcio é de 1,4% (~60 kg DH/t P_2O_5), aproximadamente. Nestas condições operacionais, o ácido de retorno (ou de reciclo) proveniente da etapa de filtração apresenta concentração de P_2O_5 na faixa de 18 a 22% e temperatura de 55-65 °C. Neste caso, a solubilidade do sulfato de cálcio é da ordem 1,1% (~77 kg DH/t P_2O_5).

Assim, uma certa quantidade de dihidrato precipita-se durante o resfriamento do 1º filtrado, gerando sólidos em suspensão no ácido fosfórico produzido, o que exige industrialmente, cuidados no manuseio dessa corrente mássica, como operações de envelhecimento e dispositivos para decantação e remoção de sólidos.

A água de lavagem da torta de fosfogesso, em contra-corrente, à medida que se enriquece com P_2O_5 , aumenta a dissolução e satura-se com o $CaSO_4$ dihidrato, numa faixa de concentração que proporciona máxima solubilidade. Como o P_2O_5 reciclado representa cerca de 1,5 a 2,0 vezes o volume de P_2O_5 produzido, a parcela de sulfato de cálcio dissolvido que retorna ao reator representa mais de 2 vezes a quantidade expedida com o ácido fosfórico produzido.

O alto teor e a grande quantidade de sulfato de cálcio dissolvido no ácido de retorno conferem, a esta corrente mássica, uma característica de intensa formação de incrustações durante as operações de mistura com ácido sulfúrico, exigindo cuidados no projeto dos misturadores industriais, como também na concepção de alimentação destes ácidos no reator de ácido fosfórico. Nas misturas de ácidos de retorno e sulfúrico, a elevação extrema do teor de sulfato e o desenvolvimento de temperaturas muito elevadas causam forte precipitação das formas anidras de sulfato de cálcio.

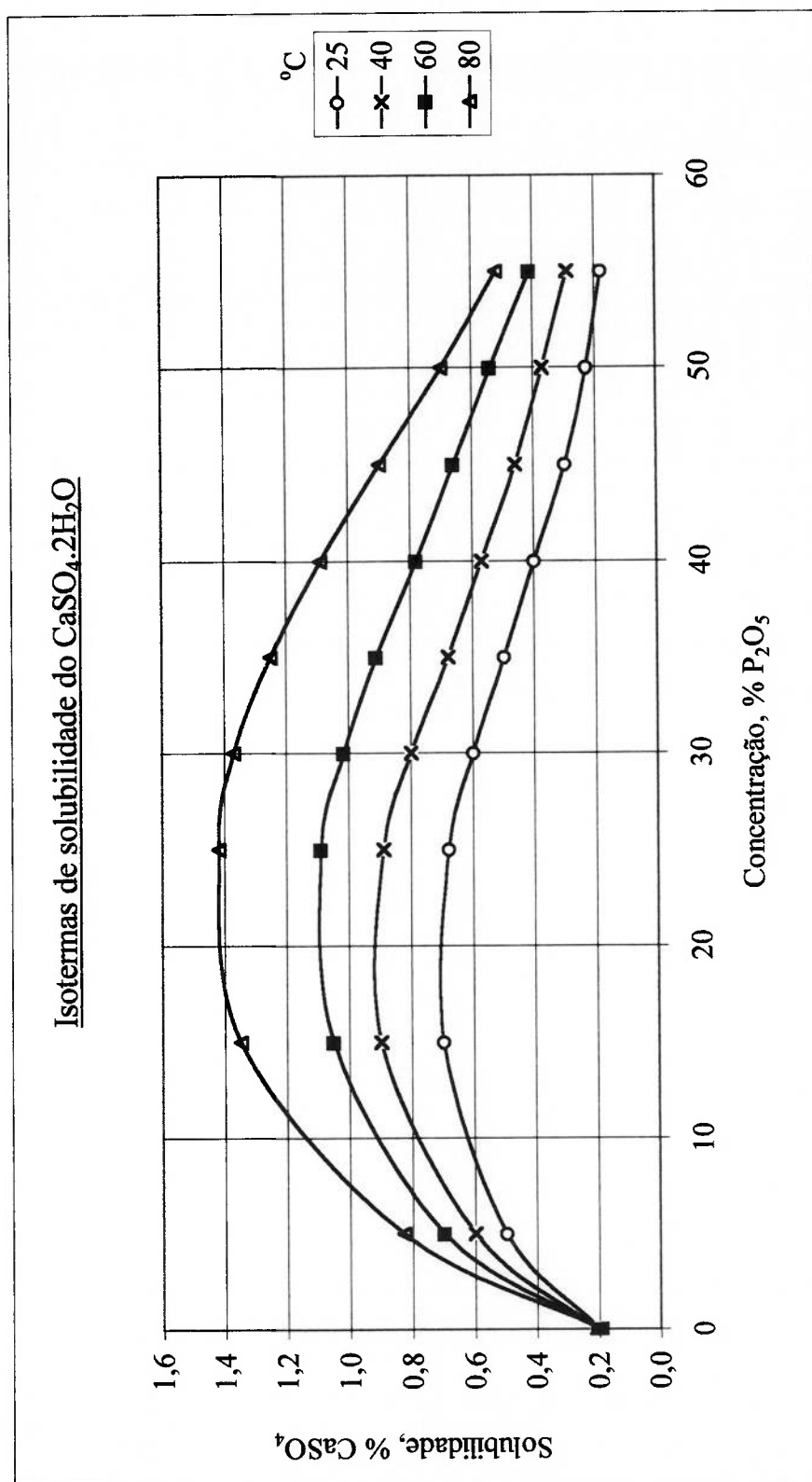


Figura 5.2 - Isotermas de solubilidade do sulfato de cálcio dihidrato em ácido fosfórico
(Slack, 1968; Becker, 1983)

Nos ácidos a 30% de P_2O_5 e 75 °C, a solubilidade do sulfato de cálcio dihidrato é da ordem de 1,27%. Esta solubilidade também pode ser expressa como:

$$K_s = [CaO]\% \cdot [SO_4]\% = 0,48 \quad (5.1)$$

onde,

K_s , produto de solubilidade do dihidrato;

$[CaO]$, concentração do cálcio total no ácido fosfórico, em % p/p;

$[SO_4]$, concentração do sulfato total no ácido fosfórico, em % p/p.

Dados industriais corroboram o valor da constante do produto de solubilidade, conforme mostrado na Tabela 5.5 (Dorr Oliver, 1968, Silva, 1980a).

A partir do produto de solubilidade K_s , pode-se construir diagramas CaO-SO₄, que permitem visualizar os caminhos da precipitação do CaSO₄ dihidrato no reator de ácido fosfórico, quando são efetuadas as alimentações de rocha fosfática e ácido sulfúrico. As curvas de solubilidade do dihidrato – saturação ($K_s = 0,48$) e supersaturação ($K_{ss} = 1,30$) – e a linha de precipitação de CaSO₄ ($CaO = 56/96 \cdot SO_4$) compõem os referenciais que balizam o caminho seguido pela precipitação (Figura 5.3).

Uma solução, em equilíbrio com uma fase sólida, está saturada com respeito a este sólido. Todavia, é possível elevar a concentração deste soluto acima do valor da saturação e, nessas condições, a solução se diz supersaturada (Mullin, 1972).

A supersaturação pode ser gerada por três métodos: (i) resfriamento de soluções saturadas, (ii) evaporação de parte do solvente e (iii) adição de um terceiro componente, como um novo solvente no qual a solubilidade do soluto é menor (*salting*) ou criação de um novo soluto de menor solubilidade pela via química, neste caso denominado de precipitação (McCabe, 1967).

O estado de supersaturação é essencial para que ocorra a cristalização. Na região insaturada (abaixo da curva de saturação) a cristalização não ocorre; pelo contrário, verifica-se a dissolução do CaSO₄ dihidrato. Na região metaestável (acima da curva de saturação e abaixo da curva de supersaturação), a cristalização espontânea é improvável, a menos que cristais estejam presentes.

Tabela 5.5 - Solubilidade do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em ácido fosfórico

Parâmetros	Origem	Ácido fosfórico de fosfato ígneo			
		Araxá	Catalão		
Unidade	FAAX-80	FCTL-A	FCTL-B	FCTL-C	
Densidade	kg/m ³	1.321	1.323	1.322	1.322
Temperatura	°C	30	26	26	26
P ₂ O ₅	%	30,31	29,02	29,06	29,33
sólidos (fosfogeno)	%	0,41	0,61	0,54	0,45
CaO Total	%	0,23	0,25	0,29	0,24
SO ₄ Total	%	2,07	1,89	1,82	1,78
CaO - sólidos	%	0,13	0,20	0,18	0,15
SO ₄ - sólidos	%	0,23	0,34	0,30	0,25
CaO - solúvel	%	0,10	0,05	0,11	0,09
SO ₄ - solúvel	%	1,84	1,55	1,52	1,53
K _S = [CaO].[SO ₄]	(a 76 °C)	0,48	0,47	0,53	0,43

Fonte: Silva, 1980; Copebrás, 1999.

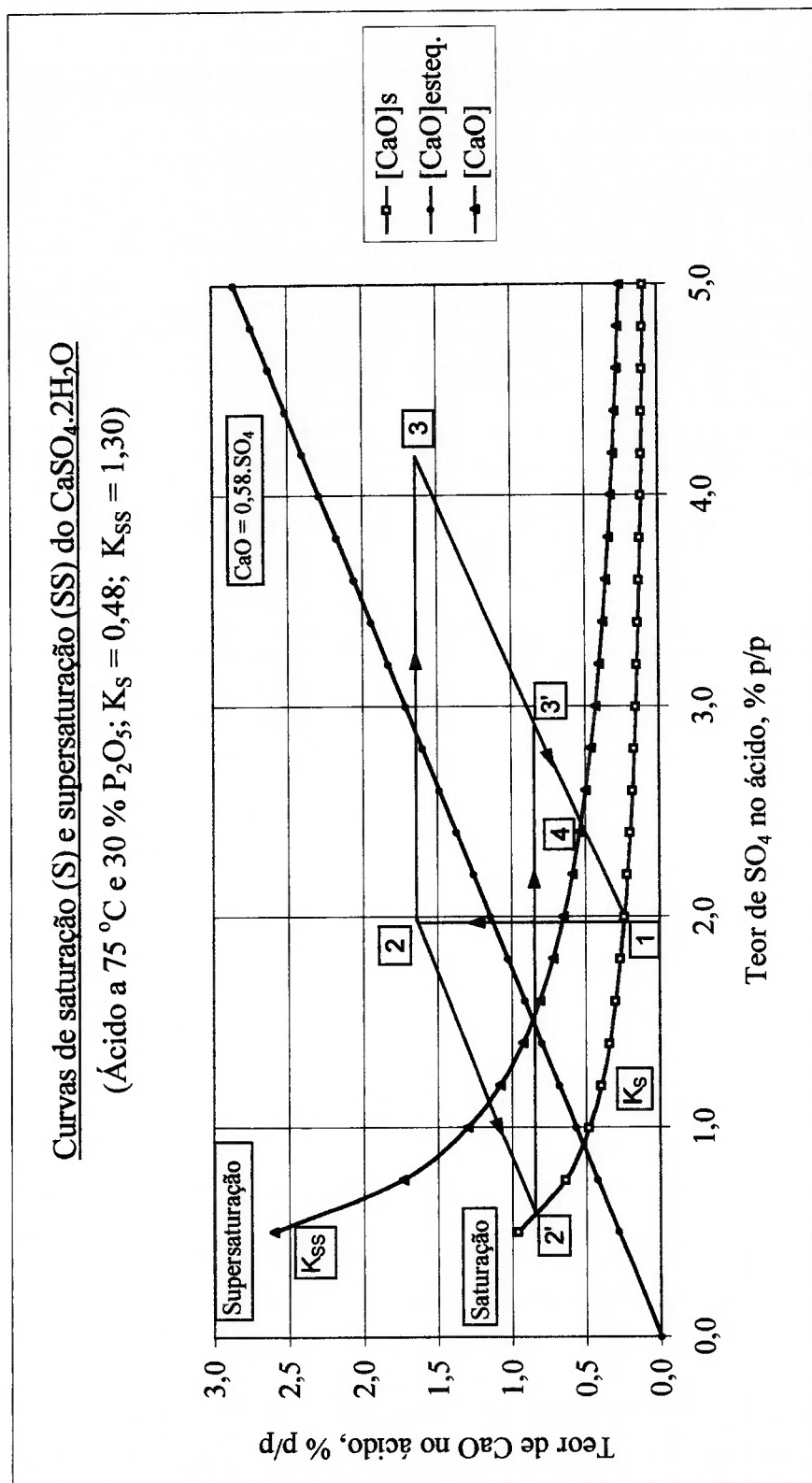


Figura 5.3 - Diagrama de solubilidade do sulfato de cálcio dihidrato em ácido fosfórico

(1) - (2): adição de rocha; (2) - (2'): precipitação de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (2') - (3'): adição de ác. sulfúrico;
 (2) - (3): adição de ác. sulfúrico; (3') - (4) ou (3) - (4): precipitação de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 (Slack, 1968; Becker, 1983)

Na região metaestável predomina o crescimento dos cristais presentes. Na região lábil ou instável (acima da curva de supersaturação), de modo geral, ocorre a cristalização espontânea, resultando tanto na formação de novos cristais como no crescimento dos existentes (Mullin, 1972; Nývlt, 1971). Por estes aspectos, deve-se buscar condições operacionais que possibilitem a precipitação na região compreendida entre as curvas de saturação e supersaturação, para a obtenção de cristais com perfil granulométrico de baixa dispersão e, portanto, de alta filtrabilidade.

Considere-se um reator de ácido fosfórico, multicompartimentado, operando ao ritmo de 360 t/dia de P_2O_5 produzido, contendo polpa fosfórica a 75 °C e fase líquida (ácido fosfórico) com 30% de P_2O_5 e 2% de SO_4 , circulada à razão de 1.500 m³/h. Considere-se também que as alimentações de fosfato e ácido sulfúrico sejam efetuadas no mesmo compartimento. A adição de 44 t/h de rocha fosfática [ponto 1, Fig.5.3] implica, após sua solubilização, em elevar o teor de CaO na fase líquida para 1,58% [ponto 2, Fig.5.3]. Ao mesmo tempo, a adição de 40 t/h de ácido sulfúrico eleva o teor de SO_4 para 4,19% [ponto 3, Fig. 5.3]. A partir desse ponto, a precipitação do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ segue paralelamente à linha estequiométrica $CaO = 0,58 \cdot SO_4$, passa pela curva de supersaturação [ponto 4, com 2,46% de SO_4 , Fig. 5.3] e retorna às concentrações iniciais de CaO e SO_4 [ponto 1]. No caso de alimentações separadas de rocha fosfática e ácido sulfúrico, cada qual em seu respectivo compartimento, a precipitação do sulfato de cálcio dihidrato ocorre segundo um percurso diferente. A adição de rocha fosfática [ponto 1, Fig. 5.3] eleva a concentração de cálcio [ponto 2, Fig. 5.3]; em seguida, precipita-se parte do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ formado [ponto 2']. A adição de ácido sulfúrico eleva a concentração de SO_4 [ponto 3'] e a precipitação de mais uma parcela de sulfato de cálcio faz o sistema retornar às condições iniciais [ponto 1]. Esta forma de alimentação dos reagentes, em separado, possibilita a criação de um gradiente de sulfato entre os compartimentos do reator: (i) baixo teor de sulfato no compartimento onde a rocha fosfática é alimentada e (ii) alto teor de sulfato no compartimento de alimentação de ácido sulfúrico. Quanto menor a circulação de polpa fosfórica entre estes compartimentos, maior o gradiente de sulfato, ΔSO_4 . Este recurso, também conhecido como "moagem química", permite o processamento de fosfatos de granulometria grosseira, procedendo-se o ataque em ambiente reacional com baixo teor de sulfato, minimizando as perdas de P_2O_5 inatacado.

A força motriz para a formação dos cristais é a supersaturação, que, dentre várias maneiras, pode ser definida (i) pelo gradiente de concentrações, $\Delta C = C - C_s$, onde C é a concentração da solução supersaturada e C_s é a concentração de saturação de equilíbrio, numa dada temperatura ou (ii) pela razão de supersaturação, $S = C/C_s$. A supersaturação, num dado sistema, é promotora, basicamente, de dois efeitos: (a) nucleação e (b) crescimento dos cristais (Mullin, 1972).

A nucleação é o processo que resulta no aparecimento de estruturas cristalinas microscópicas (0,1 a 1 μm), em estado de equilíbrio com a solução supersaturada. Os núcleos podem apresentar diferentes formas e dimensões. São instáveis e tanto podem se dissolver como crescer. O comportamento dessas novas estruturas cristalinas depende de suas dimensões: o tamanho crítico r_c . Partículas menores que r_c tendem a se dissolver e partículas maiores que r_c continuam a crescer. De modo geral, predomina o processo de crescimento, como resultado da adesão de novos íons ou da coesão de núcleos. A taxa de nucleação, B° , em sistemas contendo cristais, é dada por:

$$B^\circ = B_n \cdot \exp[-(1/kT) \cdot (16\pi\gamma^3\nu/3kT \cdot \log^2 S) \cdot b] \quad (5.2)$$

onde,

B° , taxa de nucleação, núcleos/s.cm³ (ou núcleos/h.litro);

B_n , fator de frequência para nucleação heterogênea, núcleos/s.cm³;

k , constante de Boltzmann ($1,3804 \cdot 10^{-23}$ joule/kelvin);

T , temperatura em graus kelvin;

γ , tensão interfacial sólido-líquido, joules/cm²;

ν , volume molecular da espécie em cristalização, cm³/gmol;

S , razão de supersaturação, C/C_s ;

b , fator de correção (<1).

A Eq.(5.2) permite visualizar a dependência da taxa de nucleação, B° , com a razão de supersaturação, S ; indica também a existência de uma supersaturação crítica, $S_{\text{crit.}}$, a partir da qual a taxa de nucleação se torna extremamente elevada, deteriorando o perfil granulométrico dos cristais (Randolph, 1971; Rocha, 1991)

Embora seja a supersaturação a principal variável, a nucleação é também estimulada pela introdução de energia mecânica no sistema, como a ação de agitadores e bombas (McCabe, 1967). Estes equipamentos produzem essencialmente vazão, mas também introduzem algum cisalhamento na polpa fosfórica. A intensidade de mistura, que um agitador proporciona a um dado sistema, está relacionada com a potência específica, ε (Garside, 1991; Genck, 1994). Para um reator operando com alto teor de sólidos, a taxa de nucleação, B^0 , que é influenciada pela intensidade de mistura, relaciona-se com a potência específica através da seguinte equação:

$$B^0 = K_n \cdot \varepsilon^r \cdot (S_w)^j \quad (5.3)$$

onde,

B^0 , taxa de nucleação, núcleos/s.cm³ (ou núcleos/h.litro);

K_n , constante específica para o sistema;

ε , potência específica, P/V (kW/m³ ou kW/litro);

S_w , teor de sólidos da polpa fosfórica;

r, j , expoentes (> 1) que dependem das condições da cristalização.

Para minimizar a taxa de nucleação, provocada por contato entre cristais e a superfície dos equipamentos, deve-se reduzir a potência específica bem como o teor de sólidos em suspensão. A taxa de nucleação na zona de reação pode ser minimizada, devendo-se para isso, aumentar o grau de mistura e dispersão dos reagentes alimentados. Pode-se assim depreender que, nos sistemas, onde ocorrem precipitações resultantes de reações químicas, existem pontos ótimos para o teor de sólidos e de intensidade de mistura da suspensão.

O crescimento dos cristais resulta da deposição de íons ou moléculas sobre a superfície dos cristais, promovendo o aumento de suas dimensões. O mecanismo do crescimento dos cristais pode ser subdividido em duas etapas sucessivas: (i) difusão, dos íons ou moléculas do soluto através de um filme líquido laminar, de espessura $\delta = 20$ a $150 \mu\text{m}$ (dependendo do grau de agitação e viscosidade do meio) e (ii) reação de superfície, de primeira ordem, onde as moléculas ou íons passam através de uma camada de líquido adsorvido e são incorporados às faces dos cristais (Randolph, 1971; Mullin, 1972).

Estes dois estágios do processo de crescimento dos cristais, difusão e reação, ocorrem sob a influência do gradiente de concentração do soluto como força motriz e podem ser representados pelas seguintes equações:

$$dm/dt = (D/\delta)A(C-C_i) = k_d A(C-C_i) \quad (\text{difusão}) \quad (5.4)$$

e

$$dm/dt = k_r A(C_i-C_s) \quad (\text{reação}) \quad (5.5)$$

onde,

dm/dt , taxa de deposição de massa;

A , área interfacial dos cristais;

D , coeficiente de difusão do soluto;

δ , espessura do filme líquido laminar;

C , concentração do soluto na condição de supersaturação;

C_i , concentração do soluto na interface camada líquida adsorvida-solução;

C_s , concentração de saturação de equilíbrio, na superfície do cristal;

$(C-C_i)$, força motriz para difusão;

(C_i-C_s) , força motriz para reação;

k_d , coeficiente de transferência de massa por difusão;

k_r , constante de reação;

As Eqs. (5.4) e (5.5) não são fáceis de aplicar, porque envolvem o conhecimento da concentração interfacial C_i . Torna-se mais conveniente utilizar-se a força motriz global $(C-C_s)$, que é mensurável. Assim, a equação geral para o crescimento torna-se:

$$dm/dt = K_G A(C-C_s) \quad (5.6)$$

e

$$1/K_G = 1/k_d + 1/k_r \quad (5.7)$$

onde,

K_G , coeficiente global de crescimento cristalino.

No processo de cristalização, a resistência global, $1/K_G$, é resultado da adição de duas resistências: $1/k_d$ e $1/k_r$. Para os casos em que a reação de superfície é muito rápida - $K_G \cong k_d$ -, o processo de crescimento dos cristais é controlado pela etapa de difusão, e variáveis como viscosidade da fase líquida, temperatura do sistema e intensidade de agitação (espessura do filme laminar estacionário) passam a influenciar significativamente. Similarmente, quando a difusão se processa com grande velocidade ($K_G \cong k_r$), o crescimento dos cristais passa a ser controlado pela reação de superfície. É importante notar ainda que, independentemente da magnitude relativa entre k_d e k_r , ambos os coeficientes sempre contribuirão para a definição de K_G . De uma outra forma, isto significa que, a difusão e a reação de superfície sempre participarão do processo de crescimento dos cristais (Mullin, 1972; Calmanovici, 1994).

Quanto maior a circulação de polpa fosfórica pelos compartimentos de adição de rocha fosfática e ácido sulfúrico, menor a força motriz ($C-C_s$), devido ao efeito de diluição (Tabela 5.6). À medida que a taxa de circulação de polpa fosfórica sobe de 10 para 48:1, a força motriz, gerada pela reação química de ataque do fosfato e dada pela diferença de concentração de sulfato nas condições de solução supersaturada e saturada de equilíbrio - $[SO_4] - [SO_4]_s$ -, cai de 2,19% para 0,46%.

Observando a Fig. 5.3, pode-se notar que no ponto [4] do percurso de precipitação do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, o teor de sulfato da fase líquida corresponde a 2,46%, aproximadamente. Isto mostra uma diferença de concentração $\Delta C = C - C_s = 2,46\% - 2,00\% = 0,46\%$. Assim, para taxas de circulação de polpa fosfórica da ordem de 48:1, a força motriz ($C - C_s$) fica situada, praticamente, na região metaestável, onde o crescimento dos cristais é favorável e a nucleação é desfavorável. À medida que a taxa de circulação de polpa diminui, a força motriz ($C - C_s$) aumenta e extrapola a região compreendida entre as curvas de saturação e de supersaturação, favorecendo neste caso, além do crescimento dos cristais, o aumento das taxas de nucleação.

Do ponto de vista da cristalização, é desejável que as adições de rocha fosfática e ácido sulfúrico sejam efetuadas em regiões de altas taxas de circulação no reator, a fim de se obter fosfogesso com perfil granulométrico pouco disperso. É também desejável, subdividir a alimentação de ácido sulfúrico, o que contribui para reduzir a força motriz ($C - C_s$). Isto possibilita a busca de condições operacionais que maximizem o crescimento dos cristais, e minimizem as taxas de nucleação (Becker, 1983.)

Tabela 5.6 - Precipitação do sulfato de cálcio no reator de ácido fosfórico

Parâmetros	Unidade	Caso				
		A	B	C	D	E
Circulação de de polpa fosfórica	m ³ /h	1.500	3.000	4.500	6.000	7.500
	t/h	2.274	4.548	6.822	9.096	11.370
Produção de polpa fosfórica	m ³ /h	156	156	156	156	156
Taxa de circulação	m ³ /m ³	10	19	29	38	48
Densidades						
. polpa fosfórica	kg/m ³	1.516	1.516	1.516	1.516	1.516
. ácido fosfórico	kg/m ⁴	1.320	1.320	1.320	1.320	1.320
. fosfogesso	kg/m ⁵	2.320	2.320	2.320	2.320	2.320
Teor de sólidos						
. em volume	% v/v	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6
. em peso	% p/p	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Circulação de fosfogesso	t/h	682	1.364	2.047	2.729	3.411
Circulação de ácido fosfórico	t/h	1.592	3.184	4.776	6.367	7.959
Teores na ácido fosfórico						
. [P ₂ O ₅]	%	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
. [SO ₄] _S (saturado)	%	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
. [CaO] (supersaturado)	%	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
. [CaO] _S (saturado)	%	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Adições						
. rocha fosfática (50 % CaO)	t/h	44	44	44	44	44
. CaO da rocha fosfática	t/h	22	22	22	22	22
. ácido sulfúrico (98%)	t/h	40	40	40	40	40
. SO ₄ do ácido sulfúrico	t/h	38	38	38	38	38
Percurso da precipitação						
(1) teor inicial de CaO na fase líquida	%	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
. adição de rocha fosfática						
(2) teor de CaO na supersaturação	%	1,58	0,92	0,69	0,58	0,51
. adição de ácido sulfúrico						
(3) teor de SO ₄ na supersaturação	%	4,19	3,12	2,76	2,57	2,46
(1) teor final de SO ₄ na fase líquida	%	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Força motriz de precipitação (C-C _S)						
{[CaO] - [CaO] _S }	%	1,34	0,68	0,45	0,34	0,27
{[SO ₄] - [SO ₄] _S }	%	2,19	1,12	0,76	0,57	0,46
Supersaturação, S = C/C _S						
S _{SO4}		2,10	1,56	1,38	1,28	1,23

No processo de cristalização, a distribuição de tamanhos dos cristais depende das cinéticas de nucleação e de crescimento, que por sua vez são influenciadas pelas condições operacionais, composição das matérias-primas, geometria do sistema, dentre outras variáveis.

A caracterização de um conjunto de partículas pode ser efetuada através de distribuições, simples ou acumuladas, de massa ou número de partículas em função de intervalos de tamanho. Seja $n(L)$ a distribuição da população de partículas em função do tamanho L (0 até ∞). Esta função representa o número de partículas de um determinado tamanho, por unidade de volume de fase líquida da suspensão. A função $n(L)$ é denominada de densidade populacional das partículas no sistema. Assim, por definição, o número de partículas no intervalo de tamanho L até $L+dL$, num volume de fase líquida V da suspensão, é dado por:

$$dN = Vn(L)dL \quad (5.8)$$

Então, a concentração total de partículas, N_T , pode ser calculada como:

$$N_T = \int_0^{\infty} n(L)dL \quad (5.9)$$

onde,

N_T , concentração total, número de cristais/litro de fase líquida da suspensão;

$n = dN/dL$, densidade populacional, número de cristais/mm.litro de fase líquida;

L , dimensão característica do cristal, mm.

A massa de cada cristal presente na suspensão está relacionada com o cubo de sua dimensão característica, L :

$$m_p = \rho k_v L^3 \quad (5.10)$$

onde,

m_p , massa do cristal;

k_v , fator de forma dos cristais;

ρ , massa específica do cristal.

O fator de forma relaciona o volume do cristal com o cubo da dimensão característica e independe do tamanho das partículas, quando são geometricamente similares. A massa de cristais, por unidade de volume de fase líquida da suspensão, no intervalo de tamanho L até $L+dL$, é dada por:

$$dM = \rho k_v L^3 n(L) dL \quad (5.11)$$

A concentração total de sólidos, ou relação massa/volume de fase líquida da suspensão, M_T , pode ser obtida por integração:

$$M_T = \rho k_v \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL \quad (5.12)$$

A dinâmica dos sistemas de cristalização pode ser caracterizada através do balanço populacional, que envolve a quantificação do número de cristais e as taxas de nucleação e crescimento; é representado por:

$$\textit{entrada} + \textit{geração} = \textit{acumulação} + \textit{saída} \quad (5.13)$$

Nos sistemas contínuos, operando em regime permanente, a parcela de acumulação não existe. O número de cristais que entra numa determinada faixa de tamanho é o mesmo número que sai. Assim, para um intervalo de tamanho de cristais entre L_1 e L_2 , num volume V de fase líquida da suspensão, com densidades populacionais n_1 e n_2 , e taxas de crescimento G_1 e G_2 , em relação aos tamanhos L_1 e L_2 , respectivamente, tem-se, num intervalo de tempo Δt , que:

$$Q_E n_E \Delta L \Delta t + V n_1 G_1 \Delta t = Q_n \Delta L \Delta t + V n_2 G_2 \Delta t \quad (5.14)$$

onde,

Q_E e Q_n , vazões volumétricas de fase líquida na entrada e saída, respectivamente;
 n_E , densidade populacional média na faixa L_1 até L_2 , em relação à entrada;

Eliminando Δt e rearranjando a Eq. (5.14), tem-se:

$$V(G_2 n_2 - G_1 n_1) = (Q_E n_E - Qn)\Delta L \quad (5.15)$$

Para sistemas operando sem cristais na alimentação ($n_E = 0$), a Eq. (5.15) torna-se:

$$\frac{V}{Q} \cdot \frac{(G_2 n_2 - G_1 n_1)}{\Delta L} + n = 0 \quad (5.16)$$

Como $V/Q = \tau$ (tempo de residência), tem-se, no limite de $\Delta L \rightarrow 0$, que,

$$\frac{dn}{n} + \frac{dL}{G\tau} = 0 \quad (5.17)$$

Integrando a Eq. (5.17), chega-se a,

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^L \frac{dL}{G\tau} \quad (5.18)$$

ou,

$$n = n^0 \exp(-L/G\tau) \quad (5.19)$$

A Eq. (5.19) representa a distribuição esperada de tamanhos de cristais produzidos, segundo as seguintes premissas de processo: (i) regime permanente, onde a entrada é igual a saída, (ii) alimentação do sistema sem cristais e (iii) cristais suficientemente numerosos para que a distribuição sobre todo o volume do sistema possa ser considerada contínua. Um gráfico de $\ln(n)$ vs L resulta numa reta cuja inclinação é igual a $-1/G\tau$ e intercepto n^0 , com o eixo das ordenadas. Como o tempo de residência (τ) do cristalizador é uma variável conhecida, a taxa de crescimento dos cristais (G), pode então ser calculada (Randolph, 1971; Larson, 1973; Larson, 1978; Mullin, 1972; Bennett, 1988; Ring, 1988; Gill, 1989; Witkamp, 1989; Garside; 1991).

O parâmetro pré-exponencial, n° , representa a densidade populacional dos núcleos cristalinos e está relacionado com a cinética de nucleação. A taxa de nucleação, B° , pode ser representada por:

$$B^\circ = dN^\circ/dt \quad (5.20)$$

Para $L \rightarrow 0$,

$$dN^\circ/dt = (dL/dt).(dN^\circ/dL) = Gn^\circ \quad (5.21)$$

Assim, a taxa de nucleação também pode ser calculada como,

$$B^\circ = n^\circ G \quad (5.22)$$

O desempenho da cristalização de processos de ácido fosfórico pode ser avaliado através do perfil granulométrico dos cristais de fosfogesso. Concentrados fosfáticos de Araxá, ricos em fluorapatita granular, testados em escala piloto e em escala industrial, mostraram comportamentos distintos frente aos processos de solubilização em reatores multicompartimentado e monocuba.

Num reator piloto de 3 compartimentos, operando com tempo de retenção de 6,3 horas, polpa fosfórica com 36% de sólidos em peso e nível de sulfato na fase líquida de 31 g/l (~2,3%) observou-se uma taxa de crescimento dos cristais de dihidrato (G) ao redor de 4,3 $\mu\text{m}/\text{h}$, taxa de nucleação (B°) de $3,8 \cdot 10^8$ núcleos/l.h e tamanho médio dos cristais (L_a) da ordem de 99 μm (Tabela 5.7 e Figura 5.4).

Analogamente, num reator monocuba industrial, operando com tempo de residência de 3,8 horas, polpa fosfórica com 36% de sólidos em peso e nível de sulfato na fase líquida de 38 g/l (~2,9%) observou-se também uma taxa de crescimento dos cristais de dihidrato (G) de 4,3 $\mu\text{m}/\text{h}$. Todavia, a taxa de nucleação (B°) subiu para $4,8 \cdot 10^9$ núcleos/l.h, quase 13 vezes maior que a verificada para o reator multicompartimentado. Sob estas condições de processamento, o tamanho médio dos cristais (L_a) diminuiu para 60 μm (Tabela 5.8 e Figura 5.5).

Avaliações de desempenho da cristalização de fosfogesso a partir de fosfato de origem sedimentar (Flórida), em unidade industrial de ácido fosfórico dotada de sistema reacional do tipo multitanques, operando com volume específico de reação (V_{ER}) igual a

Tabela 5.7 - Cálculo de taxas de nucleação e de crescimento de cristais de fosfogesso

Parâmetros	Unidade	Ácido fosfórico	Cristal DH	Polpa fosfórica	Processo de ácido fosfórico
Densidade	g/cm ³	1,33	2,32	1,57	Gesso do fosfato de Araxá: AC-2
Teor de sólidos	% p/p			36	Teste em escala piloto
Relação sólido/líquido, M _T	g/l			748	Reator: 3 compartimentos
Tempo de residência, t	h			6,3	m ³ /t/dia de P ₂ O ₅ : 2,00
Fator de forma, k _v			0,53		SO ₄ , g/l: 31,3
Granulometria					
Malha Tyler (i)	μm	retido simples %	Tamanho médio L _i mm	Intervalo ΔL mm	Densidade populacional n _i cristais/mm.l
60	248	0,00			
100	147	11,59	0,198	0,101	9,1E+07 18,3
150	104	16,31	0,126	0,043	1,2E+09 20,9
200	74	18,59	0,089	0,030	5,3E+09 22,4
270	53	10,70	0,064	0,021	1,2E+10 23,2
325	43	11,10	0,048	0,010	6,1E+10 24,8
400	38	10,57	0,041	0,005	1,9E+11 26,0
- 400		21,14		0,038	
Total		100,00			
Intercepto					
Intercepto		ln(n°)			25,189
Inclinação		-1/G.t			-36,912
Taxa de crescimento, G					
Taxa de crescimento, G	mm/h				0,00429
Taxa de nucleação, B ₀					
Taxa de nucleação, B ₀	núcleos/l.h	G.n°			3,7E+08
Tamanho médio, L _a					
Tamanho médio, L _a	mm	3,67.G.t			0,099

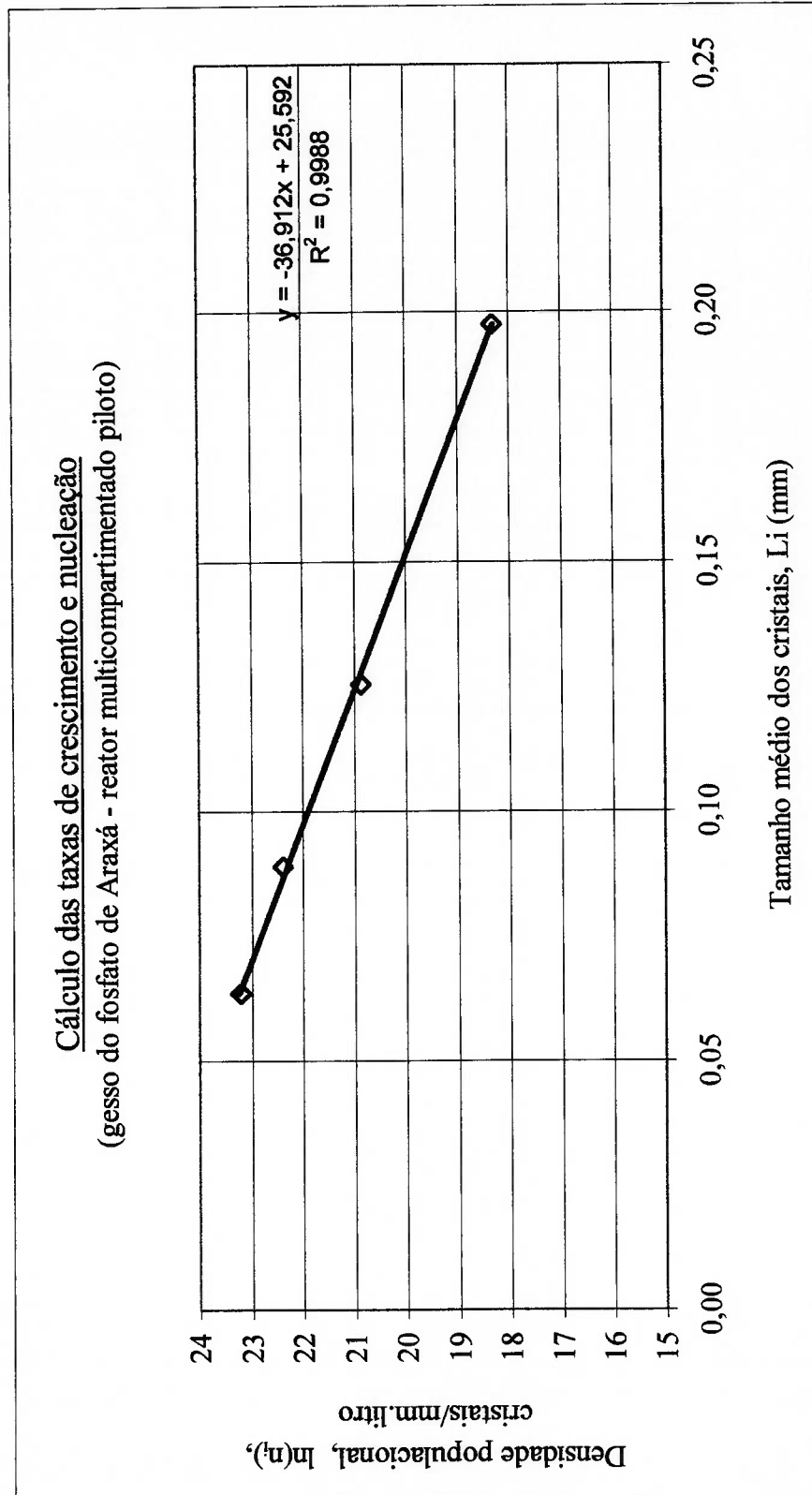


Figura 5.4 - Densidade populacional em função do tamanho médio dos cristais de gesso originados do fosfato de Araxá. Teste em escala piloto com reator de 3 compartimentos. (PAA, 1979)

Tabela 5.8 - Cálculo de taxas de nucleação e de crescimento de cristais de fosfogesso

Parâmetros	Unidade	Ácido fosfórico	Cristal DH	Polpa fosfórica	Processo de ácido fosfórico
Densidade	g/cm ³	1,32	2,32	1,56	Gesso do fosfato de Araxá: AAX-89
Teor de sólidos	% p/p			36	Teste em escala industrial
Relação sólido/líquido, M _T	g/l			740	Reator: monocuba
Tempo de residência, t	h			3,8	m ³ /dia de P ₂ O ₅ : 1,21
Fator de forma, k _v			0,53		SO ₄ , g/l: 37,8
		Granulometria retido simples	Tamanho médio	Intervalo	Densidade populacional
Malha Tyler (i)	µm	%	L _i mm	ΔL mm	n _i cristais/mm.l
60	248	0,00			
100	147	1,00	0,198	0,101	7,8E+06
150	104	10,00	0,126	0,043	7,2E+08
200	74	12,80	0,089	0,030	3,7E+09
270	53	13,50	0,064	0,021	1,5E+10
325	43	7,70	0,048	0,010	4,2E+10
400	38	4,30	0,041	0,005	7,9E+10
	27	11,40	0,033	0,011	1,8E+11
	19	9,30	0,023	0,008	5,8E+11
	-19	30,00		0,038	
Total		100,00			
Intercepto		ln(n ^o)			27,731
Inclinação		-1/G.t			-60,732
Taxa de crescimento, G	mm/h				0,00433
Taxa de nucleação, B ₀	núcleos/l.h	G.n ^o			4,8E+09
Tamanho médio, L _a	mm	3,67.G.t			0,060

Cálculo das taxas de crescimento e nucleação
(gesso do fosfato de Araxá - reator monocuba industrial)

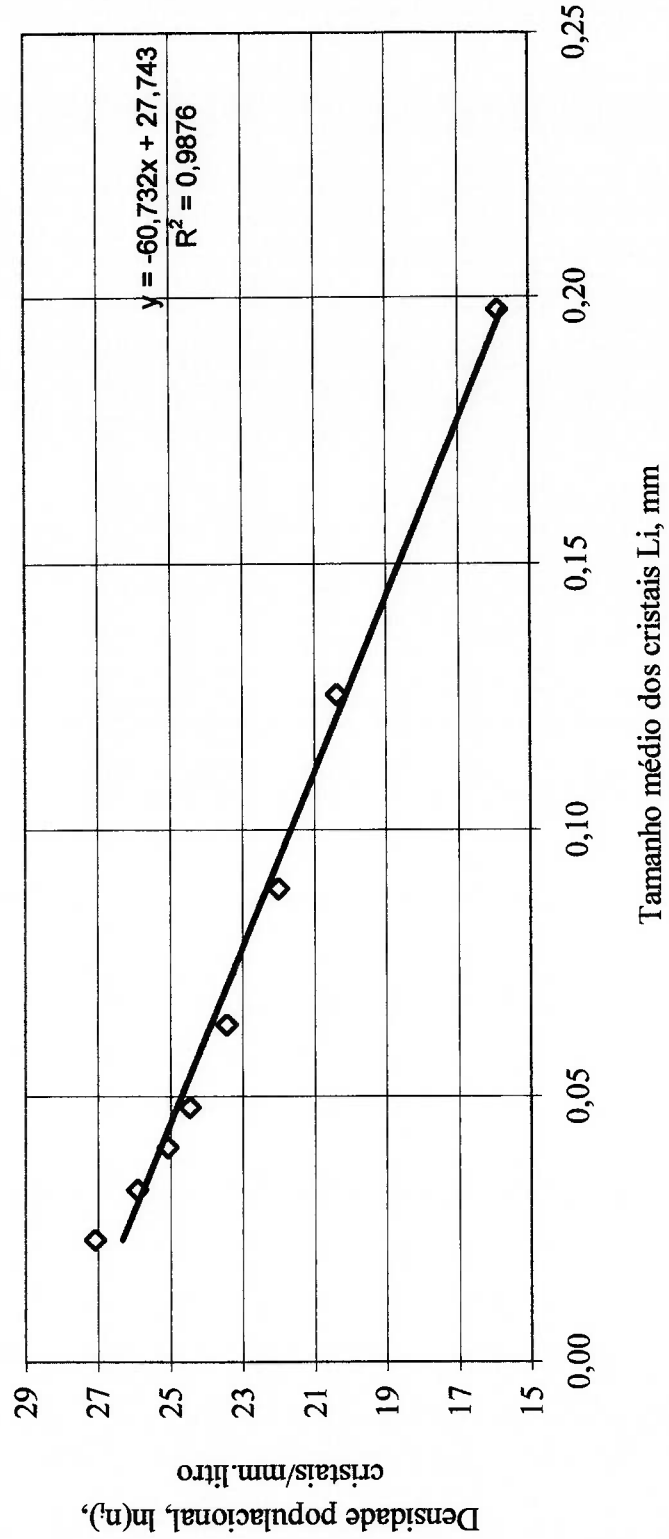


Figura 5.5 - Densidade populacional em função do tamanho médio dos cristais de gesso originados do fosfato de Araxá. Teste em escala industrial com reator monocuba. (Silva, 1989).

1,33 m³/t/dia de P₂O₅, tempo médio de residência de 3,7 horas, polpa fosfórica de 37% de sólidos em peso e nível de sulfato de 2,7%, mostraram taxa de crescimento do dihidrato de 4,57 µm/h, taxa de nucleação da ordem de 1,5.10⁹ e tamanho médio dos cristais ao redor de 62 µm (Monaldi, 1982).

Estes dados evidenciam a alta sensibilidade da taxa de nucleação com a variação do nível de sulfato; mostram também, que o tamanho médio dos cristais é afetado principalmente pelo tempo de residência, pois a taxa de crescimento pode ser ajustada pelo nível de sulfato da polpa fosfórica.

A morfologia dos cristais de fosfogesso é resultado de diversos fatores, como (i) supersaturação, (ii) impurezas minerais e (iii) concentração de P₂O₅ da polpa fosfórica. Os hábitos cristalinos do dihidrato, geralmente encontrados na prática industrial de fabricação de ácido fosfórico, são: acicular (relação comprimento/largura, C/L ~5 a 15, C = 80 - 500 µm), tabular (C/L ~1,5 a 3, C = 40 - 200 µm) e agregados (φ 50 a 100 µm).

Quanto menor a supersaturação, mais os cristais de dihidrato crescerão ao longo do eixo *c*, originando fosfogesso de formato acicular (alta relação C/L). Para elevadas supersaturações, os sítios de crescimento tornam-se numerosos em cada cristal, o que estimula a sua agregação (Gilbert, 1966; Robinson, 1982).

As principais impurezas minerais que afetam a cristalização do dihidrato, alterando as taxas de crescimento de suas faces, incluem o flúor (F), o alumínio (Al₂O₃), a sílica (SiO₂), o ferro (Fe₂O₃), o estrôncio (SrO) e as terras raras (TR). Pode-se visualizar, através da Figura 5.6, a complexidade da cristalização em função dos teores de alumínio e flúor no meio reacional, gerando as mais diversas formas de cristais de CaSO₄.2H₂O: aciculares, tabulares e agregados. O aumento dos teores de alumínio e flúor na polpa fosfórica reduz a taxa de crescimento ao longo do eixo *c* e estimula os cristais a se agregarem. A sílica apresenta efeito contrário, pois sendo o complexo SiF₆⁻² mais estável que AlF₆⁻² e com baixa tendência a se cocrystalizar, devolve ao dihidrato a característica de cristalizar na forma acicular. O íon Fe⁺³ apresenta efeito indutor positivo de crescimento, pois a elevação de sua concentração na polpa fosfórica promove o aumento do tamanho médio dos cristais de dihidrato. O íon Mg⁺² afeta de modo negativo o crescimento dos cristais, provavelmente pela elevação da viscosidade do meio reacional (Sarig, 1982; Budz, 1985; Rocha, 1991; Hasson, 1990; Jun, 1997).

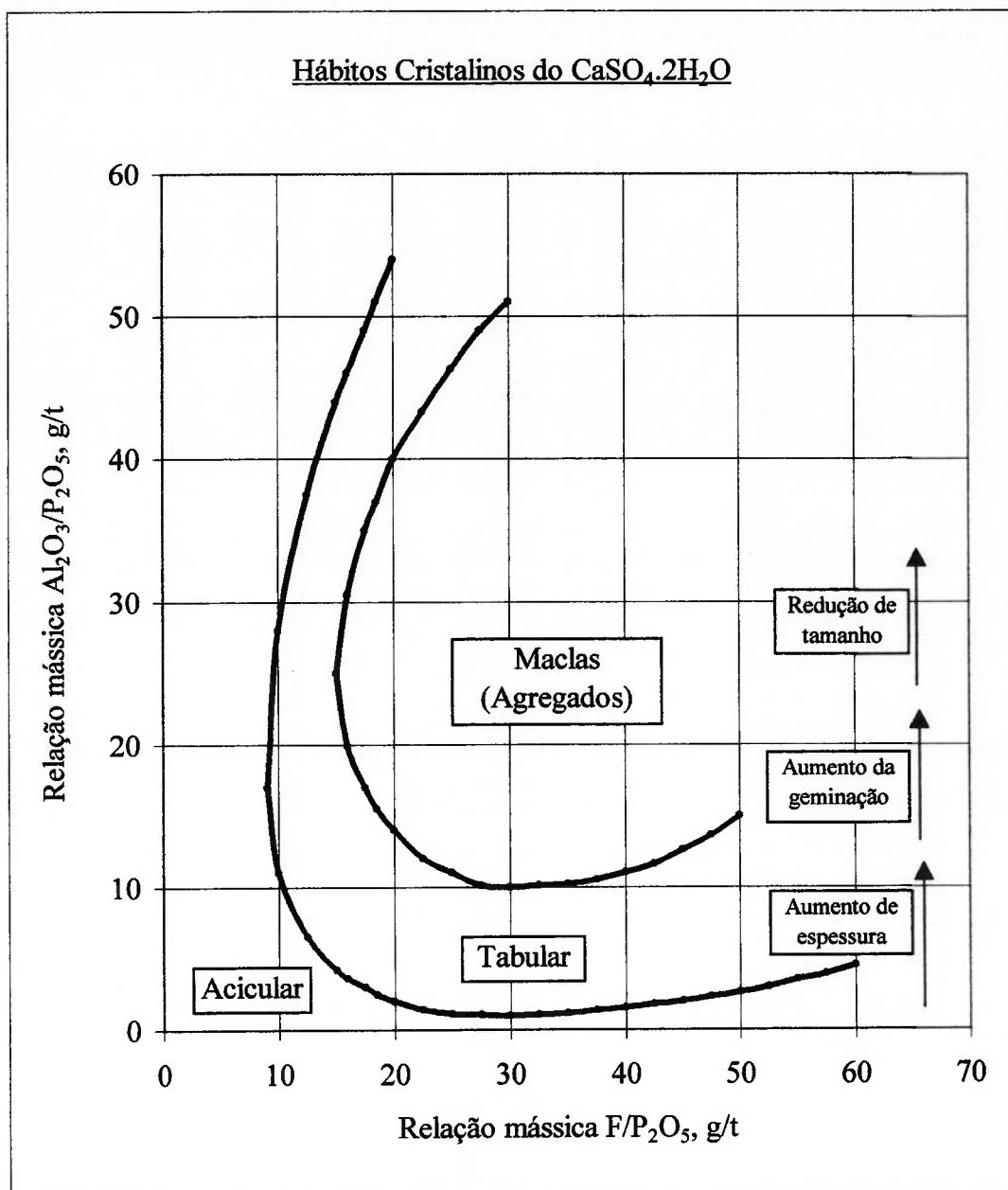


Figura 5.6 - Influência do flúor e alumínio do ácido fosfórico no hábito cristalino do sulfato de cálcio dihidrato (Robinson, 1982)

Com relação ao meio reacional, quanto maior o teor de P_2O_5 , menor a espessura dos cristais de dihidrato e vice-versa. Para fins de filtração, quanto mais estreita for a distribuição granulométrica dos cristais maior será a permeabilidade da torta de fosfogesso. Cristais tabulares, de pequena espessura, geram tortas de fosfogesso de difícil drenagem, reduzindo a eficiência de filtração e a recuperação do P_2O_5 solúvel em água. Os agregados cristalinos são aqueles que apresentam as melhores condições de filtração, tanto pelo lado da produtividade quanto pelo lado da eficiência de recuperação de P_2O_5 solúvel.

Para concentrados fosfáticos deficientes em sílica e alumínio, adições de silicatos podem melhorar a filtrabilidade da polpa fosfórica:

- caulim: $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$;
- pirofilita: $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$;
- montmorillonita: $(Al, Mg)_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10}.12H_2O$.

5.1.3 Agitação Mecânica de Polpa Fosfórica

Um agitador mecânico opera de forma análoga a uma bomba hidráulica. Na sua essência, a agitação de um sistema consiste da introdução de energia mecânica para se obter a movimentação do fluido - bombeamento -, superando as resistências hidráulicas ao escoamento no interior do recipiente - atrito/cisalhamento (Brow, 1950; Uhl, 1966; Oldshue, 1983).

Os principais objetivos da agitação mecânica de líquidos são os seguintes:

- i. suspensão de partículas sólidas;
- ii. dispersão de gases na fase líquida;
- iii. emulsionar líquidos imiscíveis;
- iv. misturar líquidos miscíveis;
- v. promover circulação de líquido.

Na fabricação de ácido fosfórico, a agitação mecânica da polpa de fosfogesso tem por objetivo manter a homogeneidade da suspensão, e efetuar a pronta dispersão e incorporação das matérias-primas - ácido sulfúrico e fosfato - no meio reacional.

Considere-se o impelidor de fluxo axial, mostrado na figura 5.7, promovendo o bombeamento de um fluido, com vazão Q , velocidades U_1 de aproximação e U_4 de deslocamento, com pressões p_1 e p_4 na entrada e saída, respectivamente.

Aplicando o princípio da quantidade de movimento-impulso ao elemento de fluido deslocado (dm) e negligenciando o atrito e vórtice (Shames, 1973, Gilles, 1976), tem-se:

$$\textit{quantidade de movimento inicial} + \textit{impulso} = \textit{quantidade de movimento final} \quad (5.23)$$

Assim,

$$dmU_1 + Fdt = dmU_4 \quad (5.24)$$

onde F é o empuxo do impelidor, igual a força exercida sobre o fluido.

Mas,

$$dm = \rho Qdt \quad (5.25)$$

Substituindo e resolvendo, chega-se que o empuxo F do impelidor é igual a:

$$F = dm(U_4 - U_1) = \frac{\gamma Q}{g} (U_4 - U_1) \quad (5.26)$$

onde,

γ = massa específica do fluido, kgf/m^3

g = constante gravitacional, $9,81 \text{ m/s}^2$

Q = vazão de fluido, m^3/s

U_4, U_1 = velocidade do fluido, m/s

F = empuxo, kgf

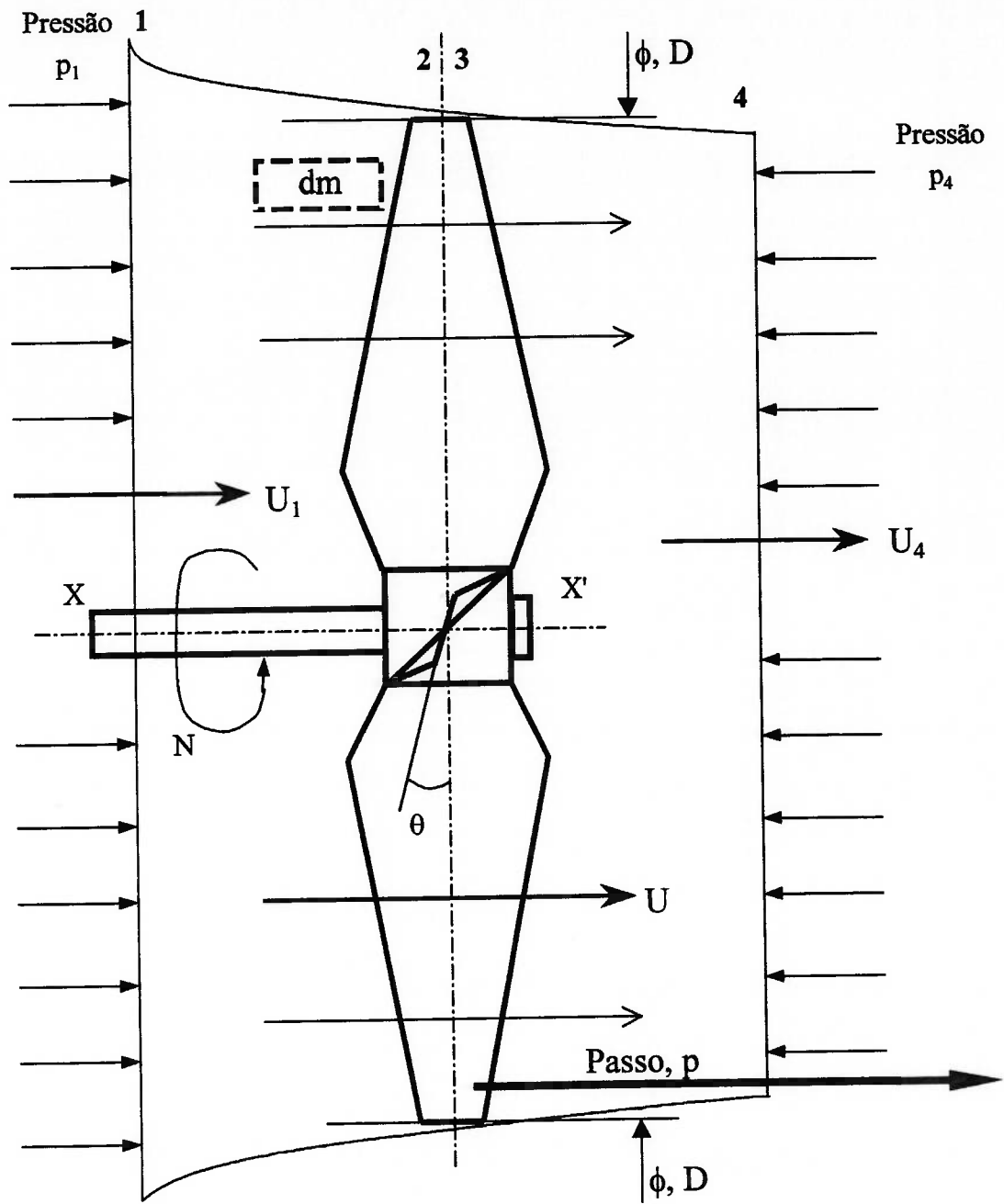


Figura 5.7 - Impelidor axial - perfil de velocidades e bombeamento
(Beer, 1980; Oldshue, 1983)

A potência do impelidor transmitida ao fluido é dada por:

$$P = \text{força} \cdot \text{velocidade} = F \cdot U \quad (5.27)$$

Então,

$$P = \frac{\gamma Q}{g} (U_4 - U_1)U, \text{ [kgf.m/s]} \quad (5.28)$$

ou também,

$$P = \frac{\gamma Q}{75g} (U_4 - U_1)U, \text{ [CV]} \quad (5.29)$$

onde U é a velocidade do fluido através do impelidor.

Aplicando-se o teorema de Bernoulli entre 1 e 4 e também entre 2 e 3, tem-se,

$$\frac{U_1^2}{2g} + \frac{p_1}{\gamma} + Z_1 + H_p = \frac{U_4^2}{2g} + \frac{p_4}{\gamma} + Z_4 \quad (5.30)$$

e,

$$\frac{U_2^2}{2g} + \frac{p_2}{\gamma} + Z_2 + H_p = \frac{U_3^2}{2g} + \frac{p_3}{\gamma} + Z_3 \quad (5.31)$$

onde H_p é a energia recebida pelo fluido.

Mas,

$$Z_1 = Z_2 = Z_3 = Z_4,$$

$$p_1 \cong p_4 \cong p$$

$$U_2 \cong U_3 \cong U$$

Substituindo e resolvendo as Eqs.(5.30) e (5.31), chega-se a:

$$p_3 - p_2 = \frac{\gamma}{g} \left(\frac{U_4^2 - U_1^2}{2} \right) \quad (5.32)$$

O balanço de forças agindo sobre o fluido na região do impelidor passa então a:

$$p_2 A + F = p_3 A \quad (5.33)$$

onde A é a área do círculo que o impelidor está inscrito. Pelas Eqs. (5.26), (5.32) e (5.33) chega-se a,

$$F/A = (p_3 - p_2) = \frac{\gamma}{g} (U_4 - U_1)U \quad (5.34)$$

Igualando-se (5.32) e (5.34) tem-se que,

$$U = \frac{U_4 + U_1}{2} \quad (5.35)$$

indicando que a velocidade U do fluido através do impelidor é a média das velocidades anterior e posterior ao mesmo. A vazão criada pela ação do impelidor é função da velocidade U , sendo calculada como,

$$Q = U.A, \text{ [m}^3\text{/s]} \quad (5.36)$$

Pode-se observar, pelas equações (5.30) e (5.31), que a energia H_p recebida pelo fluido é dada por,

$$H_p = \frac{U_4^2 - U_1^2}{2g} \quad (5.37)$$

Combinando as equações (5.28) e (5.35) tem-se que a potência transmitida ao fluido pelo impelidor é igual a:

$$P = \frac{\gamma Q}{g} (U_4 - U_1) \left(\frac{U_4 + U_1}{2} \right) = \gamma Q \left(\frac{U_4^2 - U_1^2}{2g} \right) = \gamma Q H_p, \text{ [kgf m/s]} \quad (5.38)$$

ou na forma mais conhecida,

$$P = \frac{\gamma Q H}{75}, \text{ [CV]} \quad (5.39)$$

onde H é igual a H_p .

Pela equação (5.39) é possível visualizar que, a potência entregue ao fluido pelo impelidor é utilizada para promover bombeamento (Q) e vencer as resistências (H) à movimentação do fluido (atrito/cisalhamento).

Para um impelidor de fluxo essencialmente axial, a pá é uma parte do perfil de um helicóide. Ao completar uma volta, a borda da pá perfaz um percurso equivalente a πD e o fluido avança uma distância p, denominada passo (Taylor, 1943; Bran, 1984; Souza, 1991). A ponta da pá é inclinada em relação ao eixo X-X' do impelidor, apresentando um ângulo θ , denominado de ângulo de passo. O diâmetro (D) e o passo (p) estão relacionados entre si por:

$$\text{tg}\theta = \frac{p}{\pi D} \quad (5.40)$$

No helicóide, o ângulo θ aumenta à medida que se aproxima da raiz da pá, a fim de se manter o passo constante. A velocidade de avanço U_A do helicóide é dada por:

$$U_A = p.N, \text{ [m/s]} \quad (5.41)$$

onde,

p = passo, m

N = rotação do impelidor, (rps = rotações/segundo = s^{-1})

A velocidade U do fluido através do impelidor é menor que a velocidade de avanço U_A , devido ao efeito de escorregamento (*slipping*). Pode ser calculada como:

$$U = \varphi U_A = \varphi p N, \quad [\text{m/s}] \quad (5.42)$$

onde φ é o fator de escorregamento.

Assim, a vazão de bombeamento promovida por uma pá do impelidor é igual a:

$$Q_1 = U_1 A = \varphi_1 p N \frac{\pi D^2}{4}, \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (5.43)$$

Para um impelidor com n pás, tem-se então uma vazão de:

$$Q = UA = \varphi_i n p N \frac{\pi D^2}{4}, \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (5.44)$$

Combinado as Eqs. (5.40) e (5.44), tem-se:

$$Q = UA = \varphi_i \frac{\pi^2}{4} n \cdot \text{tg}\theta \cdot ND^3, \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (5.45)$$

ou na forma mais difundida,

$$Q = N_Q ND^3, \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (5.46)$$

onde,

φ_i = fator de escorregamento do impelidor

n = número de pás do impelidor

θ = ângulo de passo, na ponta da pá

N = rotação do impelidor, rps

D = diâmetro do impelidor, m

O parâmetro N_Q é denominado de “Número de Bombeamento” do impelidor. É adimensional e específico para cada tipo de impelidor:

$$N_Q = \varphi_i \frac{\pi^2}{4} n \cdot \text{tg}\theta \quad (5.47)$$

O número de bombeamento depende do número de pás n do impelidor, do ângulo de passo θ das pás e do fator de escorregamento φ_i do impelidor, sendo este último, função das características geométricas do mesmo e do regime hidrodinâmico do meio agitado (Número de Reynolds do impelidor).

Pode-se aumentar a capacidade de bombeamento de um impelidor, aumentando-se o número de pás, o ângulo de passo e a área das pás.

A viscosidade é a principal causa das resistências ao movimento do fluido no interior de um recipiente agitado mecanicamente (Bird, 1960; Sissom, 1979). As resistências ao movimento do fluido são representadas por H na Eq. (5.39), que recebe a denominação de “altura de carga” do impelidor.

Para um dado bombeamento Q , quanto maior a resistência ao movimento, maior a energia H a ser introduzida no sistema e maior a potência consumida. Assim, a quantidade de cisalhamento introduzida no fluido agitado aumenta quando a energia mecânica H entregue pelo impelidor aumentar.

Fazendo, $U_4 = K_4 \cdot U$, $U_1 = K_1 \cdot U$, $U = \varphi_i \cdot \pi \cdot n \cdot \text{tg}\theta \cdot DN$ e levando na Eq. (5.37), tem-se que:

$$H = \frac{(K_4^2 - K_1^2)}{2g} \cdot (\varphi_i \cdot \pi \cdot n \cdot \text{tg}\theta)^2 \cdot N^2 D^2 = C_S N^2 D^2, \quad [\text{m}] \quad (5.48)$$

onde,

C_S = coeficiente de velocidade, s^2/m .

N = rotação do impelidor, rps

D = diâmetro do impelidor, m

Combinando as Eqs. (5.39), (5.46) e (5.48), a potência consumida pelo impelidor pode ser calculada como,

$$P = \frac{\gamma QH}{75} = \frac{\gamma}{75} \left(\frac{\varphi_i \pi^2 n \cdot \text{tg}\theta}{4} \right) \cdot ND^3 \cdot \left(\frac{(K_4^2 - K_1^2) \cdot (\varphi_i \pi n \cdot \text{tg}\theta)^2}{2g} \right) \cdot N^2 D^2, \quad (5.49)$$

ou, na forma mais comum,

$$P = \frac{N_p \gamma N^3 D^5}{75g}, \quad [\text{CV}] \quad (5.50)$$

onde,

$$N_p = \frac{(K_4^2 - K_1^2) \cdot n^3 \cdot \varphi_i^3 \cdot \pi^4 \cdot \text{tg}^3\theta}{8} \quad (5.51)$$

O parâmetro N_p é denominado de “Número de Potência”; é adimensional e também característico para cada tipo de impelidor. Depende do gradiente velocidade através do impelidor, do número de pás n , do ângulo de passo θ das pás e do fator de escorregamento φ_i . Este último fator depende do regime hidrodinâmico do meio agitado (Número de Reynolds) e das características geométricas do impelidor (Silva, 1997b).

Embora haja uma extensa gama de tipos e arranjos, os impelidores podem ser classificados, basicamente, em dois grandes grupos: impelidores de fluxo predominantemente axial e impelidores de fluxo predominantemente radial. (Oldshue, 1983; Uhl, 1966; Dickey, 1984).

Na produção de ácido fosfórico os principais tipos de impelidores encontrados nos sistemas de agitação são os seguintes: (i) pás retas inclinadas, (ii) hidrofólio e (iii) turbina de disco com pás retas. Um mesmo agitador pode acomodar combinações de impelidores de fluxo axial e radial, para desempenhar funções simultâneas tanto de suspensão de sólidos como de dispersão e incorporação das matérias-primas na polpa reacional.

As principais características desses impelidores são as seguintes:

a) *impelidor de pás retas inclinadas*

- usualmente construído com 4 pás retas inclinadas a 45° , equivalendo a um passo igual a $3,14D$ na ponta da pá. Pode também ser fabricado com 6 pás; a inclinação das pás também pode ser de 32° , equivalendo a um passo de $2D$, aproximadamente;
- em geral, é instalado na vertical, pelo topo do tanque, para produção de bombeamento vertical, de cima para baixo ou de baixo para cima;
- a largura da pá, W , pode variar de $1/8$ a $1/3$ do diâmetro do impelidor;
- o impelidor pode ser dotado de aletas estabilizadoras, para reduzir a oscilação do agitador durante a operação;
- podem ser construídos com diâmetros que vão de 50 a 4.500 mm, ou mesmo maiores;
- são acionados com motores de $1/4$ a 500 CV;
- este impelidor promove intensa vazão e introduz mediano cisalhamento no fluido agitado;

b) *hidrofólio*

- usualmente construído com 3 ou 4 pás, com inclinação crescente da ponta para a raiz da pá, a fim de manter o passo constante;
- o passo das pás pode ser de $1D$ ($\theta = 17,7^{\circ}$), $1,5D$ ($\theta = 25,5^{\circ}$) e $2D$ ($\theta = 32^{\circ}$);
- podem ser construídos com diâmetros que vão de 50 mm até 4.500 mm, ou maiores;
- são acionados com motores de $1/4$ a 500 CV;
- este impelidor promove intensa vazão e introduz baixo cisalhamento no fluido agitado.
- o impelidor pode ser dotado de aletas estabilizadoras-direcionadoras, para reduzir a oscilação do agitador durante a operação e aumentar sua capacidade de bombeamento;

c) turbina de disco com pás retas

- usualmente o impelidor é construído com 6 palhetas retas verticais; pode também ser confeccionado com 4 e 8 palhetas;
- promove bombeamento essencialmente radial, com elevada taxa de cisalhamento no fluido sob agitação;
- usualmente montado na vertical, pelo topo do tanque;
- estes impelidores podem apresentar diâmetros que vão de 50 a mais de 1.800 mm, acionados por motores na faixa de 1/2 a 200 CV;

Em que pese a experiência de projetistas e fabricantes, bem como a ampla gama de dados disponíveis de sistemas agitados, é sempre recomendável a realização de testes em escala piloto para avaliar e predizer o comportamento de um agitador industrial. Ao se efetuar a transposição de escala (*scale-up*) de um agitador piloto para um industrial, deve-se ter em mente o seguinte: (i) o agitador piloto tem que ser uma versão em pequena escala do agitador industrial pretendido e não o agitador industrial se tornar uma versão ampliada do agitador piloto; (ii) é necessário manter a similaridade geométrica e hidrodinâmica dos agitadores piloto e industrial.

Uma vez que os impelidores são semelhantes geometricamente, a rotação do agitador industrial tem que ser determinada para satisfazer as exigências de processo. A rotação do impelidor industrial (N_L) pode ser calculada através da seguinte correlação:

$$N_L = N_s \left(\frac{D_s}{D_L} \right)^n \quad (5.52)$$

onde,

N_s = rotação do impelidor piloto ou de referência (modelo)

D_s = diâmetro do impelidor piloto ou de referência

D_L = diâmetro do impelidor industrial (protótipo)

n = expoente que depende da natureza dos processos físicos e químicos envolvidos.

O expoente “n” depende, também, do resultado de processo desejado. Pode ser calculado conforme os seguintes critérios de transposição de escala para a intensidade de agitação necessária (Hicks, 1976; Gates, 1976; Dickey, 1984; Ulbrecht, 1985).

Relação potência/volume constante

O volume V de um tanque mecânicamente agitado pode ser expresso em termos do diâmetro D do impelidor:

$$V = K \cdot D^3 \quad (5.53)$$

Dividindo a Eq. (5.50) pela Eq. (5.53), chega-se a:

$$\frac{P}{V} = \frac{N_P \gamma}{75 \cdot K \cdot g} \cdot N^3 D^2 = \text{constante.} \quad (5.54)$$

Logo,

$$N_s^3 D_s^2 = N_L^3 D_L^2 = \text{constante.} \quad (5.55)$$

e,

$$N_L = N_s \left(\frac{D_s}{D_L} \right)^{2/3} \quad (5.56)$$

onde $n = 2/3$.

Relação torque/volume constante (velocidade periférica constante)

O torque absorvido pelo impelidor é dado por:

$$T = C_T \frac{\gamma N^2 D^5}{g} \quad (5.57)$$

onde, C_T é o coeficiente de torque do impelidor. Similarmente, dividindo a equação (5.57) pela equação (5.53), tem-se,

$$\frac{T}{V} = \frac{C_T \gamma}{K \cdot g} \cdot N^2 D^2 = \text{constante} \quad (5.58)$$

Logo,

$$N_s^2 D_s^2 = N_L^2 D_L^2 = \text{constante} \quad (5.59)$$

e,

$$N_L = N_s \left(\frac{D_s}{D_L} \right) \quad (5.60)$$

onde $n = 1$.

Relação bombeamento/volume constante

Analogamente, dividindo a Eq. (5.46) pela Eq. (5.53), tem-se,

$$\frac{Q}{V} = \frac{N_Q}{K} \cdot N = \text{constante} \quad (5.61)$$

Logo,

$$N_s D_s^0 = N_L D_L^0 = \text{constante} \quad (5.62)$$

e,

$$N_L = N_s \left(\frac{D_s}{D_L} \right)^0 \quad (5.63)$$

onde $n = 0$.

Mesma relação entre forças inerciais e da gravidade

Isto requer o mesmo número de Froude para os impelidores piloto e industrial. Assim,

$$Fr = \frac{N^2 D}{g} = \text{constante} \quad (5.64)$$

e,

$$N_L = N_s \left(\frac{D_s}{D_L} \right)^{1/2} \quad (5.65)$$

onde $n = 1/2$.

Mesma relação entre forças de torção, inerciais e de gravidade

Nesta condição, o produto entre o torque/volume pelo número de Froude é constante.

Rearranjando as Eqs. (5.58) e (5.64), tem-se

$$\frac{Fr.T}{V} = \frac{C_T \gamma}{K.g} . N^4 D^3 = \text{constante} \quad (5.66)$$

Logo,

$$N_L = N_s \left(\frac{D_s}{D_L} \right)^{3/4} \quad (5.66)$$

onde $n = 3/4$.

A experiência prática demonstra, na transposição da escala piloto para a industrial, a existência de uma relação entre o tipo de agitação mecânica (expoente – n) e a natureza dos processos físicos e químicos envolvidos (Tabela 5.9).

Tabela 5.9 – Agitação mecânica (expoente “ n ”) vs natureza do processamento

Expoente “ n ”	Propriedade (<i>scale-up</i>)	Processos físicos e químicos
0	$Q/V = \text{cte.}$	mistura de líquidos miscíveis (<i>blend time</i>);
1/2	$Fr = \text{cte.}$	movimentação de superfície de contato (líquidos imiscíveis)
2/3	$P/V = \text{cte.}$	transferência de massa; reações químicas
3/4	$Fr.T/V = \text{cte.}$	sólidos em suspensão; dissolução
1	$T/V = \text{cte.}$	transferência de calor; bombeamento

(Costa, 1982; Oldshue, 1983; Dickey, 1984; McKetta, 1993)

A simulação de um processo de agitação em escala piloto requer, primeiramente, similaridade geométrica, significando que todas as dimensões do tanque e agitador, nas duas diferentes escalas, tenham as mesmas proporções.

As similaridades cinemática e dinâmica, em função da natureza dos processos físicos e químicos envolvidos, estão contempladas pela correlação:

$$N_L = N_s \left(\frac{D_s}{D_L} \right)^n \quad (5.52)$$

Nos reatores multicompartimentados para ácido fosfórico, torna-se imprescindível, em muitos casos, a integração de dois ou mais compartimentos. Uma das maneiras para se obter esta condição é através da circulação de polpa fosfórica, via bombas axiais ou pelo bombeamento originado da ação dos agitadores. Compartimentos adjacentes podem ser integrados do ponto de vista de processamento, através de aberturas apropriadas nas paredes, permitindo a circulação de polpa fosfórica originada dos fluxos radial e axial dos agitadores (Silva, 1980b; Silva, 1981; Silva, 1985).

Esta possibilidade foi demonstrada através de testes com traçadores num reator modelo, construído na proporção de 1:22 em relação ao industrial (Figura 5.8). A similaridade geométrica foi mantida, tanto no formato dos compartimentos como na configuração dos agitadores. As premissas básicas adotadas para os testes de agitação neste reator piloto foram as seguintes:

- (a) mesma relação vazão de circulação/volume do compartimento (mesmo tempo de mistura – *blend time*);
- (b) agitador do primeiro compartimento com 2 impelidores combinados: o superior, do tipo axial, 6 pás retas inclinadas a 45° e o inferior, do tipo radial, turbina de disco com 6 palhetas retas verticais;
- (c) agitador do segundo compartimento, também com 2 impelidores combinados: o superior, do tipo radial, turbina de disco com 6 palhetas retas verticais e o inferior, do tipo axial, 6 pás retas inclinadas a 45°;
- (d) potência específica de agitação no reator industrial de 1,3 CV/m³, o que levou a uma rotação de referência de 37 rpm; foram adotados os valores de 1.600 kg/m³ e 150 cP, para a densidade e viscosidade da polpa fosfórica, respectivamente;
- (e) traçadores utilizados: soluções de NaOH e HCl, 0,1 N e fenolftaleína como indicador.

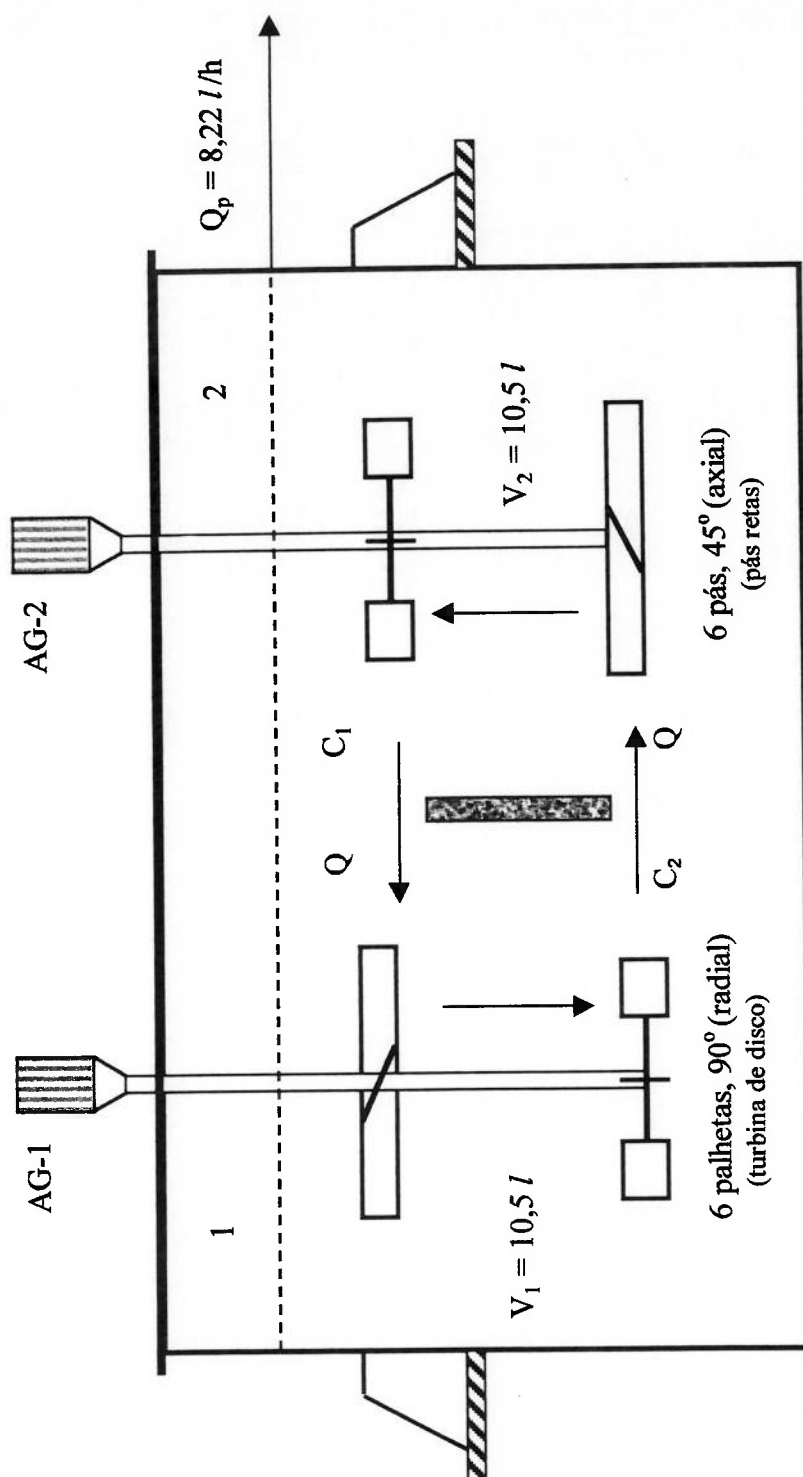


Figura 5.8 - Configuração do reator modelo utilizado para testes de agitação de polpa fosfórica. Integração de compartimentos adjacentes. (Silva, 1981)

A utilização de traçadores ácido-base deve-se ao fato das reações de neutralização serem muito rápidas, ficando como fator limitante, o tempo requerido para o processo de mistura. Considerando os dois compartimentos do reator modelo, de volume constante, V , e integrados pela circulação de líquido, Q , a adição de uma quantidade K de traçador no primeiro compartimento eleva a sua concentração, no instante inicial, para $C_0 = K/V$. Efetuando um balanço diferencial de massa do traçador neste compartimento, tem-se:

$$Q_1 C_1 dt = Q_2 C_2 dt + d(VC) \quad (5.67)$$

No decurso do processo de mistura, a concentração do traçador vai diminuindo, do valor inicial C_0 , tendendo para uma concentração de equilíbrio, $C_{eq} = C_0/2$. Considerando que a concentração do traçador na corrente de saída (C_2) seja igual à do líquido contido, sob agitação (C), a quantidade total de traçador nos dois compartimentos pode ser calculada como,

$$VC_0 = VC_1 + VC \quad (5.68)$$

donde,

$$C_1 = C_0 - C \quad (5.69)$$

Substituindo a Eq. (5.69) na Eq. (5.67) e lembrando que $C_2 = C$, chega-se a,

$$\frac{dC}{(C_0 - 2C)} = \frac{Q}{V} \cdot dt \quad (5.70)$$

Integrando a Eq. (5.70), nos limites $C = C_0$ para $t = 0$ e $C = C$ para $t = t$, tem-se,

$$\ln\left(\frac{-C_0}{C_0 - 2C}\right) = \ln\left(\frac{1}{C/C_{eq} - 1}\right) = 2\frac{Q}{V}t \quad (5.71)$$

A Eq. (5.71) permite calcular a vazão de circulação Q , medindo-se o tempo de mistura necessário para uma dada aproximação da concentração de equilíbrio (C/C_{eq}).

Experimentalmente, os testes de agitação e circulação foram realizados para uma condição de $C/C_{eq} = 1,048$, correspondendo a 95,5% de aproximação da concentração de equilíbrio. Adicionado-se 42 ml de solução 0,1 N de HCl no primeiro compartimento e 40 ml de solução 0,1 N de NaOH no segundo compartimento, o tempo de mistura medido até o ponto de viragem (indicado pela fenolftaleína), representa a condição em que $C \propto 22$ ml de solução de HCl, para uma concentração de equilíbrio $C_{eq} \propto 21$ ml solução de HCl. Assim, o termo $\ln[1/(C/C_{eq}-1)]$ foi mantido constante e igual a 3,045 (Figura 5.9).

As configurações dos agitadores testados estão relacionadas e descritas na Tabela 5.10. São resultado da transposição de escala (*scale-down*) de um reator multicompartimentado, de porte industrial, previamente dimensionado. Os agitadores utilizados foram impelidores combinados, com bombeamento axial e radial, a fim de promover a circulação de líquido pelos compartimentos. A potência absorvida pelo agitador foi distribuída da seguinte forma: 55 a 78% para os impelidores do tipo radial e 22 a 45% para o impelidor axial. As taxas de circulação no reator modelo foram calculadas considerando que a produção de polpa fosfórica para este reator piloto é equivalente a 8,22 l/h (Tabela 5.11). Pode-se observar, pelos resultados, o aumento da taxa de circulação com o aumento da rotação do agitador e com o aumento da potência entregue aos impelidores radiais.

Em termos de capacidade de bombeamento, a turbina de disco com palhetas se mostrou mais eficiente que o impelidor de pás retas verticais, provavelmente devido ao seu desenho, próximo do formato dos rotores de bombas centrífugas. Pelas elevadas taxas de circulação – Q/Q_p obtidas (90 a 160:1), pode-se notar que é factível a integração de dois compartimentos adjacentes num reator de ácido fosfórico, criando-se uma única condição de processo, seja para o ataque do fosfato, seja para a cristalização.

Outro aspecto observado, foi a “organização” do fluxo de polpa fosfórica no interior dos compartimentos: quando separados por parede dotada de aberturas (“janelas”), foram eliminadas as zonas mortas que normalmente aparecem abaixo dos impelidores inferiores que bombeiam para cima (*up flow*) e que resultam em deposição de fosfogesso no fundo do reator e desgaste do revestimento (Figura 5.10). Os resultados promissores obtidos com o desenvolvimento dessa técnica de integração de compartimentos estimularam sua aplicação em escala industrial.

Tabela 5.10 - Configuração de agitadores para testes de circulação e integração de compartimentos em reatores.

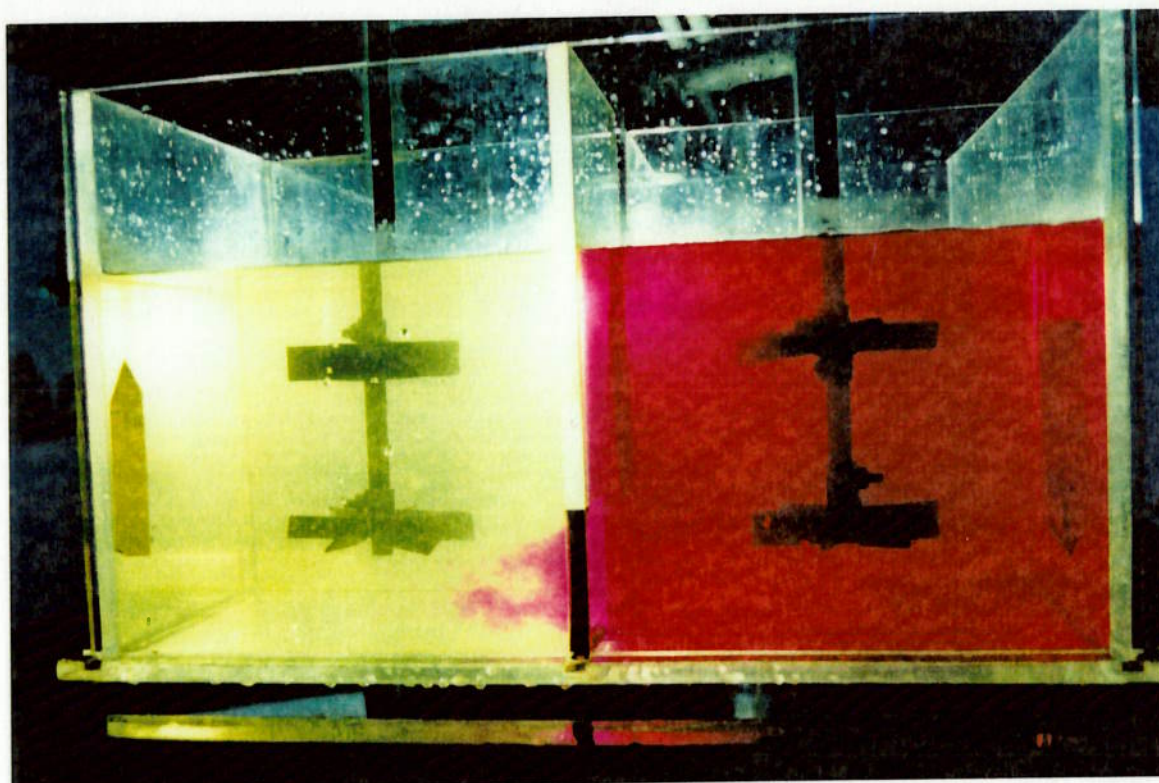
Parâmetros	Unidade	Configuração do agitador			
		I	II	III	IV
Impelidor superior					
. tipo		pás retas axial	pás retas axial	pás retas axial	pás retas axial
. vazão		6	6	6	6
. quantidade de pás		45	45	45	45
. inclinação das pás	graus	35	45	22	35
. potência absorvida	%	37	40	32	37
. rotação	RPM	110	110	110	110
. diâmetro	mm				
Impelidor inferior					
. tipo		turbina de disco radial	turbina de disco radial	turbina de disco radial	pás retas radial
. vazão		6	6	6	6
. quantidade de pás		90	90	90	90
. inclinação das pás	graus	65	55	78	65
. potência absorvida	%	37	40	32	37
. rotação	RPM	97	88	110	101
. diâmetro	mm				

(Silva, 1981)

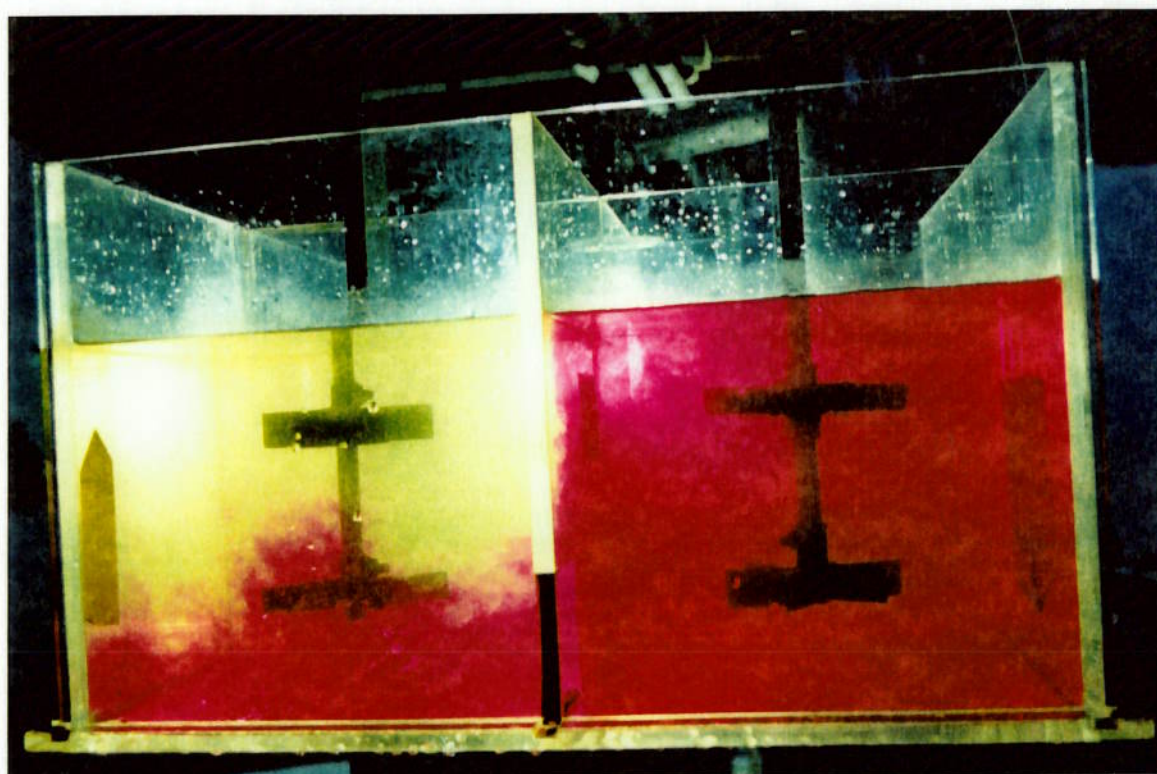
Tabela 5.11 - Testes de circulação e integração processual de compartimentos.

Ensaio	Configuração do agitadores	Rotação dos agitadores (RPM)	Tempo de mistura (segundos)	Vazão de circulação, Q (l/h)	Taxa de circulação (Q/Q_p)
1	I	40	53	1.086	132
2	I	37	50	1.151	140
3	I	32	57	1.009	123
4	II	40	52	1.107	135
5	II	37	62	928	113
6	III	32	42	1.370	167
7	III	28	55	1.046	127
8	IV	37	71	816	99
9	IV	37	70	822	100
10	IV	32	80	719	88
11	IV	32	78	742	90

Notas: a) traçador alcalino: 40 ml de solução 0,1 N de NaOH;
b) traçador ácido: 42 ml de solução 0,1 N de HCl;
(Silva, 1981)

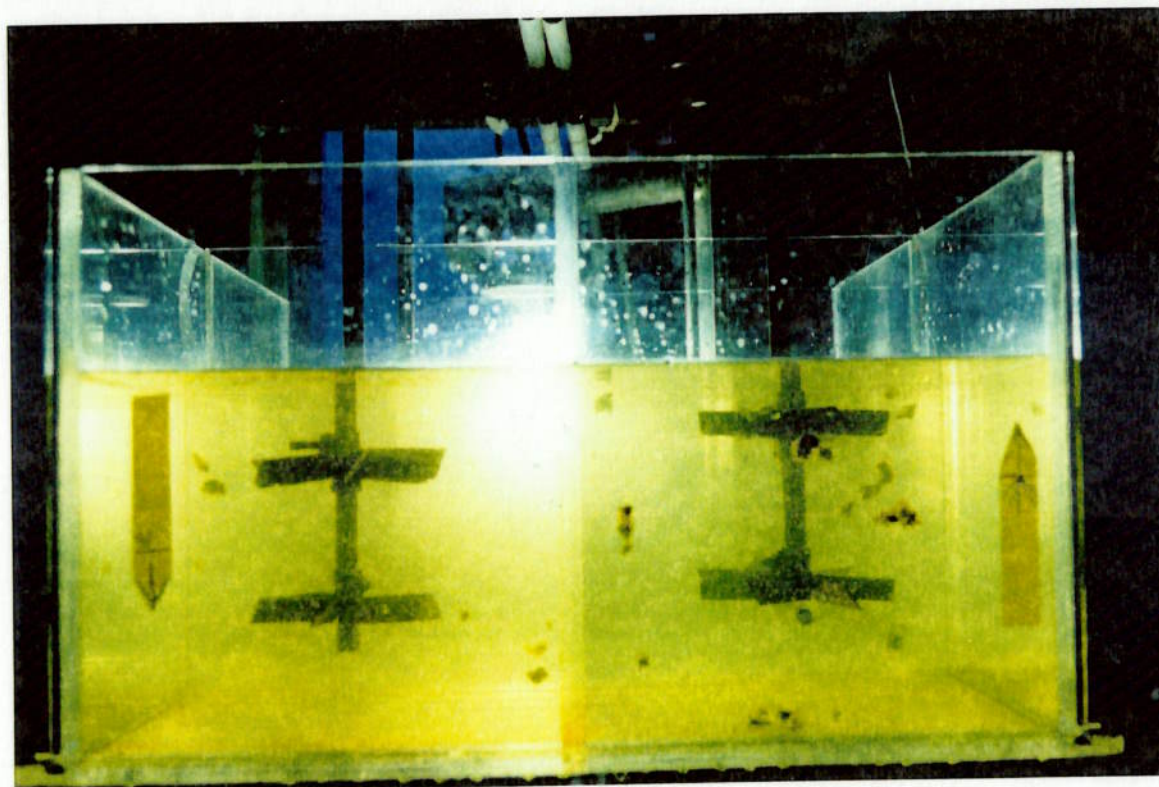


(a) Fase inicial

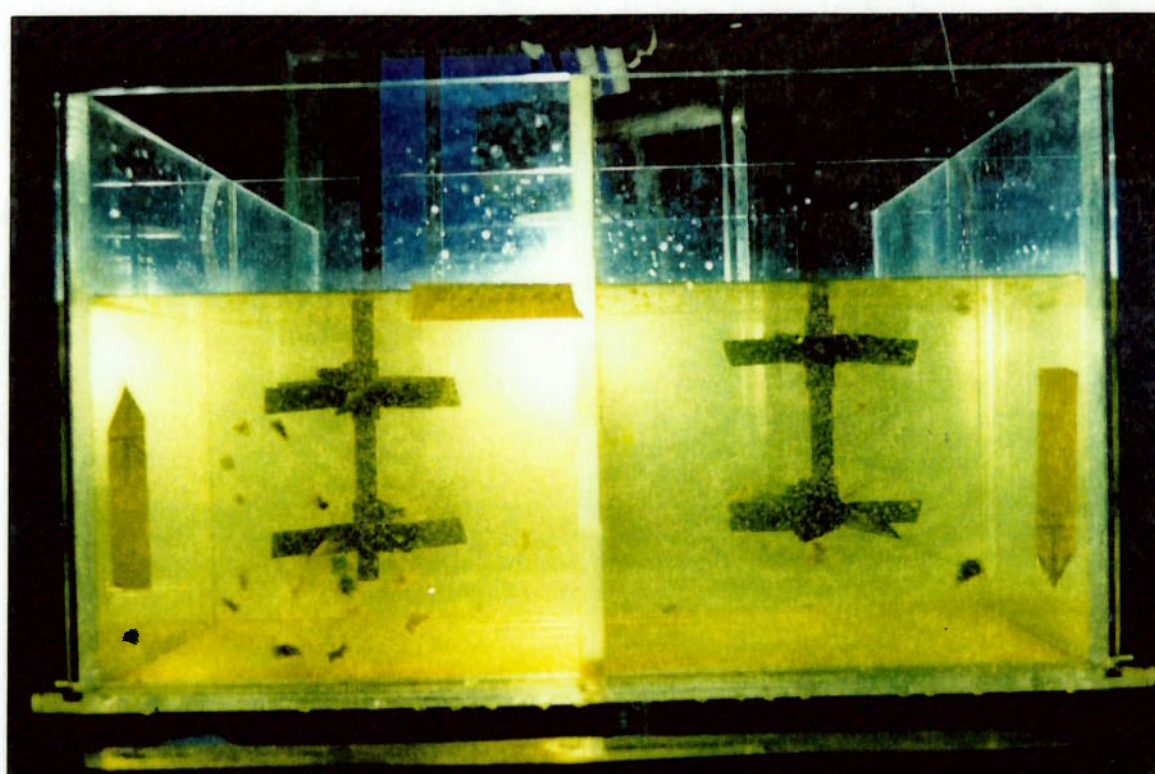


(b) Fase intermediária

Figura 5.9 – Traçador ácido-base para medição de circulação em tanque agitados



(a) Compartimento único (sem divisória)



(b) Compartimentos integrados (divisória com aberturas)

Figura 5.10 – Circulação em compartimentos agitados

5.2 SISTEMA REACIONAL PARA FOSFATOS ÍGNEOS

5.2.1 Concepção do Reator

Uma vez analisados os aspectos de ordem mineralógica, termoquímica, cinética e de cristalização, através de caracterizações físicas e químicas, testes em bancada e em escala piloto, pode-se elaborar a concepção do reator de ácido fosfórico para processamento de fosfatos ígneos. Os dados resultantes devem permitir que se faça a definição dos seguintes parâmetros:

- (a) volume de reação e quantidade de tanques do sistema reacional ou compartimentos do reator;
- (b) sistema de agitação;
- (c) sistema de resfriamento;
- (d) sistema de tratamento de gases.

Volume de reação

A definição do volume de reação deve ser efetuada dentro de uma visão integrada, levando-se em conta a etapa de filtração. Quanto maior o tempo de residência no reator, maiores são as conversões e as taxas de filtração, o que reduz os custos de produção.

A seleção das relações geométricas mais adequadas para o reator deve levar em consideração as características do meio agitado e do processamento a ser realizado (ataque, cristalização etc). De modo geral, para uma dada condição de processamento, o consumo de potência aumenta à medida que a relação altura de líquido/diâmetro do tanque - Z/T (*filling ratio*) - se afasta da unidade. Assim, as dimensões ideais de um tanque cilíndrico de volume V , que minimizam o seu custo de fabricação, podem ser estimadas da seguinte forma:

i) área de chaparia

$$A = \pi \cdot T \cdot H + 2 \cdot \frac{\pi \cdot T^2}{4} \quad (5.72)$$

onde,

H, altura do costado.

ii) volume do tanque

$$V = \frac{\pi \cdot T^2 \cdot H}{4} \quad (5.73)$$

Levando a Eq. (5.73) na Eq. (5.72) para substituir H, chega-se a,

$$A = \pi \cdot T \cdot \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot T^2} + 2 \cdot \frac{\pi \cdot T^2}{4} = \frac{4V}{T} + \frac{\pi T^2}{2} \quad (5.74)$$

Derivando A em relação a T e igualando a zero, chega-se a,

$$\frac{dA}{dT} = -\frac{4V}{T^2} + \pi \cdot T = 0 \quad (5.75)$$

Levando a Eq. (5.73) na Eq. (5.75) e resolvendo, tem-se que $T = H$. Assim, a relação altura/diâmetro igual a um ($H/T = 1$) minimiza o consumo de chaparia para a construção do tanque. A adoção de Z/T igual a 1 leva a tanques com relações H/T ligeiramente superiores a 1, sem comprometer, contudo, a economicidade de sua construção.

Os reatores podem ser do tipo tanque único, multicompartimentado ou multitanques. Os tanques agitados, de igual tamanho ou de tamanhos diferentes, podem ser arranjados em série, na forma de cascata, com o objetivo de alterar a distribuição do tempo de residência, e reduzir o escoamento patológico (não ideal), causador de curto-circuito de material alimentado (*by pass*).

Os tanques ou compartimentos podem ser de geometria cilíndrica ou retangular, sendo que neste último caso, torna-se dispensável o uso de defletores internos. O número de defletores a ser utilizado pode variar de 3 a 6, dependendo do tamanho do tanque cilíndrico utilizado. Os defletores são consumidores de potência, sendo usual sua utilização em número de 4 nos tanques cilíndricos agitados. Nos tanques de grande porte recomenda-se a instalação de 6 defletores.

Após o dimensionamento do sistema de agitação, o volume de reação tem que ser otimizado em função das taxas de filtração e da recuperação de P_2O_5 na unidade industrial.

Sistema de agitação

A definição do sistema de agitação deve ser também efetuada sob uma visão integrada agitador - tanque, a fim de possibilitar a obtenção de um conjunto harmonioso, em termos mecânicos e de processamento. Para tanto, algumas relações geométricas devem ser observadas:

- D - diâmetro do impelidor;
- T - diâmetro do tanque;
- Z - altura do fluido no interior do tanque;
- F - borda livre;
- C - distância do impelidor inferior até o fundo do tanque;
- S - espaçamento entre os impelidores;
- h - distância do impelidor superior até o nível de líquido;
- H - altura total do tanque;
- J - largura dos defletores (*chicanas, baffles*);
- E - distância dos defletores até o costado do tanque;

Essas variáveis estão relacionadas entre si da seguinte forma:

Tabela 5.12 – Relações geométricas típicas em tanques agitados

Relações geométricas	Faixa de variação	Valor usual
D/T	0,25 a 0,68	0,33 a 0,50
Z/T	0,50 a 3,00	1,00
J/T	1/14 a 1/8	1/12
C/D	0,50 a 1,00	1,00
S/D	0,70 a 2,20	1,00
h/D	0,40 a 1,80	1,00
F/Z	0,10 a 0,50	0,15
E/J	0,20 a 0,30	0,20

(Oldshue, 1983; Barreto, 1986; Terron, 1986)

Para operações de resfriamento com ar, é recomendável aplicar uma baixa relação H/T, o que confere um aspecto achatado ao reator, mas uma alta relação superfície/volume.

O dimensionamento básico dos agitadores deve levar em consideração os seguintes itens:

- (a) definição do tipo e número de impelidores;
- (b) definição da intensidade de agitação (rotação);
- (c) cálculo da potência absorvida pelo agitador;
- (d) indicação das principais características mecânicas: diâmetro do eixo, espessura das pás(palhetas), flexa máxima, velocidade crítica e materiais de construção
- (e) indicações para a unidade de redução de velocidade;
- (f) indicações para a unidade motora.

Este roteiro presume o conhecimento de parâmetros de processo, tais como:

- peso específico e viscosidade das alimentações e produtos finais;
- temperatura e pressão de operação, bem como suas faixas de variação;
- granulometria e velocidade de sedimentação dos sólidos;
- concentração de sólidos e reagentes nas alimentações e correntes de saída;
- vazões mássicas e/ou volumétricas das alimentações e correntes de saída;
- tendências de formação de espuma, flutuação, incrustações, floculação, corrosividade etc.

Vale destacar que, a elaboração de alternativas é indispensável para a consolidação da concepção final do agitador. As fórmulas mostradas a seguir possibilitam o cálculo dos parâmetros mencionados, necessários para o dimensionamento preliminar do agitador:

a) potência absorvida pelo agitador

$$P_{\text{ABS}} = \frac{N_p \gamma N^3 D^5}{75g} \cdot N_1 \cdot F_G + P_v, \quad [\text{CV}] \quad (5.76)$$

onde,

N_I = número de impelidores no agitador;

$F_G = F_J \cdot F_C \cdot F_S \cdot F_W \cdot F_U \cdot F_I$ (fator de correção de potência absorvida);

F_J = fator de correção para defletores e internos (baionetas, serpentinas etc);

F_C = fator de correção para distância do impelidor ao fundo do tanque;

F_S = fator de correção para distância entre impelidores;

F_W = fator de correção para largura das pás do impelidor;

F_U = fator de correção para impelidor bombeando para cima;

F_I = fator de segurança;

P_V = potência absorvida na vedação (selos, gaxetas etc.), 0,3 a 1 CV;

N_p = número de potência do impelidor;

N = rotação do agitador, rps;

D = diâmetro do impelidor, m;

γ = peso específico do fluido, kgf/m^3 .

A seleção do motor do agitador é efetuada levando-se em conta o rendimento mecânico da transmissão e da unidade de redução:

$$P_M = \frac{P_{ABS}}{\eta_A}, \quad [CV] \quad (5.77)$$

onde,

P_M , potência do motor, CV;

η_A , rendimento mecânico do acionamento.

b) torque máximo transmitido ao eixo do agitador

$$T = 71.620 \cdot K_M \cdot \frac{P_M}{N}, \quad [kgf.cm] \quad (5.78)$$

onde,

P_M , potência do motor, CV;

N , rotação do agitador, rpm;

K_M , 1,5 para serviços leves e 2,5 para serviços pesados.

c) força máxima de flexão no eixo do agitador

$$F = \frac{T}{0,75.R}, \text{ [kgf]} \quad (5.79)$$

onde,

R, raio do impelidor, cm

d) momento fletor máximo no eixo do agitador (quando em balanço)

$$M = F.L, \text{ [kgf.cm]} \quad (5.80)$$

onde,

L, comprimento do eixo do agitador, cm

e) momento torsor equivalente

$$T_E = (M^2 + T^2)^{1/2}, \text{ [kgf.cm]} \quad (5.81)$$

f) momento fletor equivalente

$$M_E = \frac{1}{2} \left\{ M + (M^2 + T^2)^{1/2} \right\}, \text{ [kgf.cm]} \quad (5.82)$$

f) diâmetro do eixo, via flexão

$$d_f = \left(\frac{32.M_E}{\pi.\sigma_{adm}} \right)^{1/3}, \text{ [cm]} \quad (5.83)$$

onde,

d_f , diâmetro do eixo (maciço) do agitador, cm

σ_{adm} , tensão admissível do aço do eixo, (680 a 1.450 kgf/cm²)

M_E , momento fletor equivalente, kgf.cm

g) diâmetro do eixo, via torção

$$d_t = \left(\frac{16 \cdot T_E}{\pi \cdot \tau_{adm}} \right)^{1/3}, \text{ [cm]} \quad (5.84)$$

onde,

d_t , diâmetro do eixo (maciço) do agitador, cm

τ_{adm} , tensão admissível para o aço do eixo, (400 a 1.100 kgf/cm²)

M_E , momento fletor equivalente, kgf.cm

h) espessura das pás (palhetas)

h.1) força de flexão nas pás

$$F_p = \frac{T}{n \cdot 0,75 \cdot R}, \text{ [kgf]} \quad (5.85)$$

h.2) espessura das pás

$$e = \left(\frac{6 \cdot T}{n \cdot W \cdot \sigma_{adm}} \right)^{1/2}, \text{ [cm]} \quad (5.86)$$

onde,

n , número de pás do impelidor

W , largura das pás, cm

h) flexa máxima

$$Y_{max} = \frac{F \cdot L^3}{3 \cdot E \cdot I}, \text{ [cm]} \quad (5.87)$$

onde,

F , força máxima de flexão atuando no impelidor, kgf

L , comprimento do eixo do agitador, cm

E , módulo de Young; para o aço, $E = 2,6 \times 10^6$ kgf/cm²

I , momento de inércia da seção transversal do eixo, cm⁴ ($I = \frac{\pi \cdot d^4}{64}$)

i) rotação crítica

$$N_c = 300 \cdot \sqrt{\frac{1}{Y_{\max}}}, \text{ [rpm]} \quad (5.88)$$

para Y_{\max} em cm. É recomendável que a rotação de operação do agitador fique fora da faixa de $\pm 30\%$ da rotação crítica, N_c (Carvalho, 1984; Kutz, 1986; Melconian, 1995).

Sistema de resfriamento

A temperatura é uma variável crítica do sistema de reação, porque afeta a hidratação do sulfato de cálcio. Na produção de ácido fosfórico via dihidrato, a temperatura do reator deve ser mantida na faixa de 75-80 °C, para concentrações de P_2O_5 na polpa fosfórica de 27-30%.

Para manter esta temperatura, o excesso de calor, originado da reação de ataque do fosfato, é removido pela evaporação de água ($\sim 0,9$ a $1,1$ t H_2O/t P_2O_5 produzido), através dos seguintes métodos: (i) passagem de ar pelo reator, (ii) circulação de polpa fosfórica por câmara de vácuo (*vacuum flash cooling*) e (iii) reator sob vácuo.

Nos processos que utilizam resfriamento a vácuo, a diferença de temperatura entre a entrada e a saída de polpa fosfórica varia de 1 a 20 °C. A prática industrial demonstra que, quanto menor esse ΔT , menos incrustações se formam nos equipamentos, reduzindo a frequência de paradas para limpeza. A velocidade dos vapores na câmara de expansão deve ser dimensionada de forma a minimizar o arraste de P_2O_5 . Os resfriadores a vácuo podem ser subdivididos em dois tipos, basicamente: (i) câmara de expansão com “elevada altura de carga” e (ii) câmara de expansão com “baixa altura de carga”. Sob vácuo, a polpa fosfórica pode ou não preencher a câmara de expansão, dependendo da sua elevação (cota) em relação ao reator. No primeiro tipo de resfriador, o nível da polpa fosfórica fica abaixo da câmara de expansão, oscilando na perna barométrica de selagem durante a operação da unidade; no segundo tipo, o nível de polpa fica situado no interior da câmara de expansão. As circulações de polpa fosfórica para os resfriadores de elevada e baixa altura de carga são efetuadas por meio de bombas centrífugas e axiais, respectivamente.

No resfriamento a ar, ocorrem, simultaneamente, as transferências de calor e de massa. Após a passagem pelo reator, o ar apresenta temperatura na faixa de 50 a 65 °C e umidade ao redor de 90%. Para minimizar a quantidade de gases e, conseqüentemente, o tamanho dos lavadores, dutos, exaustor e bombas, torna-se essencial prover uma grande área interfacial de contato entre o ar e a polpa fosfórica. Esta condição pode ser alcançada através de (i) uma geometria achatada para o reator (baixa relação H/T), que proporciona altas relações “superfície estática”/volume, (ii) aspersores de polpa fosfórica, criando “superfície dinâmica” e (iii) otimização do trajeto do ar, visando maximizar o contato ar/polpa e eliminar o “curto-circuito” (*by pass*).

Sistema de tratamento dos gases

Os vapores provenientes dos resfriadores a vácuo e os gases do resfriamento a ar do reator contêm flúor ($\text{SiF}_4 + \text{HF}$). Devem, portanto, receber tratamento em lavadores, antes de serem lançados na atmosfera.

Nos reatores com resfriamento a vácuo, são instalados dois tipos de lavadores de gases: o primeiro, na linha de vapores da câmara de expansão e o segundo, para remoção do flúor nos vapores evolados do(s) reator(es).

A recuperação do flúor contido nos vapores do resfriador a vácuo pode ser efetuada em lavadores do tipo “torre vazia”, dotada de 3 a 4 bancos de aspersores, que pulverizam o licor de circulação à razão de 15-25 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Após a etapa de absorção do flúor, os gases passam pelos eliminadores de névoa (*demister*), a fim de conter o arraste de gotas. Para os gases do reator, as técnicas mais apropriadas são a absorção em lavadores (i) do tipo “torre de recheio” e (ii) venturi. Nos reatores resfriados a ar, de modo geral, os gases são tratados em lavadores do tipo “torre vazia” e/ou venturi.

A formação de incrustações, devido a precipitação de sílica nos lavadores, está diretamente ligada à relação molar F/SiO_2 nos gases: se for menor que 5:1 (equivalente ao complexo $\text{H}_2\text{SiF}_6\cdot\text{SiF}_4$) leva ao excesso de sílica e a sua deposição nos equipamentos.

A eficiência de absorção de flúor nos lavadores pode ser calculada através das seguintes expressões:

$$E = 100 \cdot (p_1 - p_2) / (p_1 - p^*) \quad (5.89)$$

e,

$$p_2 = [(p_1 - p^*)/e^{N_{tOG}}] + p^* \quad (5.90)$$

onde,

E , eficiência de absorção de flúor (%);

p_1 , pressão parcial do flúor nos gases, na entrada do lavador (atm);

p_2 , pressão parcial do flúor nos gases, na saída do lavador (atm);

p^* , pressão de vapor do flúor no licor de circulação do lavador (atm);

N_{tOG} , número de unidades de transferência de absorção (entre 1,5 a 3,5, dependendo do tipo de lavador e condições operacionais).

O número de unidades de transferências, N_{tOG} , está relacionado com o número de estágios necessários para efetuar o mesmo processamento, caso a absorção fosse efetuada numa torre de bandejas (Djololian, 1978; Treybal, 1980; Hansen, 1982,).

Numa torre de absorção, a transferência de massa ocorre através da área interfacial líquido/gás - a . Conhecendo as condições operacionais e as características mecânicas e dimensionais do lavador, pode-se calcular o número de unidades de transferência:

$$N_{tOG} = K_{OG}.P_t.a.Z/G_s \quad (5.91)$$

onde,

K_{OG} , coeficiente global de transferência de massa, $\text{kgmol/h.m}^2.\text{atm}$;

P_t , pressão do sistema, atm;

a , área interfacial líquido/gás, de transferência de massa, m^2/m^3 de recheio;

Z , volume de recheio por seção unitária da torre, m^3 de recheio/ m^2 ;

G_s , vazão específica de gases, kgmol/h.m^2 .

O coeficiente de transferência de massa, K_{OG} , depende de uma ampla gama de variáveis, dentre elas, o regime de escoamento das fases no interior do lavador (Número de Reynolds), as difusividades (D_{AB}) do SiF_4 e HF, a densidade, a viscosidade, a vazão dos gases dos gases e pressão do lavador (Fair, 1973; Maddox, 1973).

A área interfacial de transferência de massa, a , depende da relação líquido/gás (L/G) e das características do processo de aspersão do licor de circulação. A extensão da névoa gerada e as dimensões da câmara de absorção permitem calcular o parâmetro Z .

Otimização do volume de reação

O volume específico de reação - V_{ER} ($m^3/t/dia$ de P_2O_5) - traduz o tempo de residência (τ) do sistema de reatores. Ambos são afetados pela vazão e teor de sólidos da polpa fosfórica: quanto maior a vazão, menor o V_{ER} ; quanto mais alto o teor de sólidos, maior o V_{ER} . A filtrabilidade da polpa fosfórica e a recuperação de P_2O_5 na reação aumentam com a elevação do volume específico de reação. Assim, à medida que o V_{ER} aumenta, o tamanho do sistema reacional também aumenta, mas o tamanho do filtro de fosfogesso diminui, indicando desse modo a existência de um ponto ótimo, ao redor do qual, os investimentos de capital para os setores de reação e filtração da unidade industrial são minimizados (Silva, 1997a).

A avaliação do volume ótimo de um sistema reacional, composto por três reatores agitados em série e resfriados a vácuo, foi efetuada tendo por base as seguintes premissas:

- (a) capacidade de produção da unidade: 360 t/dia de P_2O_5 ;
- (b) faixa de variação do V_{ER} : 1,0 a 2,8 $m^3/t/dia$ de P_2O_5 ;
- (c) potência específica de agitação: 0,7 CV/ m^3 ;
- (d) densidade da polpa fosfórica: 1.600kg/ m^3 ;
- (e) filtrabilidade da polpa ($t P_2O_5/dia/m^2$): 2,7 ($V_{ER} = 1$) a 7,0 ($V_{ER} = 2,8$);
- (f) recuperação de P_2O_5 (%): 95,1 ($V_{ER} = 1$) a 97,2 ($V_{ER} = 2,8$);
- (g) custo de rocha fosfática: US\$30/t;
- (h) custo de ácido sulfúrico: US\$40/t;
- (i) custo do concreto ($F_{ck} = 250$ kgf/ cm^2): US\$400/ m^3 ;
- (j) custo de revestimento para proteção química: US\$1.500/ m^2 ;
- (k) tensão admissível do solo (σ): 2 kgf/ cm^2 ;
- (l) taxa de desconto para investimento fixo: 10% ao ano (período de 10 anos);

Pelos resultados da avaliação do volume ótimo de reação, mostrados na Figura 5.11, pode-se observar que o $V_{ER} = 2$ $m^3/t/dia$ de P_2O_5 minimiza os custos operacionais e de investimento. Assim, para uma fábrica de ácido fosfórico de 360 t/dia de P_2O_5 , o dimensionamento do volume útil de reação deve ser de 720 m^3 . Considerando o sistema de reação composto de três tanques, com sobrecapacidade de 15%, o volume de cada reator deve ser de 276 m^3 .

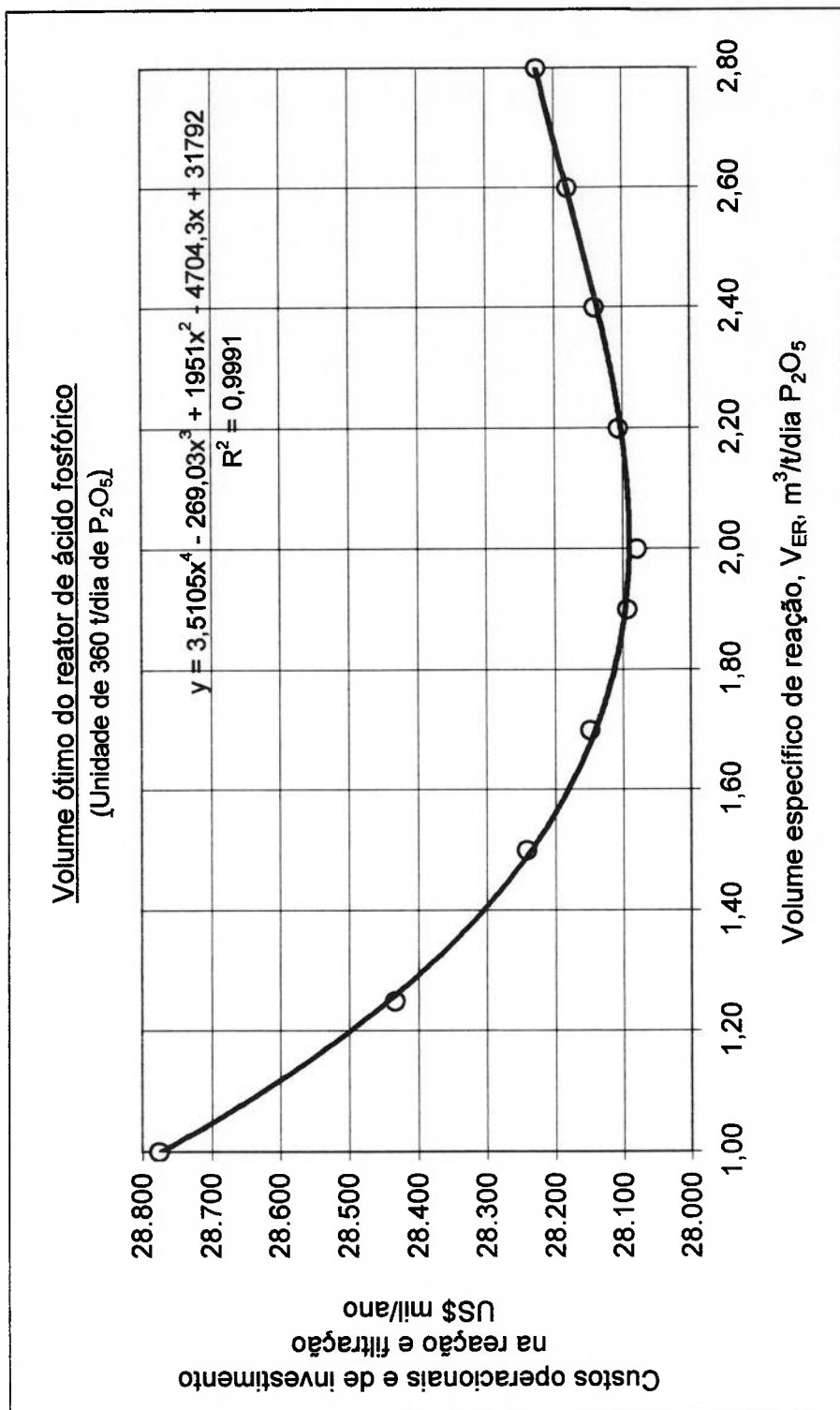


Figura 5.11 - Otimização do volume específico de reação para reatores de ácido fosfórico

5.2.2 Aplicação Industrial

A prática industrial tem demonstrado que a concepção de reatores em série, para processamento de concentrados fosfáticos ígneos na produção de ácido fosfórico via dihidrato, proporciona altos índices de produtividade e de recuperação de P_2O_5 . A mesma tendência tem sido observada para os reatores multicompartimentados.

Conforme mostrado (Tabela 5.3), a aplicação do conceito de três reatores em série, numa unidade industrial de produção de ácido fosfórico, vem possibilitando a obtenção de índices operacionais satisfatórios. Os reatores são resfriados a vácuo, o que garante um adequado controle da temperatura do ataque e cristalização (Figura 5.12).

Neste circuito de processamento (Fig. 5.12), o fosfato (1) é alimentado no primeiro reator (RE-01), juntamente com a mistura de ácidos sulfúrico (2) e de retorno (3). A polpa fosfórica resultante (4) transborda para o segundo reator (RE-02), onde prossegue o ataque do fosfato. Estes dois primeiros reatores estão integrados pela circulação de polpa (6), que é bombeada (BM-01) para o resfriador a vácuo (RV-01).

Os vapores do resfriador (8) são tratados no lavador de gases (TL-01), para remoção do arraste e absorção do flúor com água. O licor resultante (9) é enviado para o filtro de fosfogesso, a fim de lavar as telas e posteriormente a torta de sulfato de cálcio. Um controlador de nível de líquido (LC) regula admissão de água de processo no lavador de gases.

Em seguida, os vapores lavados (10) e a água de resfriamento (13) entram no condensador barométrico (CB-01) e, pela contração de volume, gera-se vácuo no sistema. A remoção dos incondensáveis (14) é feita através da bomba de vácuo (BV-01). A água quente resultante (12) retorna ao sistema de resfriamento

Os tanques de selagem (TN-01 e TN-02) asseguram o escoamento dos líquidos através das pernas barométricas, sem a quebra do vácuo no sistema.

Prosseguindo, a polpa fosfórica do segundo reator transborda para o terceiro (RE-03), sendo daí enviada para o filtro de fosfogesso (7).

Um outro fator de grande importância, para o sucesso das operações de produção, são os materiais de construção utilizados. A corrosão provocada pela forte acidez do meio, e pela presença de flúor e cloro, requer o emprego de aço inoxidável, revestimentos de borracha, de plástico e de ligas especiais.

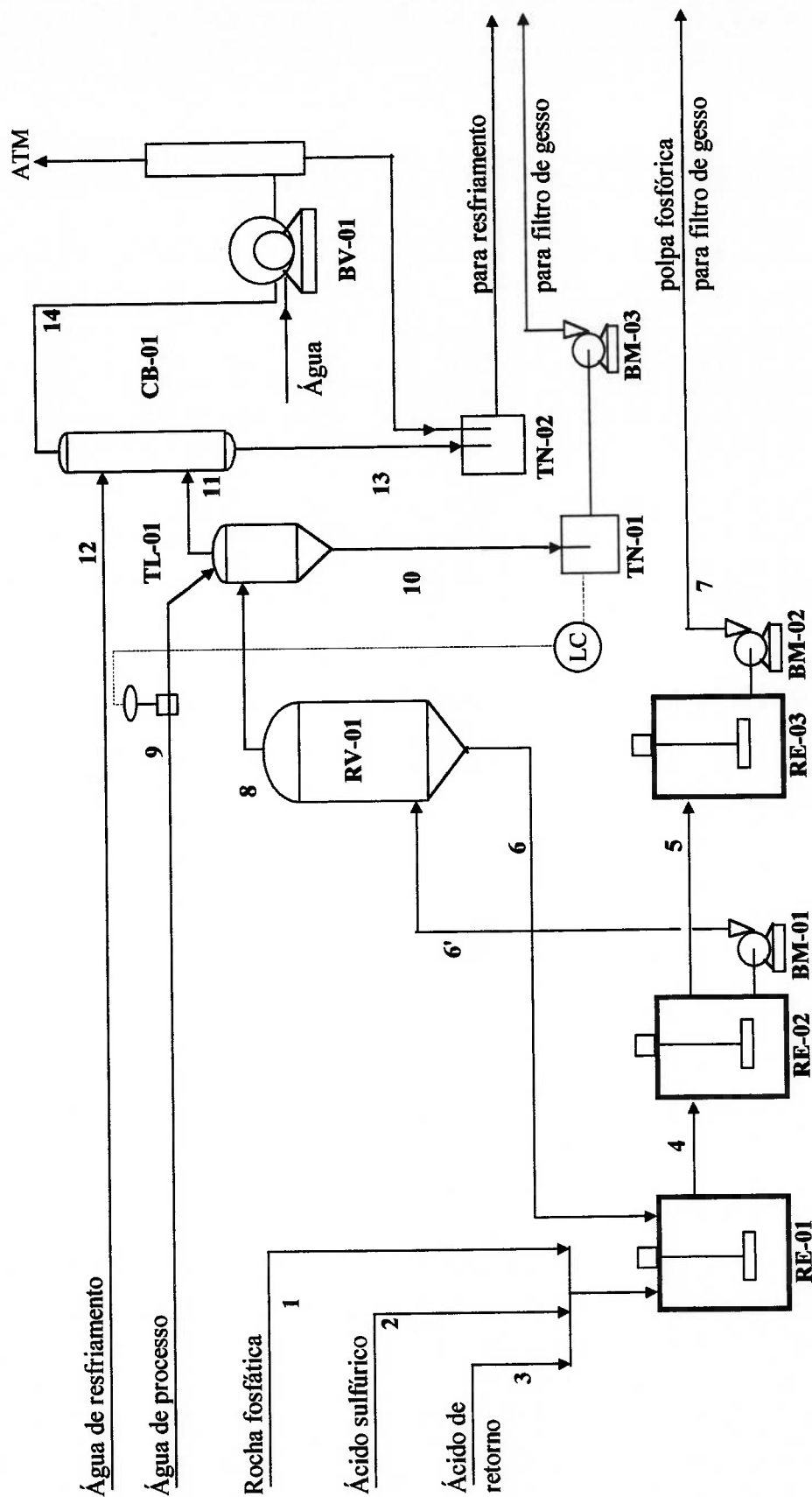


Figura 5.12 - Fluxograma de processo do setor de reação com resfriamento a vácuo (Unidade de 360 t P_2O_5 /dia).

Os reatores de ácido fosfórico podem ser construídos de concreto ou aço carbono. Internamente recebem revestimento de borracha (barreira química) e tijolos de grafite (proteção contra abrasão). O agitadores são construídos de aço carbono revestido com borracha e/ou aço inoxidável ou simplesmente estruturados em aço inoxidável. Os vasos e dutos do sistema de resfriamento e tratamento de gases podem ser confeccionados de aço carbono emborrachado ou de plástico reforçado com fibra de vidro.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os objetivos propostos inicialmente neste trabalho foram (i) a análise do comportamento de concentrados apatíticos brasileiros na produção de ácido fosfórico e (ii) o desenvolvimento de uma metodologia para elaboração do projeto conceitual de reatores, a partir de dados gerados em bancada e em escala piloto.

A base de dados utilizada resultou da compilação de informações e resultados obtidos desde 1977 até o presente, provenientes de testes e estudos em bancada, escala piloto e escala industrial, realizados com os fosfatos ígneos oriundos das jazidas de Araxá, Tapira e Catalão. A análise desenvolvida contemplou, além dos aspectos de ordem mineralógica, termoquímica, cinética química, cristalização, transferência de calor, massa e de quantidade de movimento, uma revisão dos processos comerciais de produção de ácido fosfórico e de suas variantes, resultado de possíveis combinações entre as diversas formas de cristalização do sulfato de cálcio: dihidrato (DH), hemihidrato (HH) e anidrita (AH).

As combinações entre os tipos de cristais de sulfato de cálcio e o número de etapas de separação por filtração levam a uma enorme gama de rotas de processamento, evidenciando um amplo espaço para pesquisa e desenvolvimento. Considerando que o sistema de reação pode ser constituído de reatores do tipo multicompartimentado, tanques múltiplos ou tanque único simplesmente, pode-se inferir o vasto leque de alternativas a ser ainda explorado no campo dos processos de ácido fosfórico, com operações em multiestágios/multicristais/multiácidos, sob um ponto de vista genérico.

Sob a ótica mineralógica, as diferenças estruturais entre os diversos tipos de apatitas (fluor, hidróxi e carbonato-apatita; granulares e microcristalinas) são responsáveis por grandes variações nas suas propriedades termodinâmicas, que se refletem na cinética química e na taxa de liberação de calor do processo, afetando a configuração do reator e o tamanho do sistema de resfriamento. As fluorapatitas são menos reativas e menos exotérmicas. As impurezas minerais presentes nos concentrados fosfáticos - carbonatos, sulfatos, silicatos, portadores de ferro e titânio etc - influem na qualidade do ácido fosfórico e na produtividade da unidade industrial. Em quantidades adequadas, ferro, alumínio e flúor atuam favoravelmente sobre a cristalização do fosfogesso.

Do ponto de vista termoquímico, todos os minerais presentes no concentrado fosfático contribuem para o calor de reação, na proporção de seus teores e na extensão de suas respectivas taxas de solubilização. Concentrados fosfáticos magmáticos, com ~87% de fluor-hidroxiapatita, 1-2% de carbonatos, 2-3% de minerais de ferro, 2-4% de silicatos, solubilizam-se em meio fosfórico com calor de reação (ΔH°) da ordem de 640 kcal/kg de P_2O_5 contido, para reação com ácido sulfúrico a 100% p/p. Na literatura especializada, são encontrados valores para o calor de reação variando de 540 a 600 kcal/kg de P_2O_5 , devendo essas discrepâncias às divergências nos dados termodinâmicos utilizados e, principalmente, à desconsideração da composição mineralógica do fosfato. Ao se admitir todo o fósforo na forma de fluorapatita, desprezam-se as contribuições das hidroxí e carbonato-apatitas, mais exotérmicas na solubilização, como também das demais espécies minerais presentes no concentrado, que contribuem para o calor de reação.

A metodologia para o cálculo do calor de reação, proposta neste trabalho, baseia-se no conhecimento da composição mineralógica do fosfato, e possibilita a elaboração do balanço térmico do sistema de reatores, próximo da realidade industrial.

A energia livre (ΔG°) das reações de dissolução da fluor e hidroxiapatitas em meio fosfórico, -190 e -235 kcal, respectivamente, indicam elevada espontaneidade e grande potencial para altas conversões. Os dados termodinâmicos sugerem a dissolução em duas etapas: a primeira, formando fosfato monocálcico hidratado - $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ e a segunda, formando o sulfato de cálcio dihidrato: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Dos minerais portadores de ferro, a magnetita é a mais solúvel (menor energia livre, -74 kcal). Felizmente é também umas das espécies minerais mais fáceis de se separar das apatitas.

A metodologia utilizada para a realização dos testes cinéticos é de grande simplicidade, valendo-se de equipamentos convencionais de laboratório e consistindo basicamente de recipiente aquecido e agitado. Variando a granulometria do fosfato, a temperatura do ataque, a rotação do agitador, os teores de SO_4 e P_2O_5 da fase líquida, dentre outros parâmetros, é possível caracterizar a cinética e o mecanismo da dissolução do fosfato em meio fosfórico. A energia de ativação (E) para as reações de dissolução das apatitas ígneas granulares testadas situou-se na faixa de 10 a 11 kcal/mol, indicando a reação química como a etapa controladora do processo de solubilização.

Entretanto, a elevação do nível de sulfato no meio reacional, causa redução da energia de ativação, indicando mudança de mecanismo do processo de dissolução para controle misto: reação química e difusão. A difusão através da camada de produtos de reação passa a ter feito mais pronunciado no contexto da velocidade de reação. A elevação do nível de sulfato tem um efeito inibidor sobre a velocidade de dissolução, podendo até mesmo chegar a bloquear o ataque, devido a forte deposição de sulfato de cálcio sobre os grãos de fosfato. A velocidade da reação de solubilização da fluor-hidroxiapatita granular, pode ser representada por:

$$r = k_0 \cdot e^{-E/RT} [P_2O_5]^{0,47} [SO_4]^{-0,45}$$

O modelo cinético estocástico, de partícula diminuindo e reação química como etapa controladora, foi o que melhor captou a heterogeneidade das apatitas testadas e a anisotropia da dissolução:

$$(1-X)^{-2/3} - 1 = k_{ST} \cdot t$$

O modelo de Michaelis-Menten, mostrou grande versatilidade para o tratamento dos dados experimentais de conversão do P_2O_5 do concentrado fosfático, X, em função do tempo de ataque, t:

$$X = a \cdot t / (b + t)$$

Os dados cinéticos obtidos em bancada e ajustados por este modelo permitem duas vertentes de abordagem. A primeira, voltada para a caracterização cinética e mecanismo de ataque; a segunda, voltada para o projeto do reator de ácido fosfórico, através da combinação dos dados de conversão, X, com modelos de distribuição de tempo de residência (DTR) em tanques agitados. Isto permite o dimensionamento do tempo de residência e, em decorrência, o dimensionamento do tamanho do reator de ácido fosfórico:

$$1 - X = \int_0^{\infty} (1 - X) \cdot (DTR) \cdot dt$$

Os resultados dos ensaios cinéticos, sugerem que a avaliação do comportamento de um determinado concentrado fosfático, para fins de produção de ácido fosfórico, deva começar num reator descontínuo e similar ao industrial, geométrica e dinamicamente. Neste mesmo reator, podem ser também realizados testes de agitação mecânica da polpa fosfórica, para obtenção de dados indicativos da potência específica a ser utilizada no dimensionamento dos agitadores da unidade piloto e mesmo industrial.

A partir dos dados cinéticos levantados em bancada, toda uma gama de informações como tempo de residência, intensidade de agitação, teor de sulfato, temperatura do ataque, taxas de solubilização de impurezas, dentre outras, estarão disponíveis para ser utilizadas nos testes em escala piloto, cujos objetivos são: avaliar o comportamento da cristalização do sulfato de cálcio, determinar as taxas de filtração para dimensionamento do filtro de fosfogesso, determinar a recuperação de P_2O_5 e os índices de consumo específico de fosfato e ácido sulfúrico, avaliar a qualidade do ácido fosfórico resultante e caracterizar as correntes mássicas do processo para elaboração dos balanços de material e energia.

O comportamento dos fosfato ígneos brasileiros, quer em unidade piloto, quer em escala industrial, mostra que o processamento em reatores do tipo multicompartimentado ou do tipo multitanques proporciona maiores índices de recuperação de P_2O_5 , maiores taxas de filtração e ácido fosfórico mais concentrado, em relação ao reator monocuba.

Outra diferença encontrada acerca do desempenho desses tipos de reatores refere-se às taxas de nucleação (B^n) e ao crescimento (G) dos cristais de fosfogesso. O processo de cristalização pode ser quantificado através do balanço populacional; a distribuição de tamanhos (L) dos cristais está relacionada com a densidade populacional (n) através do seguinte modelo:

$$n = n^0 \exp(-L/G\tau)$$

A taxa de crescimento dos cristais de fosfogesso oriundos da fluor-hidroxiapatita granular ígnea é da ordem de 4,3 $\mu\text{m/h}$, verificada para ambos os reatores, multicompartimentado e monocuba.. Em razão do maior tempo de residência, o tamanho médio dos cristais para o primeiro tipo de reator é de 99 μm , contra 60 μm para o monocuba.

Tendo em vista estes aspectos, pode-se então delinear um roteiro de atividades para o desenvolvimento do projeto conceitual de um reator de ácido fosfórico, destinado ao processamento de um dado fosfato:

- (a) caracterização física, química e mineralógica do concentrado apatítico a ser testado;
- (b) testes cinéticos em reator descontínuo, com similaridade geométrica e dinâmica ao reator industrial;
- (c) projeto e construção do reator piloto, observando os aspectos de similaridade;
- (d) montagem da unidade piloto e preparação para corridas: balanço de material, calibragem de equipamentos, definição de métodos analíticos para controle; plano de amostragem e arquivo de amostras;
- (e) pré-operação: testes de equipamentos com água; preparação de polpa fosfórica e de ácido de retorno;
- (f) corridas produção de ácido fosfórico: levantamento de dados de processo, caracterização física e química de correntes mássicas, avaliação de resultados e caracterização do comportamento do fosfato;
- (g) projeto conceitual do reator: definição da configuração, volume útil de reação, sistemas de agitação, resfriamento e tratamento de gases, especificação de materiais de construção e desenhos dimensionais básicos

Dessa forma, ter-se-á um reator, concebido e projetado sob medida, para o processamento otimizado de uma composição de minerais, na qual as apatitas constituem a maior parte, sendo que a influência das interações físico-químicas das impurezas minerais presentes foram captadas e incorporadas nos parâmetros de processo.

ANEXO

Propriedades termodinâmicas de minerais e compostos envolvidos no
processo de produção de ácido fosfórico via úmida

Tabela A.1 - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol.°C	Fonte
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (fluorapatita)	s	1.008,68	-3.267,20				IFDC, 1978; p. 163
			-3.267,41			179,66	White, 1977
			-3.296,00		185,50	179,71	Slack, 1968; p. 138
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (hidroxiapatita)	s	1.004,64	-3.296,00	-3.094,73		179,73	Egan, 1951
			-3.285,00	-3.103,00	185,40	179,70	Lindsay, 1979; p. 392
			-3.229,00		185,40		Carvalho, 1977; p. 22
					185,40		Dean, 1987; p. 9-15
$Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ (carbonato-apatita)	s	1.030,62	-3.229,00	-3.030,24		184,09	Slack, 1968; p. 138
			-3.210,85		186,60		Lindsay, 1979; p. 392
			-3.215,00	-3.027,80	186,49		Egan, 1951
			-3.221,00	-3.030,00	186,60	184,00	Stumm, 1981; p. 751
β - $Ca_3(PO_4)_2$ (fosfato tricálcico)	s	310,18	-988,90		56,40		Carvalho, 1977; p. 22
			-988,25	-932,00	56,37		Dean, 1987; p. 9-15
			-984,90	-928,50	56,00		Chien, 1977

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 °C e 1 atm; (l) líquido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	s	252,07	-816,38	-734,48			White, 1977
			-814,93	-730,98	62,10	61,86	Lindsay, 1979; p. 392 Dean, 1987; p. 9-14
			-744,40	-672,00	45,30		Garrels, 1965; p. 408 Dean, 1987; p. 9-14
$CaHPO_4$ (brushita)	s	172,09	-576,00	-514,60	40,00		Garrels, 1965; p. 408 Lindsay, 1979; p. 392
			-574,47	-515,00	45,28	47,10	Dean, 1987; p. 9-14
			-435,20	-401,50	21,00		Garrels, 1965; p. 408
$CaHPO_4$ (monetita)	s	136,06	-433,65	-401,83	26,62		Kubaschewski, 1979; p. 274 Dean, 1987; p. 9-14
			-433,65		26,62	26,30	Dean, 1987; p. 9-14
							Lindsay, 1979; p. 392
$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ (fosfato octacálcico)	s	980,35	-2.942,62				Lindsay, 1979; p. 392

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso; [mola] = moles/1.000 g de água.

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte	
CaSO ₄ .2H ₂ O (dihidrato, DH)	s	172,17	-483,06			44,50	Slack, 1968; p. 138	
			-483,06				IFDC, 1978; p. 163	
			-483,09	-430,17	46,36			Lindsay, 1979; p. 393
			-483,06	-429,25	46,36			Stumm, 1981; p. 751
			-483,10	-429,19	46,40			Garrels, 1965; p. 408
			-483,98	-429,20	46,36			Krauskopf, 1967; p. 658
			-483,12		46,40			Carvalho, 1977; p. 20
			-479,33	-425,47	46,40			Kubaschewski, 1979; p. 274
			-482,73	-428,90	46,34			Perry, 1973; p. 3-138
			-483,42	-429,60	46,40			Kaye, 1973; p. 237 Dean, 1987; p. 9-15
α -CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrato, HH)	s	145,15	-376,47			28,58	Slack, 1968; p. 138	
			-376,47	-343,02	31,20		Garrels, 1965; p. 408	
			-376,55		31,20		Kubaschewski, 1979; p. 274	
			-376,13				Perry, 1973; p. 3-138	
			-376,23	-342,79	31,17			Kaye, 1973; p. 237
	-343,41	31,20			Dean, 1987; p. 9-15			
β -CaSO ₄ .1/2H ₂ O	s	145,15	-375,97	-342,78	32,10		Garrels, 1965; p. 408	
			-375,73	-342,55	32,08		Kaye, 1973; p. 237	
			-376,35	-343,18	32,10		Dean, 1987; p. 9-15	

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte	
CaSO ₄ (II) (anidrita, AH)	s	136,14	-342,42			23,93	Slack, 1968; p. 138	
			-342,27				White, 1977	
			-342,53	-315,68	25,48			Stumm et al., 1981; p. 751
			-342,42	-315,56	25,50			Garrels, 1965; p. 408
			-342,30	-315,50	25,50			Krauskopf, 1967; p. 658
			-342,40		25,50			Carvalho, 1977; p. 20
			-342,76		25,50			Kubaschewski, 1979; p. 274
			-338,73	-311,90				Perry, 1973; p. 3-138
			-342,19	-315,35	25,48		23,79	Kaye, 1973; p. 237
			-342,76	-315,93	25,50		23,82	Dean, 1987; p. 9-15
α -CaSO ₄ (solúvel)	s	136,14	-340,27	-313,52	25,90		Garrels, 1965; p. 408	
			-336,58	-309,80			Perry, 1973; p. 3-138	
			-340,04	-313,32	25,89		23,88	Kaye, 1973; p. 237
			-340,64	-313,93	25,90		23,95	Dean, 1987; p. 9-15
β -CaSO ₄ (solúvel)	s	136,14	-339,21	-312,46	25,90		Garrels, 1965; p. 408	
			-335,52	-308,80				Perry, 1973; p. 3-138
			-338,99	-312,24	25,89		23,79	Kaye, 1973; p. 237
			-339,58	-312,87	25,90		23,67	Dean, 1987; p. 9-15
CaSO ₄ ^o (não ionizado)	aq	136,14		-312,67			Garrels, 1965; p. 408	
				-313,62				Lindsay, 1979; p. 393

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
H ₂ SO ₄	l	98,08	-193,91				IFDC, 1978; p. 163
H ₂ SO ₄ ^o	l	98,08		-177,95			Lindsay, 1979; p. 410
H ₂ SO ₄ (100%)	l					25,00	Duecker, 1974; p. 436
H ₂ SO ₄ (100%)	l					32,85	Perry, 1973; p. 3-135
H ₂ SO ₄ (100%)	l					32,77	White, 1977
H ₂ SO ₄ (100%)	l		-194,42	-164,83	37,47	33,18	Kaye, 1973; p. 247
H ₂ SO ₄ (100%)	l		-194,55	-164,93	37,50	33,20	Dean, 1987; p. 9-26
Soluções: [H ₂ SO ₄], %							
100,00	l		-193,91				Slack, 1968; p. 139
98,00	aq		-194,84				Slack, 1968; p. 139
95,00	aq		-196,18				Slack, 1968; p. 139
93,00	aq		-197,07				Slack, 1968; p. 139
91,59	aq		-197,67				Slack, 1968; p. 139
90,00	aq		-198,35				Slack, 1968; p. 139
85,00	aq		-200,42				Slack, 1968; p. 139
84,48	aq		-200,62				Slack, 1968; p. 139
78,40	aq		-202,73				Slack, 1968; p. 139
73,13	aq		-203,93				Slack, 1968; p. 139
70,00	aq		-204,21				Slack, 1968; p. 139
64,47	aq		-205,62				White, 1977
8,93 (1 molal)	aq		-217,32	-177,97	4,80		Slack, 1968; p. 139
							Dean, 1987; p. 9-26

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso; [molal] = moles/1.000 g de água.

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	Cp cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
H ₃ PO ₄	l	98,00	-299,80	-265,70	36,00	34,67	Dean, 1987; p. 9-27
H ₃ PO ₄ (100%)	l	98,00		-274,78			Lindsay, 1979; p. 407
H ₃ PO ₄ (1 molal)	aq		-307,92	-273,10	37,80		Dean, 1987; p. 9-27
H ₃ PO ₄	aq		-308,20	-274,20	42,10		Garrels, 1965; p. 419
			-307,71	-272,91	37,74		Stumm, 1981; p. 754
Soluções: [P ₂ O ₅], %							
	aq	61,17	-305,68				Slack, 1968; p. 139
	aq	52,95	-306,64				Slack, 1968; p. 139
	aq	46,68	-307,21				Slack, 1968; p. 139
	aq	43,47	-307,39				White, 1977
	aq	41,73	-307,59				Slack, 1968; p. 139
	aq	37,73	-307,84				Slack, 1968; p. 139
	aq	34,44	-308,04				Slack, 1968; p. 139
	aq	30,00	-308,25				IFDC, 1978; p. 163
	aq	29,31	-308,29				Slack, 1968; p. 139
	aq	25,51	-308,46				Slack, 1968; p. 139
	aq	22,59	-308,57				Slack, 1968; p. 139
	aq	19,28	-308,69				Slack, 1968; p. 139
	aq	15,49	308,81				Slack, 1968; p. 139
H ₂ O	l	18,02	-68,32				IFDC, 1978; p. 163
			-68,32	-56,69	16,71	18,00	Dean, 1987; p. 9-27

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso; [molal] = moles/1.000 g de água.

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
HF	l	20,01	-71,65		18,02	12,35	Dean, 1987; p. 9-26
HF (1 molal)	aq		-76,50	-70,95	21,20		Dean, 1987; p. 9-26
HF	aq		-75,56				IFDC, 1978; p. 163
			-78,66	-70,41	26,00		Garrels, 1965; p. 412
			-76,43	-70,89	21,19		Stumm, 1981; p. 752
Soluções: [HF], %							
	aq		-75,53				Slack, 1968; p. 139
18,17	aq		-75,61				Slack, 1968; p. 139
9,99	aq		-75,63				Slack, 1968; p. 139
5,26	aq		-75,65				Slack, 1968; p. 139
3,57	aq		-75,65				Slack, 1968; p. 139
2,70	aq		-75,66				Slack, 1968; p. 139
2,17	aq		-75,69				Slack, 1968; p. 139
1,10	aq		-75,70				Slack, 1968; p. 139
0,55	aq		-75,72				Slack, 1968; p. 139
0,37	aq		-75,74				Slack, 1968; p. 139
0,28	aq						Slack, 1968; p. 139
H ₂ SiF ₆	aq	144,09	-557,20				Slack, 1968; p. 139
	aq		-567,62				Ullmann's, 1988; p. 334
	aq		-572,51	-527,61			Testlenko, 1981; p. 1656
SiF ₄	g	104,09	-385,72	-375,62	67,47	17,59	Ullmann's, 1988; p. 334
			-385,71	-375,63	67,45	17,58	Kaye, 1973; p. 246
			-385,98	-375,88	67,49	17,60	Dean, 1987; p. 9-52

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso; [molal] = moles/1.000 g de água.

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
SiO ₂	s	60,08	-203,35			10,62	Slack, 1968; p. 138
			-205,40	-192,40			Castellan, 1972; p. 145, 256
			-205,40	-192,40	10,00		Garrels, 1965; p. 421
SiO ₂ (α -quartzo)	s	60,08		-204,75			Lindsay, 1979; p. 410
			-217,57	-204,61	9,98		Stumm, 1981; p. 755
			-217,60	-204,60	10,00		Krauskopf, 1967; p. 661
			-217,56	-204,62	9,98	10,60	Kaye, 1973; p. 247
			-217,72	-204,75	10,00	10,62	Dean, 1987; p. 9-52
H ₂ SiO ₃ (SiO ₂ .H ₂ O)	s	78,10	-284,10	-261,10	32,00		Dean, 1987; p. 9-28
	aq		-282,70	-258,00	26,00		Dean, 1987; p. 9-28
H ₄ SiO ₄ (SiO ₂ .2H ₂ O)	s	96,12	-354,00	-318,60	46,00		Dean, 1987; p. 9-28
	aq	96,12	-350,77	-314,49	42,99		Stumm, 1981; p. 755
H ₄ SiO ₄ (SiO ₂ .2H ₂ O)	aq		-300,30				Garrels, 1965; p. 421
			-351,00	-314,70	43,00		Dean, 1987; p. 9-28
H ₂ O	l	18,02	-68,32				IFDC, 1978; p. 163
			-68,26	-56,65	16,70	17,99	Kaye, 1973; p. 240
			-68,32	-56,69	16,71	18,00	Dean, 1987; p. 9-27

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso; [molal] = moles/1.000 g de água.

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
Fe ₂ O ₃ (hematita)	s	159,69	-196,80	-177,40	21,50		Krauskopf, 1967; p. 659
			-196,95	-177,39	20,88		Stumm, 1981; p. 753
			-196,50	-177,10	21,50		Garrels, 1965; p. 413
			-196,86	-177,27	20,88	24,79	Kaye, 1973; p. 241
			-197,00	-177,40	20,89	24,82	Dean, 1987; p. 9-30
Fe ₃ O ₄ (magnetita)	s	231,54	-267,80	-243,20	35,00		Krauskopf, 1967; p. 659
			-266,48	-241,86	34,87		Stumm, 1981; p. 753
			-267,00	-242,40	35,00		Garrels, 1965; p. 413
			-267,13	-242,55	34,97	34,25	Kaye, 1973; p. 241
			-267,30	-242,70	35,00	35,19	Dean, 1987; p. 9-30
FeOOH (goethita)	s	88,85	-130,40	-117,00	18,10		Krauskopf, 1967; p. 659
			-133,59	-116,70	14,45		Stumm, 1981; p. 753
				-117,42			Lindsay, 1979; p. 398
FeTiO ₃ (ilmenita)	s		-297,90		25,30	23,78	Dean, 1987; p. 9-30
CaTiO ₃ (perovskita)	s	135,96	-396,90	-376,50	22,38	23,34	Dean, 1987; p. 9-15

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
CaMg(SiO ₃) ₂ (diopísídeo)	s		-766,30	-724,62	34,16	39,80	Lindsay, 1979; p. 3983 Dean, 1987; p. 9-14
Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈ (serpentina)	s			-1.933,85			Lindsay, 1979; p. 403
Mg _{1,6} Fe(II) _{0,4} SiO ₄ (olivina)	s			-460,08			Lindsay, 1979; p. 403
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (talco)	s		-1.415,50	-1.320,56	62,30	76,90	Lindsay, 1979; p. 403 Dean, 1987; p. 9-34
KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂ (flogopita)	s			-1.461,63			Lindsay, 1979; p. 390
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈ .2H ₂ O (vermiculita)	s			-1.422,85			Lindsay, 1979; p. 403
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ (moscovita)	s		-1.430,30	-1.339,15	73,20		Lindsay, 1979; p. 390 Dean, 1987; p. 9-43
Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ (clorita)	s			-1.975,56			Lindsay, 1979; p. 390

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 °C e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico ^(a)

Fórmula	Estado	M. molecular g/gmol	ΔH° kcal/gmol	ΔG° kcal/gmol	S° cal/gmol.grau	C_p cal/gmol. $^\circ C$	Fonte
CaCO ₃ (calcita)	s	100,09	-289,50	-269,78		19,57	Slack, 1968; p. 138
			-288,45	-270,18			Castellan, 1972; p. 145, 256
			-288,30	-269,30	22,20		Lindsay, 1979; p. 392
			-288,38	-269,61	21,90		Krauskopf, 1967; p. 658
			-288,45	-269,78	22,20		Stumm, 1981; p. 751
			-288,26	-269,61	22,19	19,56	Garrels, 1965; p. 408
		-288,46	-269,80	22,20	19,57	Kaye, 1973; p. 237	
						Dean, 1987; p. 9-13	
CaMg(CO ₃) ₂ (dolomita)	s	184,40	-555,20	-516,31	37,07		Stumm, 1981; p. 751
			-557,60	-518,70	37,10		Krauskopf, 1967; p. 658
			-556,00	-517,10	37,09	37,65	Dean, 1987; p. 9-13
Al ₂ (SO ₄) ₃	aq	342,15	-906,00	-766,00	-139,40		Dean, 1987; p. 9-5
			-675,20	-536,10	-136,40		Dean, 1987; p. 9-30
MgSO ₄	aq	120,37	-328,90	-286,70	-28,20		Dean, 1987; p. 9-34
K ₂ SO ₄	aq	174,26	-337,96	-313,37	53,80		Dean, 1987; p. 9-46
K ₂ SiF ₆	aq	220,27	-691,60	-661,10	78,20		Dean, 1987; p. 9-46
Na ₂ SiF ₆	aq	188,06	-685,10				Dean, 1987; p. 9-57

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 $^\circ C$ e 1 atm; (l) líquido; (aq) aquoso; (s) sólido; (g) gasoso

Tabela A.1 (Cont.) - Propriedades termodinâmicas de substâncias inorgânicas envolvidas na produção de ácido fosfórico

Miscelânea	M. molecular	ΔH°	ΔG°	S°	C_p	Fonte
Fórmula	Estado	kcal/gmol	kcal/gmol	cal/gmol.grau	cal/gmol.°C	
SiF_6^{2-}	aq	-570,63	-525,32	29,19		Ullmann's, 1988; p. 334
		-558,50	-511,00	-12 (?)		Garrels, 1965; p. 421
		-571,00	-525,70	29,20		Dean, 1987; p. 9-52
		-570,63	-525,34	29,19		Kaye, 1973; p. 246
$H_3SiO_4^{1-}$	aq		-286,80			Garrels, 1965; p. 421
CaF_2	c	-290,20			15,94	Slack, 1968; p. 138
		-291,87				White, 1977
$NaAlSi_3O_8$ (albita)	s	-938,80	-885,50	50,20		Krauskopf, 1967; p. 661
		-939,88	-886,52			Stumm, 1981; p. 750
		-940,50	-887,10	49,57	49,02	Dean, 1987; p. 9-54
$KAlSi_3O_8$	s	-947,50	-893,80	52,50		Krauskopf, 1967; p. 661
$CaAl_2Si_2O_8$ (anortita)	s	-1.013,42	-959,52	47,53		Stumm, 1981; p. 750
			-960,68			Lindsay, 1979; p. 389
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (caulinita)	s	-984,05	-884,50	48,49		Garrels, 1965; p. 403
		-979,60	-907,38	48,50	58,62	Stumm, 1981; p. 749
			-903,00			Dean, 1987; p. 9-5
			-909,23			Lindsay, 1979; p. 389

Notas: a) valores tabelados para condição padrão: 25 °C e 1 atm; (s) sólido; (l) líquido; (aq) aquoso; (g) gasoso

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSEN, L. B.; WENZEL, L. A. **Introduction to Chemical Engineering**. New York, McGraw-Hill, 1961.
- AGRICOLA, G. **DE RE METALLICA, 1556**. Tansl. H. C. Hoover & L. H. Hoover. New York, Dover Publications, 1986.
- ANDA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS. **Plano Nacional de Fertilizantes**. São Paulo, 1987.
- AQUINO, J. A. **Estudo de flotação em coluna com minério de Itataia**. Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN, 1991.
- BANFORD, C. R. **IMC's new plant shows off latest H₃PO₄ know-how**. Chemical Engineering, May 27, p. 100, 1963.
- BARLOY, M. **UCEGO FILTER**. Societé Rhône-Progil, France (Paris), january, 1973.
- BARRETO, J. A. **Características de aplicação de agitadores aos processo químicos**. Revista Brasileira de Engenharia Química, Julho, 1986.
- BATOZ, J.F. **New Phosphoric reactor Air-Cooling System**. CEP Technical Manual. Sulfuric/Phosphoric Acid Plant Operations. New York, American Institute of Chemical Engineers, 1982.
- BECKER, P. **Phosphates and Phosphoric Acid - Raw materials, technology and economics of the wet process**. New York, Marcel Dekker, 1983.
- BEER, F. P., JOHNSTON JR, E. R. **Mecânica Vetorial para engenheiros - dinâmica**. Vol II. São Paulo, McGraw-Hill, 1980. p: 201-213.
- BENNETT, R. C. **Matching Crystallizer to Material**. Chemical Engineering, May 23, 1988.
- BIRD, R. B.; et alli. **Transport Phenomena**. New York, John Willey & Sons, 1960. p:3-1 a 3-55.
- BLUMRICH, W. E.; KOENING, H. J.; SWHEHR, E. W. **The Fisons HDH Phosphoric Acid Process**. Chemical Engineering Process, November, 1978.
- BOUKKOLINI, N. V. **Phosphate Fertilizers in Russia**. IFA – International Fertilizer Industry Association, 1998.
- BRAN, R., SOUZA, Z. **Máquinas de Fluxo - Turbinas, bombas e ventiladores**. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico SA, 1984. p: 131-145, 225-255.

- BRÖTZ, W. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**. Transltd. by David A. Diener and John A. Weaver. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1965.
- BROWN, G.G. & ASSOCIATES. **Unit Operations**. New York, 1950. p: 503-509.
- BUDZ, J.; JONES, A. G.; MULLIN, J. W. **Effect of Selected Impurities on the Continuous Precipitation of Calcium Sulphate (Gypsum)**. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1985. 36, 153-161.
- CALMANOVICI, C.E. **Contribution a l'etude des phenomenes de dissolution et de cristallisation du procede dihydrate de production d'acide phosphorique**. Toulouse, 1994. 210p. Tese (Doutorado) - L'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- CAMPOS FILHO, M. P. **Introdução à Metalurgia Extrativa e Siderurgia**. Rio de Janeiro, LCT/FUNCAMP, 1981.
- CARVALHO, J. L. et al. **Dados Termodinâmicos para Metalurgistas**. Belo Horizonte, UFMG, 1977.
- CARVALHO, J. R.; MORAES, P. L. J. **Órgãos de Máquinas – Dimensionamento**. Rio de Janeiro, Livros técnicos e Científicos Editora S/A, 1984.
- CASTELLAN, G. W. **FÍSICO-QUÍMICA**. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1972.
- CHIEN, S. H.; BLACK, C. A. **Free Energy of Formation of Carbonate Apatites in Some Phosphate Rocks**. Soil Science, Vol. 40, p. 234, 1976.
- CHIEN, S. H. **Thermodynamic considerations on the solubility of phosphate rock**. Soil Science, Vol. 123, No. 2, p. 117, 1977.
- CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASSARE, K. **Cinética da oxidação da pirita em soluções de carbonato de sódio**. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 11., Natal, 1985. Anais, Natal, p. 283 - 297, 1985.
- CIMINELLI, V. S.; SILVA, R. M.; SILVA, G. L.; RODRIGUES, S. A. **The Influence of Mineralogical Variations on the Reactivity of Phosphate Rocks from the Araxa District, Brazil**. 1989 TMS annual meeting, The Minerals, Metals & Materials Society, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Las Vegas, Nevada, Feb/March, 1989.
- CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASSARE, K. **Kinetics of Pirite Oxidation in Sodium Carbonate Solutions**. Metallurgical and Materials Transactions, Vol 26B, p. 209 - 218, 1995.
- CONTINO, A. V. **Improve plant performance via statistical process control**. Chemical Engineering, July 20, 1987.

- COPEBRÁS. **Dados industriais da fábrica de ácido fosfórico.** 1998.
- COPEBRÁS. **Dados industriais da fábrica de ácido fosfórico.** 1999.
- COPPEE-RUST. **The Prayon processes for phosphoric acid manufacture.** s.d.
- CORBRIDGE, D. E. C. **Phosphorus - An outline of its chemistry, biochemistry and technology.** Amsterdam, Elsevier, 1985.
- CORBRIDGE, D.E.C. **The Structural Chemistry of Phosphorus.** Amsterdam, Elsevier, 1974.
- COSTA, S. L. S.; SESHADRI, V.; COTA, A.M. **Análise da circulação do ácido no processo RH de desgaseificação a vácuo através de modelamento a frio.** In Simpósio ABM sobre Aciaria e Fornos Elétricos. Vitória (ES), 1982.
- DAHLGREN, S. E. **Physico-Chemical Background of Phosphoric Acid Manufacture by Wet Process.** Acta Polytechnica Scandinavia, P 271. Landskrona, 1960a.
- DAHLGREN, S. E. **Calcium Sulfate Transitions in Superphosphates.** Agricultural and Food Chemistry, v 8, n. 5, Sept. - Oct., 1960b.
- DANA, J. D.; HURLBUT, C. S. **Manual de Mineralogia.** Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1974.
- DAVISTER, A.; THIRION, F. **Simultaneous production of merchant grade calcium sulphate and high strength phosphoric acid.** In: IFA Technical Conference, Paris, 1984.
- DAVISTER, A.; BOURGOUT, A.; SMITH, P. A. **Equipment design makes both new plants and revamps cost effective as regards energy, maintenance and recovery.** Société Chimique PRAYON-RUPEL, Belgium, 1986.
- DEAN, J. A. **LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY.** 13. ed. Singapore, McGrawHill, 13.ed. , 1987.
- DEC, A.; Costa, F.J.R; Ganzer, M. A. **Rochas Nacionais na Produção de Ácido Fosfórico.** In: I Encontro sobre Ácido Fosfórico, ABIQUIM, São Paulo, 1985.
- DEER, W. E.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução.** Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1966.
- DICKEY, D. S. **Liquid Agitation.** In: Handbook of Chemical Engineering Calculations. Chopey, N. P., Hichs, T. G. New York, McGraw-Hill, 1984. p: 12-1 a 12-20.

- DJOLOLIAN, C.; BILLAUD, D. **Absorbing Fluorine Compounds from Waste Gases.** Chemical Engineering Process, November, 1978.
- DOROZHKIN, S. V. **Dissolution Kinetics of Fluorapatite.** Phosphorus & Potassium, No. 186, p. 24 - 26, 1993.
- DOROZHKIN, S. V. **Fundamentals of the Wet-Process Phosphoric Acid Production. 1. Kinetics and Mechanism of the Phosphate Rock Dissolution.** Ind. Eng. Chem. Res., No. 35, p. 4328 - 4335, 1996.
- DORR OLIVER. **Manual de operação de planta de ácido de fosfórico.** São Paulo, 1968.
- DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Process.** New York, McGraw-Hill, 1988.
- DUCROS, M. Rhône-Poulenc improves the single-tank phosphoric acid process - single agitator, faster filter. **Phosphorus & Potassium**, No. 88, March/April, 1977.
- DUECKER, W.W.; WEST, J. R. **The manufacture of Sulfuric Acid.** New York, Van Nostrand Reinhold, 1974.
- EARL, C.; DAVISTER, A. ; THIRION, F. **The Davy/Prayon high strength phosphoric acid process: cogenerations ideal partner.** In: Annual Joint Meeting of the Central Florida and Peninsular Sections of the American Institute of Chemical Engineers, May 25, 1985.
- EGAN, E. P.; WAKEFIELD, Z. T.; ELMORE, K. L. **Thermodynamic Properties of Fluorapatite, 15 to 1600 °K.** Journal of American Chemical Society, Vol. 73, p. 5581, 1951..
- FAIR, J. R. et al. **Liquid - Gas Systems.** In: Chemical Engineers' Handbook. 5. ed. Perry, R. H.; Chilton, C. H. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- FCO - Fundação Christiano Ottoni. **Estudos de viabilidade técnica de melhoria da qualidade do concentrado da Fosfertil.** Belo Horizonte, 1989.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** Upper Saddle River, NJ, Prentice-Hall, 1992.
- FOSTER, R. **Inovação: a vantagem do atacante.** São Paulo, Best Seeller, 1988.
- GARRELS, R. M.; CHRIST, C. L. **Solutions, Minerals and Equilibria.** San Francisco, Freeman, Cooper & Company, 1965.
- GARSIDE, J.; DAVEY, R.J.; JONES, A. G. **Avances in Industrial Crystallization.** Oxford, Butterworth, 1991.

- GATES, L. E., MORTON, J. R.; FOUNDY, P. L. **Selecting agitator systems to suspended solids in liquids.** Chemical Engineering, May 24, 1976.
- GENCK, W. J. **Mixing in Crystallizations.** Chemical Processing, November, 1994.
- GILBERT, Jr., R. L. **Crystallization of gypsum in wet process phosphoric acid.** I&EC process Design and Development, Vol. 5, No.4, p. 388, October, 1966.
- GILBERT, Jr., R. L. **Stability of calcium sulfate hydrates in wet phosphoric acid.** I&EC process Design and Development, Vol. 6, No. 3, p. 371, July, 1967.
- GILES, R. V. **Mecânica dos fluidos e hidráulica.** Coleção Schaum - São Paulo, McGraw-Hill, 1976. p: 4-5, 72-73, 123-124, 288-361.
- GILL, W. N. **Heat Transfer in Crystal Growth Dynamics.** Chemical Engineering Progress, July, 1989.
- GOIASFÉRTIL. **Classificação do concentrado da Goiasfértil.** Catalão, 1988.
- GREMILLION, L. R.; Mc CLELLAN, G. H.; LEHR, J. R. **Characterization of twelve phosphate rock concentrates from Tapira, Brazil.** TVA, Muscle Shoals, 1975a.
- GREMILLION, L. R.; Mc CLELLAN, G. H.; LEHR, J. R. **Characterization of two phosphate rock samples from Patos de Minas, Brazil.** TVA, Muscle Shoals, 1975b.
- GREMILLION, L. R.; LEHR, J. R. **Characterization of phosphate rock sample from Araxá, Brazil.** TVA, Muscle Shoals, 1976.
- HABASHI, F. **Principles of Extractive Metallurgy.** New York, Gordon Breach, 1969.
- HABASHI, F. **A Textbook of Hydrometallurgy.** Quebec, Métallurgie Extractive Quebec, Enr., 1993.
- HANSEN, A. O.; DANOS, R. J. **Scrubbers for Phosphoric Acid Plants.** Chemical Engineering Process, March, 1982.
- HASSON, D.; MENSAH, J.A.; METCALFE, J. **Filterability of Gypsum Crystallized in Phosphoric Acid Solution in the Presence of Ionic Impurities.** Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29, 867-875.
- HICKS, R. W., MORTON, J. R.; FENIC, J. G. **How to design agitators for desired process response.** Chemical Engineering, April 26, 1976.
- HILL, C. G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design.** New York, John Wiley & Sons, 1977.

- HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M.; RAGATZ, R. A. **Princípios dos Processos Químicos**. Porto, Lopes da Silva Editora, 1984.
- HOUGHTALING, S.; WING, J. H. **Hemi or hemi-di our future**. /Apresentado no AIChE Spring National Meeting, New Orleans, LA, USA, April 2, 1992.
- IFA – International Fertilizer Industry Association. **FERTILIZERS AND RAW MATERIALS SUPPLY AND SUPPLY/DEMAND BALANCES**. Paris, France, June 1999.
- IFDC - INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER. **Fertilizer Manual**. _____, 1978.
- IPT- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Tecnologia de fertilizantes fosfatados**. São Paulo, 1980.
- ITEP - FUNDAÇÃO INSTITUTO TECNOLÓGICO DO ESTADO DE PERNAMBUCO. **Tratamento de minérios e hidrometalurgia**. Recife, 1980.
- IVANOV, E. V.; ZINYUK, R. Y. **Kinetic Characteristics of the Process of Dissolving Apatite in Phosphoric Acid**. New York, Plenum Publishing Co, 1977.
- JANSZ, J. J. C. **A stochastic modelling approach to chemically controlled dissolution of ground minerals**. Hydrometallurgy, 12, p. 225 - 243, 1894
- JONES, D. G. **Introdução à tecnologia química**. São Paulo, Edgard Blucher, 1971.
- JUN, L.; HUA, W.J.; XIANG, Z.Y. **Effects of the Impurities on the Habit of Gypsum in Wet-Process Phosphoric Acid**. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 2657-2661.
- KAYE, G. W.; LABY, T. H. **Tables of Physical and Chemical Constants**. London, Longman, 1973.
- KRAUSKOPF, K. B. **Introduction to Geochemistry**. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1967.
- KUBASCHEWSKI, O; ALCOCK, C. B. **Metallurgical Thermochemistry**. 5. ed. Oxford, Pergamon Press, 1979.
- KUTZ, M. **Mechanical Engineers' Handbook**. New York, John Wiley, 1986.
- LARSON, M. A; GARSIDE, J. **Crystallizer Design Techniques Using the Population Balance**. The Chemical Engineer, June, 1973.
- LARSON, M. A. **Guidelines for Selecting a Crystallizer**. Chemical Engineering, February, 13, 1978.

- LEHR, J. R. Phosphate Raw Materials and Fertilizers: Part I - A Look Ahead. In: THE ROLE OF PHOSPHORUS IN AGRICULTURE. Muscle Shoals, USA, 1980. **Proceedings**. Muscle Shoals, American Society of Agronomy, 1980. p. 81.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Trad. de Sérgio Fuchs Calil e Pedro Maurício Büchler. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1974. 2v.
- LEYSHON, D. W. **A single tank phosphoric acid reactor for today's higher costs and lower rock quality**. Phosphorus & Potassium, No. 97, September-October, p. 42, 1978.
- LEYSHON, D. W. **Phosphoric acid technology at large – Part II**. Phosphorus & Potassium, No. 224, November-December, p.19, 1999.
- LIN, K. H.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Reaction Kinetics, Reactor Design and Thermodynamics**. In: Chemical Engineers' Handbook. 5. ed. Perry, R. H.; Chilton, C. H. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibria in Soils**. New York, John Wiley, 1979.
- LOPES, A. S.; VASCONCELLOS, C. A.; NOVAIS, R. F. Adubação Fosfatada em Algumas Culturas nos Estados de Minas Gerais, Espírito Santo e Rio de Janeiro. In: ADUBAÇÃO FOSFATADA NO BRASIL. Brasília, EMBRAPA, 1980. p. 165.
- LOWENSTEIN, J. G. **The Pilot Plant**. Chemical Engineering, December 9/23, 1985.
- LÚCIO, A. **Físico Química Metalúrgica**. Belo Horizonte, UFMG, 1981. p. 196
- LUDWIG, E. E. **Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants**. Houston, Texas, Gulf Publishing Company, 1977. Vol I - p: 160-181.
- MADDOX, R. N. **Gas Absorption**. In: Chemical Engineers' Handbook. 5. ed. Perry, R. H.; Chilton, C. H. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- McCABE, W. L. ; SMITH, J. C. **Unit operations of chemical engineering**. New York, McGraw-Hill, 1967. p: 22-27, 47-55, 62-66, 72-82, 241-275.
- McCLELLAN, G. H.; GREMILLION, L. R. Evaluation of Phosphatic Raw Materials. In: THE ROLE OF PHOSPHORUS IN AGRICULTURE. Muscle Shoals, USA, 1980. **Proceedings**. Muscle Shoals, American Society of Agronomy, 1980. p. 43.
- McKETTA, J. J. **Unit operations Handbook**. Vol 2. New York, Marcel Dekker, 1993.
- MELCONIAN, S. **Elementos de Máquinas**. São Paulo, Livros Érica Editora Ltda, 1995.

- MIYAMOTO, M.; KUBO, M. **The commercial use of Kola phosphate in Nissan C process (New Nissan phosphoric acid process) plant.** In: TECHNICAL-ECONOMIC CONFERENCE - FERTILIZER TECHNOLOGY, Orlando (Florida, USA), 1978. Reprints. ISMA, 1978.
- MOLDOVAN, I.; POPOVICI, N.; CHIVU, G. **The Technology of Mineral Fertilizers.** London, British Sulphur, 1969.
- MONALDI, R. et al. **Revamping and Energy Cost Reduction Obtained in one Montedison's Phosphoric Acid Plants with Low Investment Cost.** In: Technical Conference Kallithea (Greece), 1982.; Reprints, IFA, 1982.
- MULLIN, J.W. **Crystallisation.** London, Butterworths, 1972
- NÝVLT, JAROSLAV. **Industrial Crystallisation from Solutions.** London, Butterworths, 1971.
- OBLAD, E. **A Model for the Kinetics of dissolution of Solid Particles.** University of Utah, 1973.
- OLDSHUE, J. Y. **Fluid Mixing Technology.** New York, Chemical Engineering McGraw-Hill, 1983. p: 1-31, 43-45, 57-65, 95-123, 169-179, 325-331, 407-421.
- O'MALLEY, M. L.; LIDDELL, K. C. **A Rate for the Initial Stage of Leaching of CuFeS_2 by Aqueous FeCl_3 , DCl and NaCl .** Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics, The Metallurgical Society, Inc, Warrendale, 1986.
- PAA – PAULO ABIB ENGENHARIA. **Avaliação das rochas fosfáticas de Araxá e Catalão para produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados.** Belo Horizonte, 1979.
- PAA – PAULO ABIB ENGENHARIA. **Caracterização de concentrados de fosfato da Usina Péricles Nestor Lochi.** São Paulo, 1988.
- PACL, Z. et al. **The reactivity of natural phosphates.** Phosphorus & Potassium, No. 98, November/December, 1978.
- PAGE, J. S. **Conceptual Cost Estimating Manual.** Houston, Texas, Gulf Publishing Company, 1984.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineers' Handbook.** 5. ed. Perry, R. H.; Chilton, C. H. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K.D. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers.** Singapore, McGraw-Hill, 1991.

- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Gypsum separation in phosphoric acid manufacture.** London, British Sulphur Publishing, P&K No. 106, november-december, p. 41, 1980.
- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Prayon's high strength double dihydrate phosphoric acid process.** London, British Sulphur Publishing, P&K No. 140, november-december, p. 31, 1985.
- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Prayon displays its phosphate technology and operations.** London, British Sulphur Publishing, P&K No. 174, july-august, p. 38, 1991a.
- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Reactors, agitators and filters for phosphoric acid plants.** London, British Sulphur Publishing, P&K No. 174, July-August 1991b.
- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Phosacid Plant Revamps: Modernize, modify and maximize.** London, British Sulphur Publishing, P&K No. 204, July-August 1996.
- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Phosphoric acid technology at large.** London, British Sulphur Publishing, P&K No. 221, May – June 1999.
- PIKE, J. J. **Vapour pressures of phos-acid solutions.** Chemical Eng. 74 (6)p 192, March 13, 1967. (Fisons references).
- POSNER, A. S.; BLUMENTHAL, N. C.; BETTS, F. **Formation and Structure of Chemically Precipitated Hydroxyapatites.** In: 2nd INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS. Boston, USA, 1980. **Proceedings.** Boston, Imphos, 1980. p. 25.
- RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of Particulate Process: Analysis and Techniques in Continuous Crystallization.** New York, Academic Press, 1971.
- RING, T. A. **Making powders.** Chemtech, january, 1988.
- ROBINSON, N. **Phosphoric acid technology.** In: THE ROLE OF PHOSPHORUS IN AGRICULTURE, Muscle Shoals, 1976. **Proceedings.** Madison, Wisconsin - USA, American Society of Agronomy, Inc., 1980. p. 151 – 183.
- ROBINSON, N. **Fisons' experience on effect of phosphate rock impurities on phosphoric acid plant performance.** In: TECHNICAL-ECONOMIC CONFERENCE - FERTILIZER TECHNOLOGY, Orlando (Florida, USA), 1978. **Reprints.** ISMA, 1978.
- ROBINSON, N. **Procedures to evaluate phosphate rocks for phosphoric acid manufacture.** Norsk Hydro Fertilizers. U. K., 1982.

- ROCHA, S. D. F. **Efeito dos Íons Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+2} e de Surfactantes na Precipitação do Sulfato de Cálcio em Soluções de Ácido Fosfórico.** Dissertação de Mestrado, UFMG, 1991.
- RODRIGUES, A. J.; BRANDÃO, P. R. G. **The effect of crystal chemistry properties on flotability of apatite.** XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, Australia, 1993. p. 1479.
- SARIG, S.; MULLIN, J.W. **Effect of Trace Impurities on Calcium Sulphate Precipitation.** J. Chem. Tech. Biotechnol. 1982. 32, 525-531.
- SAUCHELLI, V. **Química y tecnologia de los fertilizantes.** México, Companhia Editora Continental, 1966.
- SCOTT, W. C., PATTERSON, G. G., HODGE, C. A. **Status of modern wet-process phosphoric acid technology.** Fertilizers Solutions Magazine, March-April, 1974.
- SHAMES, I. H. **Mecânica dos fluidos - Princípios Básicos.** São Paulo, Edgard Blucher, 1973. Vol I - p: 78-158,. Vol II - p: 323-341.
- SHERWOOD, T. K. **Projeto de processos da indústria química.** São Paulo, Edgard Blucher, 1972.
- SHERWOOD, T. K.; PIGFORD, R. L.; WILKE, C. R. **Mass Transfer.** Tokyo, McGraw-Hill Kogakuscha, 1975.
- SHREVE, R. N.; BRINK Jr, J. A. **Indústrias de Processos Químicos.** Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.
- SILLEN, L. G. **Stability constants of metal-ion complexes.** Section I: Inorganic ligands. The Chemical society, Burlington House, London, 1964.
- SILVA, R. M. **Caracterização química dos concentrados de Patos de Minas para produção de ácido fosfórico e superfosfatos.** Belo Horizonte, 1978.
- SILVA, R. M. et al. **Processamento químico do minério de Itataia - Ceará para produção de ácido fosfórico.** Teste em escala piloto. Belo Horizonte, 1979.
- SILVA, R. M. et al. **Produção de ácido fosfórico, superfosfato triplo e fosfato de monoamônio a partir de concentrado apatítico da Arafertil.** São Paulo, 1980a.
- SILVA, R. M.; RIEDER, J.H.; SMITH, P.A. **Processo e Aparelho para Fabricação de Ácido Fosfórico.** Araxá S/A Fertilizantes e Produtos Químicos. PI 8.008.385, 1980b.
- SILVA, R. M. **Desenvolvimento do Processo Arafertil de Produção de Ácido Fosfórico.** São Paulo, 1981.

- SILVA, R. M.; CARVALHO, V. J. **Processo Arafós – Produção de ácido fosfórico via dihidrato.** In: I Encontro sobre Ácido Fosfórico, ABIQUIM, São Paulo, 1985.
- SILVA, G. L.; RODRIGUES, S. A.; SILVA, R.M. **Cinética de Solubilização de Concentrados fosfáticos da Arafertil.** In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Produção de Fertilizantes. Vol II. São Paulo, CEFER, 1988.
- SILVA, R. M. **Qualidade da rocha fosfática na produção de ácido fosfórico da Ind. Carboquímica Catarinense - ICC.** Araxá, 1989.
- SILVA, G. L. et al. **Efeito do nível de alteração mineralógica no grau de hidrofobicidade das apatitas.** Araxá, 1990.
- SILVA, R. M. **Qualidade de concentrados fosfatos de Tapira para produção de ácido fosfórico.** Araxá, 1992a.
- SILVA, R. M. **Estudo de Alternativas para Redução do Teor de Ferro em Ácido Fosfórico.** Araxá, 1992b.
- SILVA, R. M. **Minerais Associados às Apatitas: Análise de sua influência na produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados.** Dissertação de Mestrado, USP, 1994.
- SILVA, R. M. **Análise Comparativa de Processos de Produção de Ácido Fosfórico.** Araxá, 1997a
- SILVA, R. M. **Mistura de Líquidos por Agitação Mecânica – Aplicações e dimensionamento básico de agitadores mecânicos.** Araxá, 1997b.
- SILVA, R. M. **Engenharia de acompanhamento de processos químicos.** Araxá, 1999.
- SILVERMAN, S. R.; FUYAT, R. K.; WEISER, J. D. **Quantitative determination fo calcite associated with carbonate-bearing apatites.** American Mineralogist, v. 37, 1952.
- SISSOM, L. E., et alli. **Fenômenos de Transporte.** Traduzido por Adir M. Luiz. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1979. p: 445-457.
- SISSOM, L. E., PITTS, D. R. **Fenômenos de transporte - Transmissão de calor, mecânica dos fluidos e transferência de massa.** São Paulo, McGraw-Hill, 1981. p: 163-197.
- SLACK, A. V. **Phosphoric Acid.** New York, Macel Dekker, 1968. V. 1. p. 6-11, 307-320, 331-338 e 408-410
- SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics.** 2. ed. Tokyo, McGraw-Hill, 1970.

- SMITH, A. N.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. **A Model Describing the Kinetics of Dissolution of Hydroxyapatite.** _____, 1977.
- SMITH, R. **Chemical Process Design.** New York, McGraw-Hill, 1995.
- SMITH, P. A. **Prayon's hemihydrate technologies.** In: AICHE CENTRAL FLORIDA SECTION 21st ANNUAL MEMORIAL WEEKEND CONFERENCE ON PHOSPHATE & SULFURIC ACID TECHNOLOGY, Clearwater (Florida, USA), May, 1997.
- SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry.** New York, John Wiley & Sons, 1980.
- SOUZA, Z. **Dimensionamento de Máquinas de Fluxo - Turbinas, bombas e ventiladores.** São Paulo, Edgard Blucher, 1991. p: 8-33, 139-146.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry.** New York, John Wiley, 1981.
- TAYLOR, D. W. **The Speed and Power of Ships.** Washington, US Government Printing Office, 1943. p: 87-151.
- TERRON, L. R. **Conceitos fundamentais de agitação de líquidos.** Revista Brasileira de Engenharia Química, Janeiro/Março, 1986.
- TESLENKO, V. V.; RAKOV, E. G. **Properties of fluosilicic acid.** The Soviet Chemical Industry, 13:12, 1981.
- TREYBAL, R. E. **Mass Transfer Operations.** Singapore, McGraw-Hill, 1980.
- TRIFONOV, D. N.; TRIFONOV, V. D. **Chemical elements - how they were discovered.** Moscou, MIR, 1982.
- UHL, V. W.; GRAY, J. B. **Mixing Theory and Practice.** Orlando, Florida, Academic Press, 1966. Vol I - p: 1-5, 111-143, 179-225. Vol II - p: 287-322.
- ULBRECHT, J.; PATTERSON, G. K. **Mixing of Liquids by Mechanical Agitation.** New York, Gordon and Breach, 1985.
- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. **Fuorine compounds.** A11, 1988.
- UPADHYAYA, G. S.; DUBE, R. K. **Problemas de termodinámica y cinética en metalurgia.** Buenos Aires, Editorial Géminis, 1979.
- UUSITALO, E. et al. **Experiences in phosphoric acid production with hemihydrate and dihydrate process.** In: TECHNICAL-ECONOMIC CONFERENCE - FERTILIZER TECHNOLOGY, Orlando (Florida, USA), 1978. Reprints. ISMA, 1978.

- VAN WAZER, J. R. **Phosphorus and Its Compounds**, v. II. London, Interscience, 1961.
- ZIOLINSKI, S. Reactivity of fluorapatite in $H_3PO_4 - H_2SO_4$ solutions. In: 10th INTERN. SYMP. REACTIVITY OF SOLIDS. Düren, 1984
- WAGGAMAN, H. W. **Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers**. Hafner Publishing, New York, 1969.
- WELLS, G. L.; ROSE, L. M. **The Art of Chemical Process Design**. Amsterdam, Elsevier, 1986.
- WHITE, M. S. **Thermochemistry of the superphosphate reaction**. New Zealand Journal of Science, Vol. 20, p. 145-9, 1977.
- WIRSCHING, F. **Gypsum**. Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie. V. 12, Weinheim, Verlag Chemie, 1978.
- WITKAMP, G. J. **Crystallization of Calcium Sulfate and Uptake of Impurities**. Alblaserdam, O. Kanters, 1989.
- YOUNG, R. A. Large Effects from Small Structural Differences in Apatites. In: 2nd INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS. Boston, USA, 1980. **Proceedings**. Boston, Imphos, 1980. p. 73.