

ROBERTO MATTIOLI SILVA

**MINERAIS ASSOCIADOS AS APATITAS:
ANALISE DE SUA INFLUÊNCIA NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO
FOSFÓRICO E FERTILIZANTES FOSFATADOS**

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

Araxá - 1994

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

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

**MINERAIS ASSOCIADOS AS APATITAS:
ANALISE DE SUA INFLUÊNCIA NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO
FOSFÓRICO E FERTILIZANTES FOSFATADOS**

Por

Roberto Mattioli Silva

Curso de Mestrado em Engenharia Mineral
Orientador: Prof. Dr. Antônio E. Clark Peres

Projeto Araxá
Coordenação: Prof. Dr. Eduardo Camilher Damasceno

Araxá - 1994

Aos meus queridos pais, Onofre e Nilza.
A minha querida família, Neila, Fernando
e Leandro.
Pela compreensão e inestimáveis incentivos
recebidos!

Agradecimentos

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

Todavia, externo o meu reconhecimento a todos, e em especial a: Prof. Dr. Antônio E. Clark Peres, Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, Prof. Dr. Eduardo Camilher Damasceno, Eng. Clóvis Gomes Leal, Dr. Fausto de Ávila, Dr. Goodson Barbosa de Moura, Dr. Guido Hirata, Sr. Geraldo Luiz da Silva, Eng. José Francisco da Silva Filho, Dr. José Ludovico dos Reis, Eng. José Maria Nogueira de Assis, Eng. José Roberto P. Marinho, Eng. John Sinden, Eng. Luiz Antonio Fonseca de Barros, Eng. Luiz Fernando Quirino, Dr. Michelangelo Falino, Dr. Nelson Pereira dos Reis, Prof. Noé Chaves, Dr. Otávio Lage de Siqueira Filho, Sr. Oscar Montandon, Dr. Paul A. Smith, Dr. Paulo R. F. Assumpção, Eng. Rogério C. Rios, Dr. Roberto Luiz F. Arantes, Sr. Sérgio Starling.

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

- . Associação dos Produtores de Adubos Líquidos - APAL.
- . Arafertil S.A.
- . Copebrás S.A.
- . Cooperativa Agropecuária de Araxá Ltda.
- . Fosfertil S.A.
- . Ibrafos
- . Jalles Machado Açúcar e Alcool S.A.
- . Solo Verde Fertilizantes e Minerais Ltda.

Gostaria de destacar a colaboração da Prefeitura Municipal de Araxá, através do Exmo. Dr. Jeová Moreira da Costa, Prefeito da Cidade de Araxá, e dos amigos da Secretaria Municipal de Indústria, Comércio e Turismo, pelo apoio recebido.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
RESUMO	
"ABSTRACT"	
1 INTRODUÇÃO	1
2 FORMAÇÃO E ALTERAÇÃO DE MINERAIS	8
2.1 Formação de Depósitos Fosfáticos	8
2.1.1 Aspectos Geoquímicos	9
2.1.2 Tipologias de Minérios	33
2.2 Minerais nos Solos	37
2.2.1 Constituição do Solo	37
2.2.2 O Fósforo no Solo	39
2.2.3 Fosfatos Complexos como Nutrientes	50
3 MINERAIS ASSOCIADOS ÀS APATITAS E BENEFICIAMENTO MINERAL	53
3.1 Processamento de Minérios Fosfáticos	53
3.2 Concentrados Fosfáticos e Minerais Contaminantes ..	56
3.3 Contaminantes e Flotabilidade de Apatitas	68
4 MINERAIS CONTAMINANTES E FERTILIZANTES FOSFATADOS ...	73
4.1 Minerais Contaminantes na Produção de Ácido Fosfórico	73
4.1.1 Processos de Fabricação	73
4.1.2 Concentrados Fosfáticos para Ácido Fosfórico	81
4.1.3 Contaminantes na Produção de Ácido Fosfórico	83
4.2 Minerais Contaminantes na Produção de Superfosfatos	100
4.2.1 Processos de Fabricação	100
4.2.2 Contaminantes na Produção de Superfosfatos	105
4.2.3 Aspectos Técnico-econômicos	114
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.01 - Utilização da rocha fosfática	4
Fig. 1.02 - Operações de processamento de fosfato	7
Fig. 2.01 - Diagrama Eh - pH para minerais em ambientes com carbonatos (1M), enxofre (10^{-6} M) e ferro (10^{-6} M)	16
Fig. 2.02 - Diagrama Eh - pH para enxofre a 25 °C, 1 atm e concentração 10^{-3} M das espécies dissolvidas	17
Fig. 2.03 - Comparação da estabilidade da calcita e dolomita	22
Fig. 2.04 - Distribuição de espécies de fosfato	26
Fig. 2.05 - Solubilidade de fosfatos	28
Fig. 2.06 - Conversão de calcita em hidroxi-apatita	30
Fig. 2.07 - Perfil geológico de jazidas de fosfato	36
Fig. 2.08 - Reações do fósforo com oxi-hidróxidos	42
Fig. 2.09 - Solubilidade de fosfatos de cálcio e ferro/alumínio	48
Fig. 2.10 - Eficiência agrônômica de fosfatos complexos; testes em casa de vegetação - milho	52
Fig. 3.01 - Produção de concentrados fosfáticos	55
Fig. 3.02 - Tipos de apatitas em concentrados fosfáticos; associação com minerais de ferro e alumínio ..	60
Fig. 3.03 - Célula unitária da fluorapatita	69
Fig. 4.01 - Produção de ácido fosfórico via dihidrato ..	74
Fig. 4.02 - Diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	78
Fig. 4.03 - Solubilidade do Fe_2O_3 em $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	87
Fig. 4.04 - Viscosidade de ácido fosfórico em função do teor de Al_2O_3	89

- Fig. 4.05 - Influência do flúor e do alumínio no hábito cristalino - cristais de sulfato de cálcio dihidratado 91
- Fig. 4.06 - Produção de superfosfatos simples e triplo 102

LISTA DE TABELAS

Tab. 1.01 - Aproveitamento de fósforo por etapa de processamento	2
Tab. 2.01 - Principais minerais presentes em chaminés alcalinas	11
Tab. 2.02 - Minerais formados com a evolução do complexo carbonatítico de Catalão	12
Tab. 2.03 - Principais minerais presentes em chaminés alcalinas do Brasil Central	13
Tab. 2.04 - Sais complexos como fontes de fósforo	51
Tab. 3.01 - Influência da estrutura dos silicatos nas suas propriedades de flotação	65
Tab. 3.02 - Composição mineralógica de concentrados apatíticos	66
Tab. 3.03 - Composição mineralógica de minérios fosfáticos	67
Tab. 4.01 - Solubilidade de minerais em meio ácido	85
Tab. 4.02 - Principais sais complexos de contaminantes em superfosfatos	109
Tab. 4.03 - Composição química de ácido fosfórico e concentrados fosfáticos	117
Tab. 4.04 - Propriedades químicas e físicas de superfosfato triplo obtido a partir de fosfato e ácido fosfórico de mesma origem	118
Tab. 4.05 - Propriedades químicas e físicas de superfosfato triplo obtido a partir de fosfato e ácido fosfórico de origens diferentes	119
Tab. 4.06 - Composição química de concentrados fosfáticos de Araxá com médio e alto teor de contaminantes	120
Tab. 4.07 - Composição química de superfosfato simples obtido a partir de concentrado fosfático de Araxá com médio teor de contaminantes	121
Tab. 4.08 - Composição química de superfosfato simples obtido a partir de concentrado fosfático de Araxá com alto teor de contaminantes	122

Tab. 4.09 - Custos estimativos de P_2O_5 solúvel em citrato - superfosfatos obtidos a partir de concentrados fosfáticos de Araxá com médio e alto teor de contaminantes	123
--	-----

RESUMO

O fósforo se constitui num importante elo de ligação entre a mineração, a indústria de fertilizantes, a indústria de fosfatos especiais, a agricultura e a indústria de alimentos.

A análise do comportamento dos processos químicos e físico-químicos sob a influência dos minerais associados às apatitas, através da compilação de dados originados da pesquisa e experiência industrial, foi o principal objetivo deste trabalho, visando delinear um cenário, ainda que sucinto, sobre as relações de causa e efeito das interferências causadas pelas impurezas existentes nos minérios e concentrados fosfáticos.

Entre aqueles que mais apresentam interferências, destacam-se os minerais portadores de ferro, de alumínio e de magnésio, em razão destes elementos formarem uma vasta gama de sais complexos de fósforo, durante a fase de industrialização, como também no solo, após a aplicação dos fertilizantes.

As decisões tomadas durante o processo de lavra dos minérios fosfáticos acabam por apresentar desdobramentos expressivos sobre o beneficiamento mineral, solubilização de concentrados fosfáticos, qualidade dos fertilizantes e rendimentos dos processos industriais, em face da presença de minerais contaminantes, que influenciam de forma negativa na maioria dos casos.

Assim, necessário se torna que as operações de processamento de fósforo sejam conduzidas dentro de uma ótica integrada, considerando toda a cadeia produtiva, desde a lavra até a obtenção dos produtos finais, para que possam ser melhorados os índices de aproveitamento de fosfato, bem mineral não renovável e sem sucedâneo.

ABSTRACT

Phosphorus is an important link between mining, fertilizer industry, special phosphates industry, agriculture and food industry.

The analysis of chemical and physico-chemical processes behavior, under the influence of minerals associated to apatites, based on data from research and industrial experience, was the the main objective of this study, intended to sketch a concise scenery about cause and effect relationships of interferences promoted by impurities from phosphatic ores and phosphate rocks.

The most important contaminants are iron, aluminum and magnesium minerals, once these elements originate a large range of phosphorus complex salts in the manufacture stage, and also in the soil, after fertilizers applications.

The decisions made in phosphatic ore mining stage have significant influence over mineral dressing, manufacture and fertilizers quality, and industrial processes yields because the contaminating minerals, in mosts cases, have deleterious influence.

Therefore, it is imperative that phosphorus processing operations must be performed under an integrated point of view, since mining till final products, to improve the utilization indexes of phosphates, mineral resource not renewable and without substitute.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de processamento de fósforo está inserida num amplo contexto, que envolve desde a descoberta de ocorrências de fosfato, até a produção de fertilizantes, destinados ao setor agrícola.

Este trajeto consiste basicamente dos seguintes segmentos:

- . Extração de minérios fosfatados;
- . Beneficiamento/produção de concentrados;
- . Produção de intermediários;
- . Produção de fertilizantes fosfatados;
- . Aplicação nas lavouras.

Ao longo destas etapas, uma considerável parte do fósforo não é aproveitada, tendo exercícios estimativos (Tab. 1.01) apontado que, de cada 100 unidades de P_2O_5 existentes nas jazidas, somente 10 unidades de P_2O_5 , em média, são utilizadas efetivamente pelas lavouras (1, 2, 3, 4).

Esse baixo aproveitamento de fósforo pode ser creditado, em boa parte, aos minerais associados às apatitas, bem como aos minerais supergênicos decorrentes da aplicação do fósforo ao solo, que reduzem sua disponibilidade como nutriente.

TABELA 1.01 - APROVEITAMENTO DO FÓSFORO POR ETAPA DE PROCESSAMENTO.

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

Fonte: (1, 2).

Na área de solubilização, as impurezas contidas nos concentrados fosfáticos exercem significativa influência sobre os índices de recuperação e produtividade das fábricas, como também sobre a qualidade dos produtos intermediários e finais, o que vem justificando ações de revisão da legislação vigente, revisão das especificações técnicas, aperfeiçoamento de processos produtivos, atenção quanto a ação dos metais pesados e elementos radiativos sobre manuseadores, consumidores e usuários de fertilizantes fosfatados, dentre outros aspectos.

Boa parte destes complicativos são decorrentes da forma "compartimentada" como é tratado o processamento do fósforo, faltando, de modo geral, uma integração das operações envolvidas (Fig. 1.01).

Muitas vezes, as soluções para os problemas que ocorrem no beneficiamento mineral estão na etapa de extração do minério fosfático, que torna-se mais aprimorada quanto mais se aumenta o conhecimento das tipologias existentes na jazida; muitos dos problemas das unidades de solubilização têm suas soluções encontradas na etapa de beneficiamento mineral, resultando na mudança do perfil mineralógico do concentrado fosfático, e portanto na mudança do quadro de condições operacionais das fábricas.

Na agricultura, os minerais de fósforo formados no solo, decorrentes das aplicações de fertilizantes, também apresentam comportamento bem diferenciado no tocante às suas capacidades de suprimento deste nutriente aos vegetais.

As decisões tomadas no momento da lavra dos minérios fosfáticos têm expressiva influência no desempenho dos processos de tratamento e de solubilização; pode-se mesmo dizer que a qualidade dos produtos finais é definida pelas decisões que são tomadas durante a etapa de lavra.

É desejável ou mesmo necessário, entretanto, que o gerenciamento das operações de processamento de fósforo sejam feitas dentro de uma ótica integrada, olhando-se para toda a cadeia industrial a jusante da lavra, para que a qualidade e o atendimento aos segmentos consumidores sejam alcançados (Fig. 1.02).

Em face ao exposto, o presente trabalho busca reunir, caracterizar e analisar as principais relações de causa e efeito entre os minerais associados às apatitas, ao longo da linha de processamento do fósforo, através de uma ótica mineralógica e hidrogeoquímica.

Espera-se com isto o delineamento de um cenário, ainda que sucinto, do comportamento dos processos sob a influência dos

diversos minerais associados às apatitas, presentes nos minérios, concentrados, intermediários e fertilizantes fosfatados.

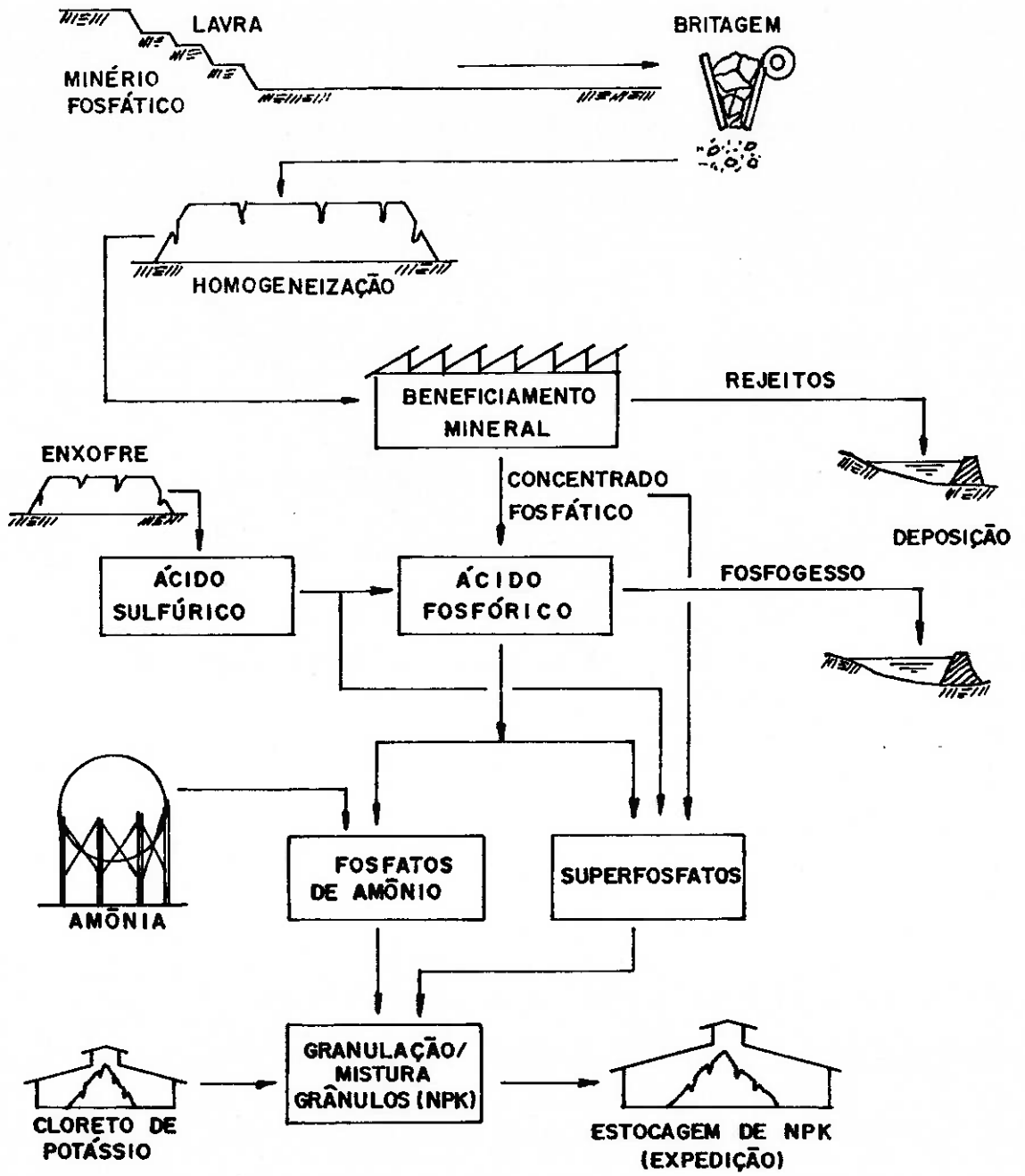


Fig.1.02 Operações de processamento de fosfato.

2 FORMAÇÃO E ALTERAÇÃO DE MINERAIS

2.1 Formação de Depósitos Fosfáticos

Na formação dos depósitos de fosfato no Brasil, a maioria de origem ígnea, o intemperismo foi um evento de expressiva importância, em face do enriquecimento em fósforo promovido nas camadas superficiais, gerando mantos de alteração relativamente espessos, que possibilitaram sua exploração.

Sob esta ótica, vale analisar os efeitos hidrogeoquímicos na alteração e formação dos minerais resultantes, ambiência físico-química esta onde as apatitas se consolidaram e se associaram a diversos minerais, criando assim complexos mineralógicos, cujas características influenciaram a arquitetura dos processos de tratamento e de solubilização.

Esta análise concentrar-se-á nas principais jazidas de fosfato do Brasil Central, de origem magmática - Araxá, Catalão e Tapira - pois juntas respondem por 40 %, aproximadamente, das reservas nacionais e por mais de 80 % da produção nacional de rocha fosfática (3, 5).

2.1.1 Aspectos Geoquímicos

Estudos de geocronologia possibilitaram determinar a idade dos complexos alcalinos existentes no Brasil Central, estimados em cerca de 70 a 90 milhões de anos:

. Araxá	-	91 m.a.
. Catalão I	-	83 m.a.
. Tapira	-	70 m.a.

Ao longo deste período, sob a ação de um intenso intemperismo químico, as rochas da parte superior destas chaminés alcalinas foram solubilizando-se e transformaram-se num extenso manto de alteração, laterítico, rico em minerais de ferro (6, 7, 8).

Este solo residual com espessuras que podem alcançar até 230 metros (Araxá, p. ex.) sofreu enriquecimento supergênico por ação do intemperismo químico, permanecendo os minerais menos solúveis e formando-se outros minerais, originando assim os atuais depósitos fosfáticos.

Os principais minerais presentes nestes complexos envolvem apatitas com diferentes níveis de substituição isomórfica (flúor, hidróxi e carbonato apatitas), fosfatos secundários

(gorceixita, goiasita e fosfatos de terras raras), carbonatos, óxidos de ferro, sulfatos, titanatos, niobatos e silicatos, dentre outros minerais (Tabelas 2.01, 2.02, 2.03).

a)- Manto de Alteração - Lixiviação das Rochas Superficiais

A natureza química das rochas dos complexos carbonatíticos favoreceu o acúmulo dos minerais menos solúveis que os carbonatos e minerais máficos (ferro-magnesianos) no manto residual.

Em relação aos demais tipos, as rochas alcalinas dão origem a soluções mais ativas, que favorecem a geração de minerais secundários. Através da ação das águas, os minerais de superfície são solubilizados em condições oxidantes e estas soluções percolam para as regiões de profundidade, onde o pH é, em geral, mais elevado que o da superfície, favorecendo a reprecipitação imediata e o aparecimento de novos minerais de textura muito fina, que podem depositar-se sobre os existentes, formando películas tênues ou mesmo cimentando outras fases cristalinas presentes no meio, dando origem aos minerais microcristalinos.

TABELA 2.01 - PRINCIPAIS MINERAIS PRESENTES EM CHAMINÉS ALCALINAS

Minerais	Fórmula
Fosfatos	
. Apatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{F}, \text{OH}, 1/2\text{CO}_3)_2$
. Gorceixita	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
. Goiasita	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
. Florencita	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
. Rabdofanita	$(\text{Ce}, \text{Y})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
. Monazita	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4$
Carbonatos	
. Calcita	CaCO_3
. Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Titânio	
. Perovskita	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$
. Anatásio	TiO_2
. Titanita	$\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$
. Ilmenita	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
Ferro	
. Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$
. Limonita	$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
. Magnetita	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
. Pirita	FeS_2
Silicatos	
. Quartzo	SiO_2
. Calcedônia	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
. Diopsídio	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
. Schorlomita ^(a)	$\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_2 \cdot (\text{Si}, \text{Ti})_3\text{O}_{12}$
. Condrodita	$\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2 \cdot (\text{Mg}_2 \cdot \text{SiO}_4)$
. Olivina	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \cdot \text{SiO}_4$
. Serpentina	$\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$
. Talco	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$
. Flogopita	$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$
. Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$
. Vermiculita	Biotita alterada
. Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$
. Microclínio	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Sulfatos	
. Barita	BaSO_4
Niobatos	
. Pirocloro	$(\text{Na}_3, \text{Ca})_2 \cdot (\text{Nb}, \text{Ti}) \cdot (\text{O}, \text{F})_7$

Notas: (a) granada titanífera.

TABELA 2.02 - MINERAIS FORMADOS COM A EVOLUÇÃO DO COMPLEXO CARBONATÍTICO DE CATALÃO I

Minerais	Estágio		
	1	2	3
. Pirita			X
. Magnetita	X	X	X
. Ilmenita	X	X	
. Pirocloro		X	
. Perovskita	X		
. Anatásio		X	
. Quartzo			X
. Carbonatos		X	X
. Barita			X
. Apatita		X	X
. Condrodita		X	
. Talco	X	X	
. Flogopita	X	X	
. Serpentina	X		

Estágio 1- ultramáfico
2- carbonatítico
3- hidrotermal

Fonte: (12)

TABELA 2.03 - PRINCIPAIS MINERAIS PRESENTES EM CHAMINÉS
ALCALINAS DO BRASIL CENTRAL

Minerais	Araxá	Catalão	Tapira
. Pirita	X	X	-
. Magnetita	X	X	X
. Goethita	X	X	X
. Limonita	X	X	X
. Ilmenita	X	X	X
. Perovskita	X	X	X
. Anatásio	X	X	X
. Pirocloro	X	X	-
. Carbonatos	X	X	X
. Barita	X	X	X
. Apatita	X	X	X
. Fosf. secund.	X	X	X
. Quartzo	X	X	X
. Calcedônia	X	X	-
. Diopsídio	-	-	X
. Condrodita	-	X	-
. Talco	-	X	-
. Flogopita	X	X	X
. Serpentina	-	X	-

Fonte: (6, 8, 12)

A alteração dos minerais ferromagnesianos, originando ao final os argilo-minerais, efetua-se com liberação de sílica - SiO_2 , ferro - Fe^{+2} e Fe^{+3} , além de outras espécies. O ferro pode redepositar-se na forma de hidróxidos e óxidos complexos (limonita e goethita) contribuindo para a formação da laterita ferruginosa (6).

A sílica pode ser retirada do sistema ou ser redepositada na forma de calcedônia, constituindo, juntamente com a goethita - limonita, os principais minerais dos silexitos, presentes nos complexos alcalino-carbonáticos.

Os fenômenos químicos durante o intemperismo dessas rochas foram tão intensos que parte da magnetita, mineral relativamente estável, também foi decomposta nos níveis superiores do manto, contribuindo para a formação da cobertura laterítica.

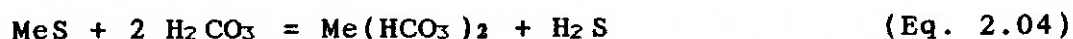
Mesmo sendo um mineral de estabilidade mediana, parte da apatita é dissolvida durante o processo de intemperismo. Os fosfatos liberados são redepositados nos níveis inferiores do manto de intemperismo, sob a forma de fosfatos secundários complexos (fosfatos de terras-raras) e como apatitas supergênicas.

A presença de pirita tem expressiva importância, pois grande parte dos sulfetos tem pouca estabilidade em ambientes lateríticos, em face das condições oxidantes predominantes no meio (Fig. 2.01 e 2.02).

Sua alteração leva à formação dos ácidos sulfuroso e sulfúrico, que atuam como importantes agentes para a dissolução dos carbonatos e outros minerais (6).

Em termos de lixiviação de rochas, a água é o agente mais importante no processo de intemperismo químico, por causa de sua intrínseca ação solubilizadora e por carrear compostos que dissolvem as rochas.

As reações químicas seguintes indicam as tendências de formação de agentes lixiviantes, sendo os principais representados pelos ácidos carbônico, nitroso, nítrico sulfídrico, sulfuroso e sulfúrico:



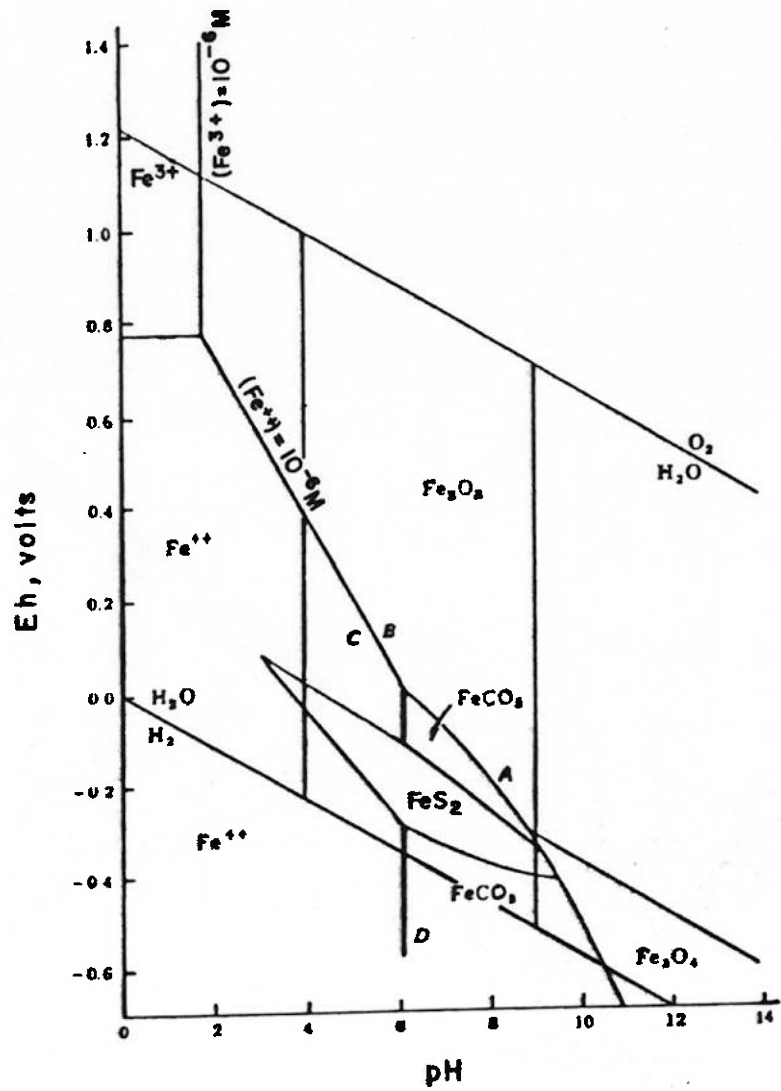


Fig.2.01 Diagrama Eh-pH para minerais de ferro em ambientes com carbonatos (1M), enxofre ($10^{-8} M$) e ferro ($10^{-6} M$).^[9]

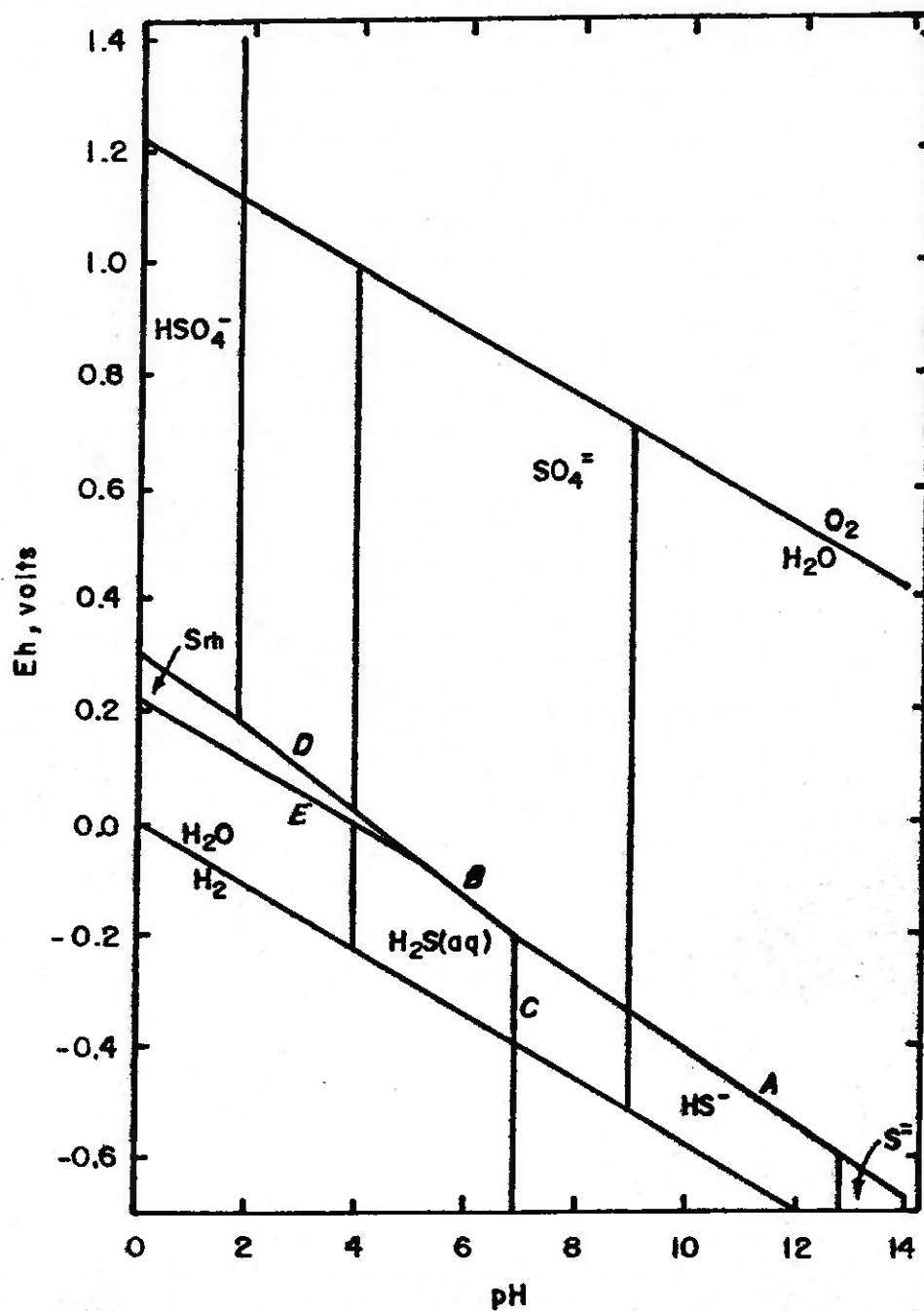
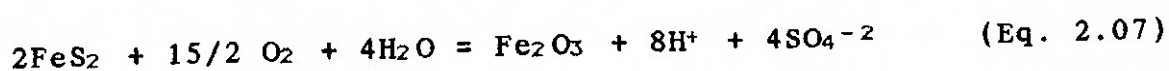


Fig.2.02 Diagrama Eh-pH para enxofre, a 25°C, 1 atm e concentração 10^{-3} M das espécies dissolvidas. ⁽⁹⁾

Grande parte dos minerais constituintes das rochas são formados em ambientes redutores e, portanto, seus cátions apresentam-se com baixos estados de oxidação (9).

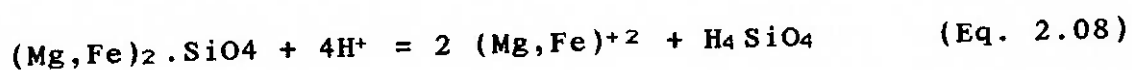
A oxidação destes cátions nas partes superiores dos jazimentos, em contato com ar e água, contribui para o abaixamento do pH do meio aquoso, aumentando as taxas de dissolução e dissociação dos minerais mais resistentes. A exemplo, pode-se citar a oxidação da pirita:



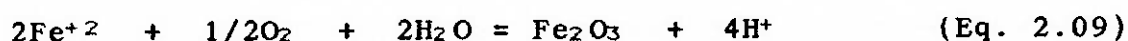
Serão descritas a seguir as ações do intemperismo sobre os silicatos, carbonatos e fosfatos.

b)- Solubilização de Silicatos

A redução do pH cria condições favoráveis para a dissolução dos silicatos. A dissolução da olivina pode ser representada por:



Parte do ferro liberado (Fe^{+2}) será oxidado para formas relativamente insolúveis (óxidos de ferro) e permanecerá com os minerais alterados, ao invés de ser carregado pela solução (15).



Portanto a precipitação dos íons ferro é acompanhada primeiramente por um abaixamento de pH e, posteriormente, por um aumento de pH, resultante da hidrólise de silicatos primários presentes:



O hidróxido de ferro recém precipitado transforma-se em goethita (HFeO_2), quando o meio torna-se ligeiramente alcalino (na presença de carbonatos, por exemplo). Continuando o processo de hidratação (9) forma-se a lepidocrocita - $\text{FeO}(\text{OH})$ e posteriormente a limonita - $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Um segundo aspecto que merece atenção se refere aos óxidos de ferro coloidais. Quando condições adequadas para a precipitação do óxido de ferro são alcançadas, o mesmo permanece em suspensão na forma de sol, estável, e pode ser

carreado para longas distâncias. Este é principal meio de transporte de ferro em águas superficiais aeradas.

A reprecipitação do ferro solubilizado constitui um importante fator a ser considerado no aproveitamento das apatitas existentes no manto de intemperismo.

Os grãos de apatita ficaram recobertos por uma tênue película de óxidos de ferro e a extensão deste recobrimento determinará a quantidade de superfície de apatita disponível para a quimissorção do agente coletor (ácidos graxos ou coletores sintéticos), bem como para a ação de agentes depressores, na etapa de flotação.

c)- Solubilização de Carbonatos

O intemperismo dos carbonatos - calcita e dolomita - ocorre pela ação dos ácidos sobre os mesmos. Os carbonatos são altamente susceptíveis ao ataque por ácidos em face da grande afinidade do íon CO_3^{-2} pelo íon H^+ , para a formação do íon estável bicarbonato, HCO_3^- .

Se a concentração de ácido é baixa a solubilização do

carbonato ocorre da seguinte forma:



Se o meio apresentar-se fortemente ácido, o carbonato se dissolve, liberando CO_2 gasoso:



Estas reações podem ser revertidas quando o pH do sistema eleva-se:



Assim, a solubilidade do CaCO_3 é determinada pelo pH do meio (Fig. 2.03).

Analogamente, o mesmo efeito é observado para a dolomita. Comparando-se as constantes de solubilidade em água, a 25°C , destes carbonatos observam-se valores bem maiores para a calcita:

$$\text{CaCO}_3: \quad K_{\text{psc}} = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}] = 4,5 \times 10^{-9}$$

$$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2: \quad K_{\text{psd}} = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}]^2 = 2 \times 10^{-17}$$

A relação entre as constantes de solubilidade em água é de $K_{\text{psc}}/K_{\text{psd}} = 2,25 \times 10^8$.

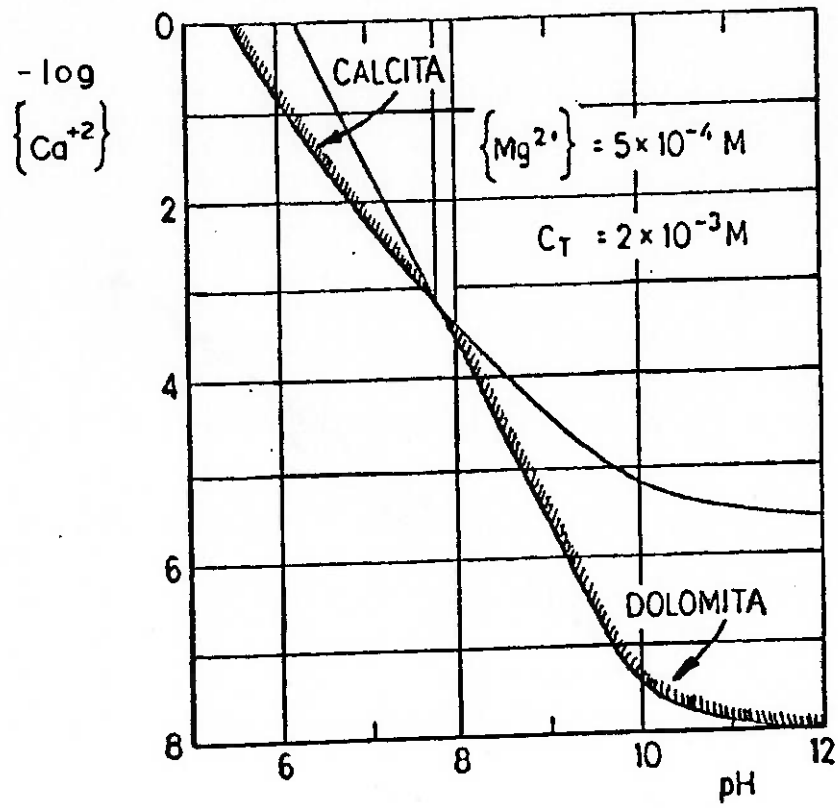
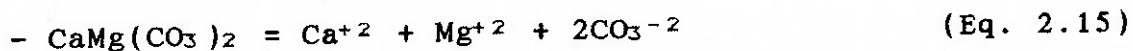


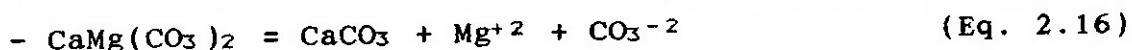
Fig.2.03 Comparação da estabilidade da calcita e dolomita. (11)

A dolomita pode se dissolver de duas formas:

. dissolução congruente



. dissolução incongruente



Na temperatura ambiente, a dolomita se dissolve de forma congruente, e de forma incongruente em altas temperaturas. A dissolução de carbonatos em ambientes naturais ocorre com a predominância de solubilização de calcita, em razão de sua maior solubilidade. Carbonatos intemperizados evidenciam que as áreas mais ricas em calcita são mais "escavadas" em comparação com aquelas adjacentes dolomitizadas (9).

d)- Solubilização de Fosfatos

A maioria dos fosfatos, excetuando-se os dos metais alcalinos, é insolúvel em soluções neutras ou alcalinas. Em soluções ácidas os fosfatos se dissolvem por causa da elevada afinidade do radical fosfato (PO_4^{-3}) pelo íon H^+ .

As reações de dissociação do ácido fosfórico são ligeiramente mais complexas, comparadas às do ácido carbônico, pelo fato

do ácido fosfórico apresentar 3 hidrogênios em sua constituição:

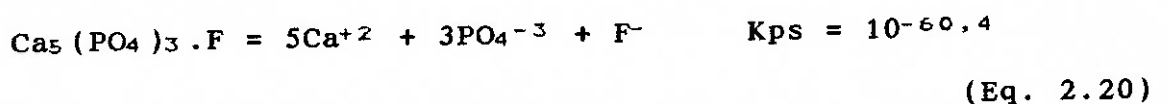


Nos ambientes com pH variando de 5 a 9, as espécies iônicas fosfatadas comumente encontradas em solução são H_2PO_4^- e HPO_4^{-2} (Fig 2.04).

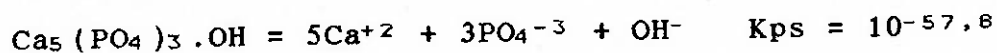
Quando soluções contendo íons cálcio encontram ambientes contendo íons fosfato, ocorre a precipitação de fosfatos de cálcio, como o fosfato bicálcico ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou apatitas, dependendo do pH do meio.

As apatitas apresentam solubilidades extremamente baixas, conforme indicado pelos seguintes produtos de solubilidade:

. Flúor-apatita



. Hidroxi-apatita



(Eq. 2.21)

A flúor-apatita e a hidroxi-apatita são extremos de uma série isomórfica, existindo uma gradação de apatitas, dependendo do grau de substituição do flúor pela hidroxila (9).

Durante o intemperismo, parte dos minerais de fósforo é dissolvida. As soluções resultantes contêm fosfatos alcalinos e fosfatos de cálcio dissolvidos, ou na forma coloidal. Uma parte do fósforo reprecipita-se em seguida, em profundidade, ao encontrar regiões de pH mais elevado. A maior parte, entretanto, é carregada pelas águas, sendo redepositada ao longo das calhas naturais de drenagem.

Os fosfatos de cálcio são solúveis nas águas que contêm ácido carbônico. A partir das soluções que contêm fosfato, formam-se por reprecipitação vários fosfatos secundários, como por exemplo os fosfatos de ferro e alumínio, os fosfatos complexos de estrôncio e bário e fosfatos de terras-raras, dentre outros.

As características físico-químicas das soluções de intemperismo, bem como o gradiente de pH existente no caminho das percolações, determinarão os minerais secundários que

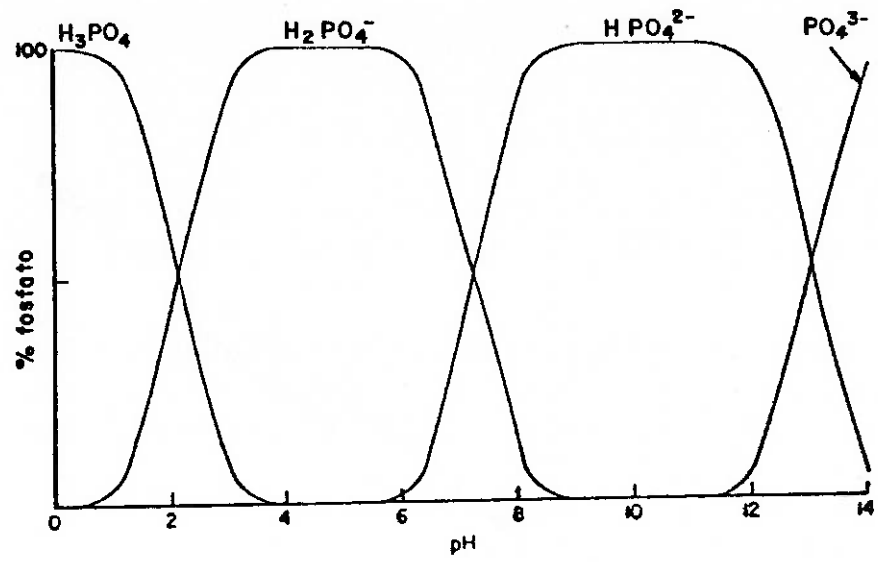


Fig. 2.04 Distribuição de espécies de fosfatos. (17)

serão reprecipitados.

A distribuição das diversas espécies de ortofosfatos na solução é governada pelo pH (Fig. 2.05).

Na faixa ácida de pH (2 a 5), os fosfatos de ferro (estrengita - $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e de alumínio (variscita - $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são as espécies mais estáveis da reprecipitação do fósforo. Daí a formação de camadas ricas em fosfatos secundários logo abaixo do capeamento de laterita (11).

Cabe notar que o pH tende a ser mais baixo nas camadas superficiais do manto de intemperismo das chaminés alcalinas, aumentando com a profundidade, em face da presença de carbonatos e minerais máficos hidrolisados.

Nas regiões próximas da neutralidade (pH = 7) pode ocorrer a precipitação de hidroxí-fosfatos de ferro e alumínio ($\text{FeHPO}_4 \cdot \text{OH}$ e $\text{AlHPO}_4 \cdot \text{OH}$).

Na região alcalina de pH (7 a 12), várias formas de fosfato de cálcio reprecipitam-se, indo desde a brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) até as apatitas (Fig. 2.05).

Em razão da grande afinidade existente entre ferro e fósforo, os óxidos de ferro reprecipitados (hidrolisados) permanecem

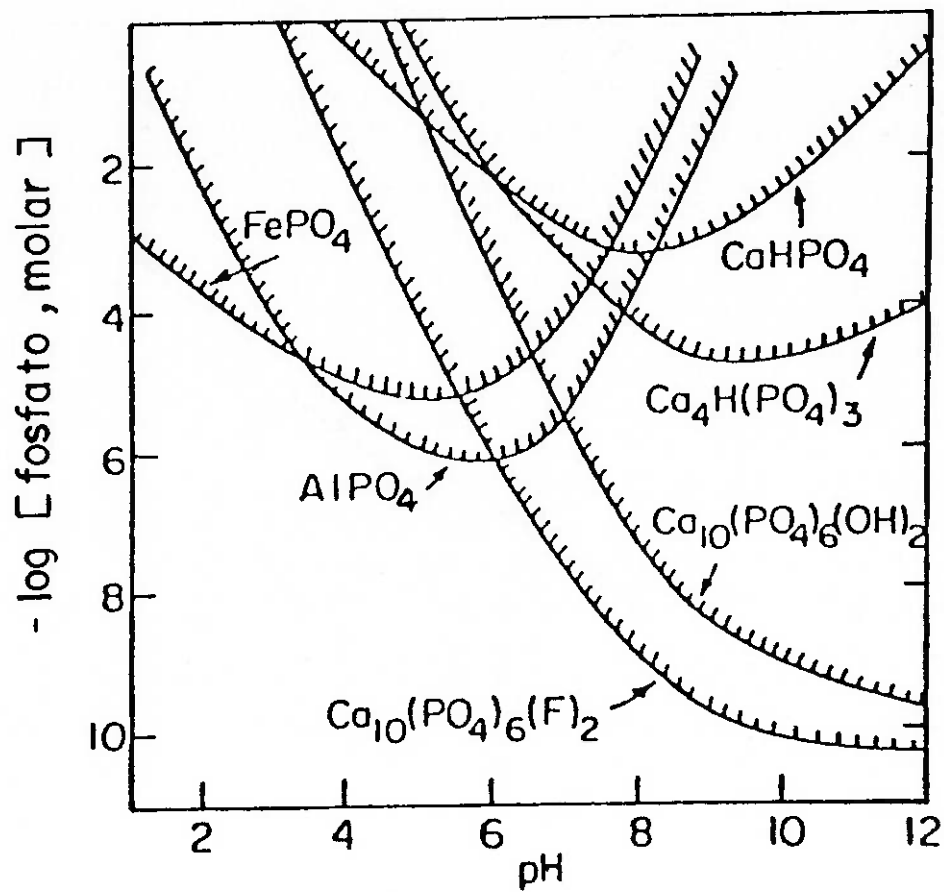
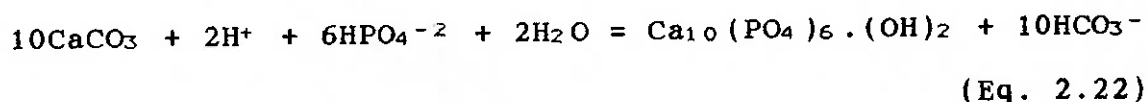


Fig. 2.05 Solubilidad de fosfatos, (II)

quimissorvidos nas superfícies dos cristais dos fosfatos. Se a reprecipitação for rápida, os cristais de fosfatos recém formados apresentarão granulação muito fina e após vários ciclos darão origem aos "agregados microcristalinos", onde os cristais de apatita de neoformação estarão cimentados por óxidos hidratados de ferro (13).

A percolação de soluções de ortofosfatos em ambientes contendo calcita possibilita a conversão desta última em hidroxi-apatita.



Sob a ótica termodinâmica, a energia livre desta reação é da ordem de $\Delta G^\circ = -30$ Kcal/gmol de apatita formada, indicando assim a sua elevada espontaneidade de ocorrência.

A alteração da calcita para apatita depende da concentração dos íons ortofosfato na solução e do pH do meio (Fig. 2.06).

A constante de equilíbrio desta reação (Eq. 2.22), para $T = 298$ K e $R = 1,987$ cal/gmol.K pode ser estimada em:

$$K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp[30.000/(1,987 \times 298)] = 1,0 \times 10^{22}$$

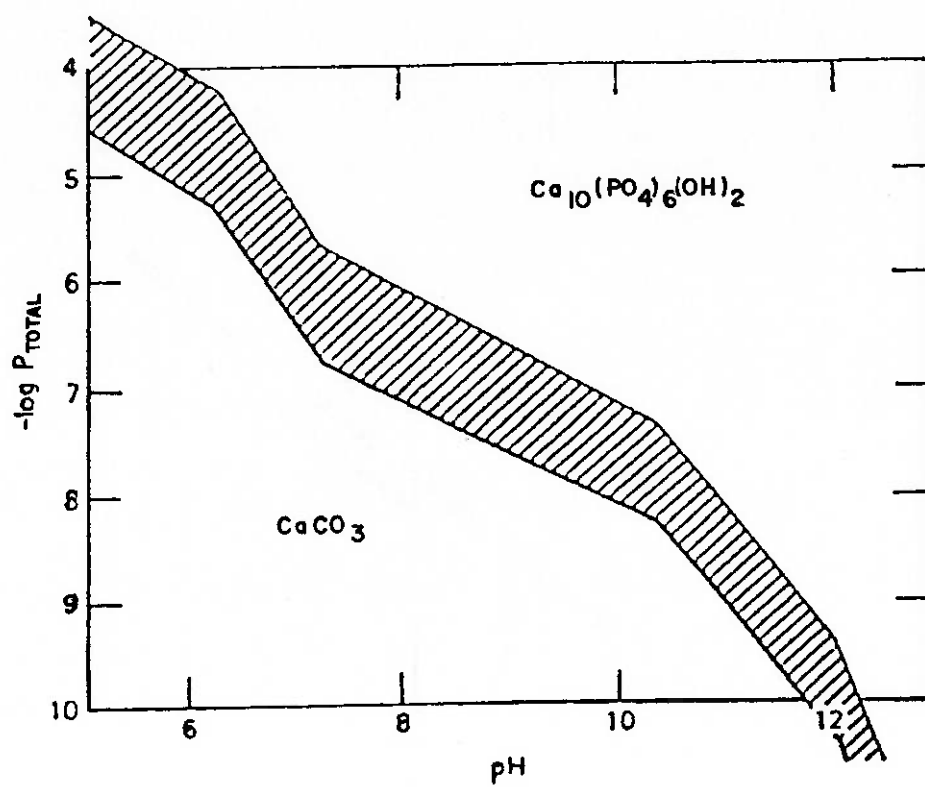


Fig.2.06 Conversão de calcita em hidroxiapatita.⁽¹⁾

Este valor indica um alto potencial de conversão da calcita em apatita. Não obstante, sendo esta conversão um fenômeno topoquímico, o grão de calcita altera-se de fora para dentro.

Assim núcleos não reagidos de calcita devem fazer parte das hidroxi-apatitas de neoformação, em razão do impedimento da continuidade da conversão pela própria apatita formada e depositada ao redor dos grãos de calcita, originando estruturas cristalinas que poderiam assemelhar-se às carbonato-apatitas.

Outro evento geoquímico relevante é a conversão das hidroxi-apatitas em flúor-apatitas, uma vez que as primeiras absorvem o flúor contido nas águas de percolação.

Por outro lado, uma parte considerável do fósforo permanece sem se dissolver nos fosfatos remanescentes, na forma de apatitas, ou associados a estruturas mais resistentes à ação do intemperismo, ocorrendo, em consequência disto, um enriquecimento de fósforo nessas regiões.

Vale ressaltar que em toda a extensão do manto de intemperismo portador de apatita observam-se expressivas alterações deste mineral, apesar de sua relativa estabilidade, resultando em modificações às vezes profundas na sua composição química.

A apatita de Araxá, resultante deste processo, é essencialmente uma flúor-hidroxi-apatita, com ligeira substituição de fosfato por carbonato, e em quantidades menores, de substituição do cálcio pelo estrôncio, bário e sódio (14).

A apatita de Tapira corresponde a uma flúor-hidroxi-apatita, com leve substituição de fosfato por carbonato e forte aproximação para a hidroxi-apatita (8).

Não foram obtidos dados sobre a composição da apatita de Catalão, mas a título de comparação será acrescentada a composição da apatita de Patos de Minas, um fosfato de origem sedimentar metamorfizado.

Apatita	Fórmula Empírica
. Araxá:	$\text{Ca}_{9,85} \text{Sr}_{0,11} \text{Ba}_{0,03} \text{Na}_{0,01} (\text{PO}_4)_{5,85} (\text{CO}_3)_{0,15} \text{F}_{0,06} (\text{OH})_{0,52} \text{F}_{1,46}$
. Catalão:	-
. Tapira:	$\text{Ca}_{9,88} \text{Sr}_{0,10} \text{Na}_{0,02} (\text{PO}_4)_{5,91} (\text{CO}_3)_{0,09} \text{F}_{0,03} (\text{OH})_{1,26} \text{F}_{0,76}$
. Patos de Minas	$\text{Ca}_{9,96} \text{Mg}_{0,01} \text{Na}_{0,03} (\text{PO}_4)_{5,88} (\text{CO}_3)_{0,12} \text{F}_{2,05}$

Os eventos geoquímicos que ocorrem num processo de intemperismo ao longo de milhões de anos são, naturalmente, muito mais amplos e complexos do que os descritos de forma

sucinta nestes tópicos.

Todavia, estes aspectos foram aqui abordados objetivando, primeiramente, possibilitar uma breve visualização de alguns eventos causais que levaram à formação dos depósitos fosfáticos e, em segundo lugar, auxiliar na compreensão das transformações e das diversas formas de associação das apatitas com outros minerais.

2.1.2 Tipologias de Minérios

O manto de intemperismo resultante da alteração das rochas alcalino-carbonáticas pode ser subdividido, a grosso modo, em:

- . Camada I : material de capeamento; estéril
- . Camada II : minério oxidado;
- . Camada III : minério de transição;
- . Camada IV : rocha semi-alterada;
- . Camada V : rocha matriz.

Ao longo da jazida são observados, em linhas gerais, outros tipos de minérios, com regiões apresentando predominância de determinados minerais (barita por exemplo), noutras fosfatos

fortemente associados a minerais de ferro e sílica, regiões de fosfatos com forte presença de minerais alúmino-silicatados e regiões de fosfatos associados a carbonatos.

A apatita nos minérios oxidados apresenta-se, de modo geral, impregnada superficialmente por óxidos hidratados de ferro. A extensão da impregnação destes contaminantes nas apatitas define, em certa medida, a qualidade do minério fosfático e dos concentrados fosfáticos dele originados.

Busca-se na operação de moagem a liberação da apatita dos minerais a ela associados. Entretanto, a experiência tem demonstrado que a remoção do recobrimento das apatitas exige, em geral, moagens muito intensas para se alcançar um grau de liberação adequado, originando um material com perfil granulométrico muito fino, não apropriado para ser processado nos circuitos de deslamagem e flotação convencionais.

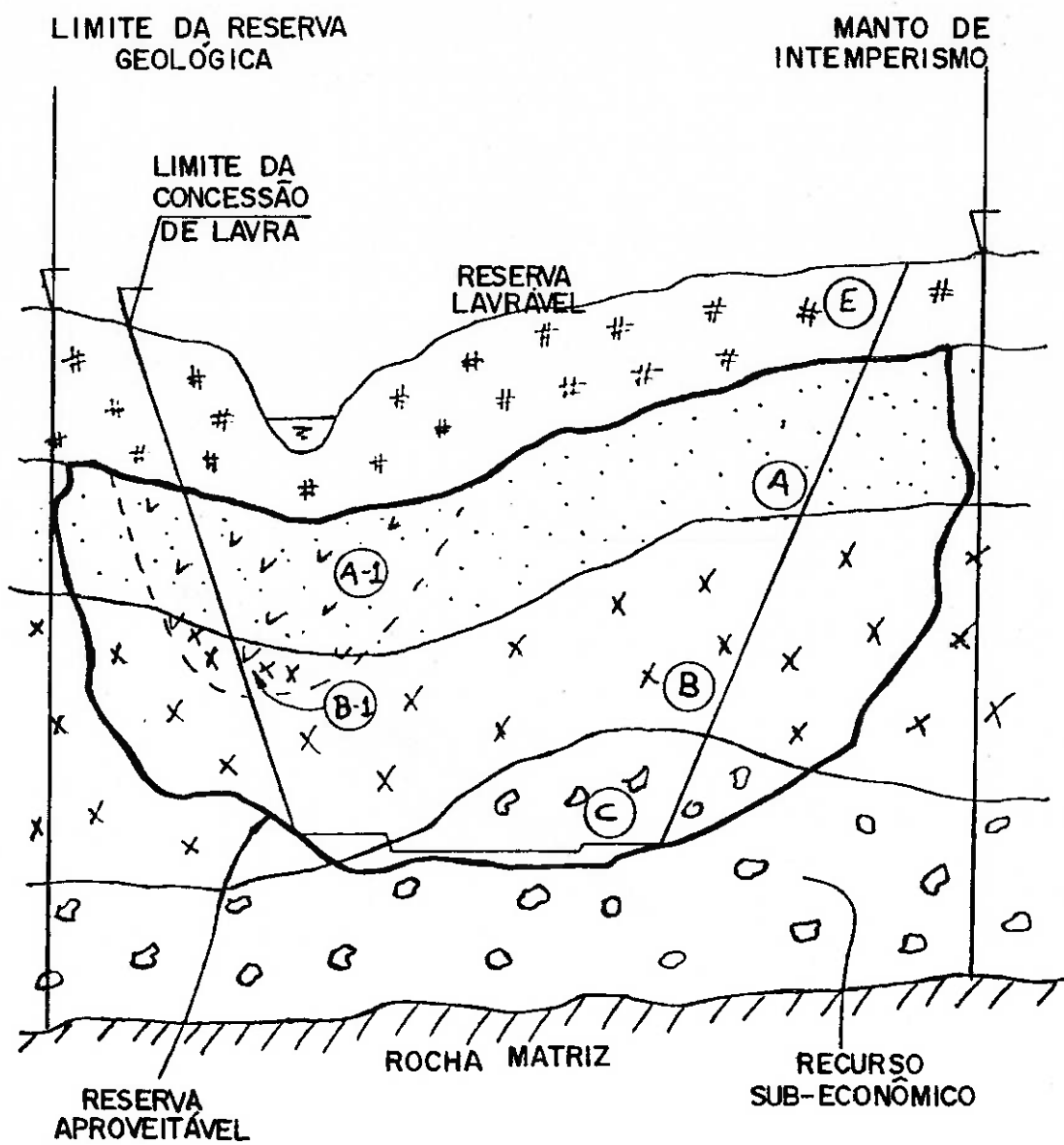
Os minérios de transição caracterizam-se por conter grandes quantidades de minerais alúmino-silicatados. Tendem a apresentar apatitas com menor nível de impregnação e, em geral, proporcionam a obtenção de concentrados com teores mais baixos de ferro, porém com teores mais elevados em sílica, magnésio e alumínio (16).

A rocha semi-alterada é a camada final do manto de intemperismo, onde o material preserva a maioria das características da rocha matriz.

A rocha matriz é o substrato rochoso, constituído por material de composição litológica bastante irregular, em geral, resultante do processo magmático da gênese do jazimento.

Em face do exposto pode-se depreender que um jazimento de fosfato apresenta variações mineralógicas intensas, originando diversas tipologias de minérios, que darão origem aos mais variados tipos de concentrados fosfáticos e influenciarão de modo próprio os processos de solubilização (Fig 2.07).

Aumentando-se o nível de conhecimento das jazidas de fosfato e o nível de correlação entre as tipologias de minérios e as características dos produtos intermediários e finais resultantes, poder-se-á integrar as operações de toda a cadeia de processamento, resultando isto num aumento do poder de manobra e de atendimento às necessidades e oscilações do mercado.



E - ESTÉRIL
 A, B, C, A-1, B-1 - TIPOLOGIAS DE MINÉRIOS

Fig. 2.07 Perfil geológico de jazidas de tostato.⁽³¹⁾

2.2 Minerais nos Solos

2.2.1 Constituição do Solo

O solo é constituído basicamente pelas fases sólida, líquida e gasosa e pelos organismos vivos. A química do solo está essencialmente ligada com as interações entre as fases sólida e líquida, esta última conhecida comumente como "solução do solo".

A fase sólida do solo é constituída por componentes orgânicos e inorgânicos, estes últimos com tamanho variando numa faixa que vai desde os colóides ($< 2 \mu\text{m}$) até seixos ($> 2 \text{mm}$). Os componentes inorgânicos são responsáveis pelos maiores efeitos sobre as propriedades dos solos e sobre a sua adequabilidade para o cultivo dos vegetais.

Os componentes inorgânicos dos solos ocorrem principalmente na forma de minerais, algo limitado em termos de variedades. Na maioria dos solos estão presentes o quartzo - SiO_2 - e os feldspatos - $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$. Micas, piroxênios, anfibólios, olivina e outras variedades de minerais acessórios de origem primária também podem estar presentes, porém em quantidades menores que o quartzo e os feldspatos.

Os minerais secundários estão concentrados na fração argilosa do solo. Podem também estar presentes como minerais secundários os carbonatos e minerais de enxofre ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeS_2). O carbonato de cálcio aparece comumente nos solos das regiões áridas e semi-áridas, e em regiões ricas em jazimentos de calcário.

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um mineral que ocorre também em muitas regiões áridas e semi-áridas. A pirita (FeS_2) pode ser formada em solos sob condições redutoras. Os argilo-minerais, resultantes da alteração de silicatos e alúmino-silicatos, são responsáveis pela maior parte das propriedades físico-químicas dos solos.

Outros importantes constituintes das frações finas do solos são os minerais de óxidos livres, formados com a remoção da sílica do sistema por lixiviação durante o intemperismo. Nestes solos residuais a fração coloidal torna-se enriquecida por óxi-hidróxidos de alumínio, ferro, manganês e titânio, distribuídos desde as formas amorfas até cristalinas. Os óxi-hidróxidos e os alúmino-silicatos amorfos constituem os principais minerais na fase argilosa dos solos (17).

2.2.2 O Fósforo no Solo

A capacidade que têm as soluções contendo fosfatos de reagirem físico-quimicamente com os constituintes dos solos formando uma série de sais complexos de fósforo se constitui numa importante fonte de informações sobre a química do fósforo.

Ao serem aplicados aos solos, os fertilizantes fosfatados são dissolvidos pela ação da água, enriquecendo a solução do solo em fósforo. Simultaneamente iniciam-se as reações entre os fosfatos e os componentes do solo que removem o fósforo da solução, tornando-o menos solúvel e reduzindo sua disponibilidade para os vegetais. Este fenômeno, denominado de fixação, retrogradação ou imobilização do fósforo, influencia sobretudo a eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados (18).

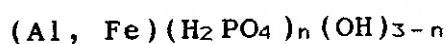
A retenção de fósforo no solo pode ocorrer através dos seguintes mecanismos:

- a)- Reação com óxi-hidróxidos de ferro e alumínio;
- b)- Reação com alumínio-silicatos;
- c)- Reação com carbonatos;
- d)- Reação com matéria orgânica;

O grau de reversibilidade destas reações definirá a extensão da fixação ou imobilização do fósforo no solo.

a)- Reação com óxi-hidróxidos de ferro e alumínio

Os óxi-hidróxidos de ferro e alumínio podem ocorrer nos solos como minerais individuais ou associados, recobrando outras partículas do solo. As fases cristalinas resultantes da ação do fósforo sobre estes minerais assumem a composição aproximada representada por:



onde n usualmente é menor ou igual a 1.

No estado amorfo este complexo apresenta solubilidade muito maior que as fases com alto grau de cristalinidade, como a variscita ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$) e a estrengita ($FePO_4 \cdot 2H_2O$).

No estado amorfo, onde os complexos estão nos estágios iniciais de formação, as ligações químicas entre o fosfato e Fe e Al levam a estruturas que apresentam reversibilidade e o fósforo quimissorvido pode retornar à solução do solos. Estas formas são denominadas de "fósforo lábil". O fósforo

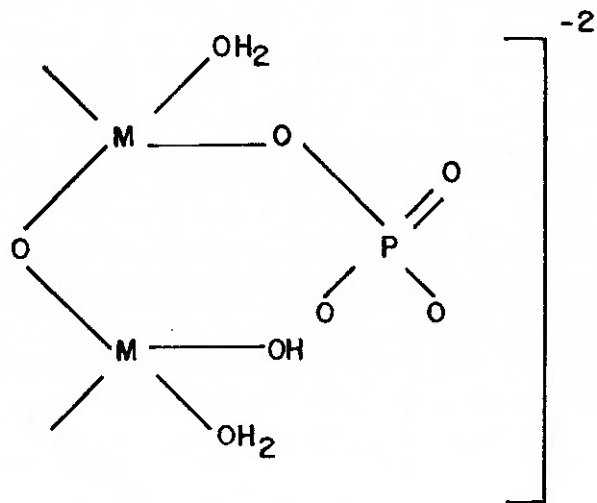
adsorvido nos complexos de alumínio é mais lábil que o adsorvido nos complexos de ferro (Fig. 2.08).

Nos estágios de elevado grau de cristalinidade, as ligações químicas se alteram para fósforo quimissorvido de forma irreversível, de baixa solubilidade. Isto resulta na fixação do fósforo, reduzindo sua disponibilidade para os vegetais (18, 20).

A fixação do fósforo ocorre em dois estágios: rapidamente no início e lentamente nas reações subseqüentes. A fixação lenta do fósforo é atribuída à gradual integração do íon fosfato na rede cristalina do mineral, pela substituição dos íons hidroxila internos, e também pela decomposição dos argilo-minerais pelo fosfato da solução do solo, com a resultante precipitação de fosfatos de ferro e alumínio.

A fixação rápida do fósforo, ocorrida nos estágios iniciais, é atribuída à troca iônica de íons hidroxila pelos íons fosfato nas superfícies das partículas dos minerais.

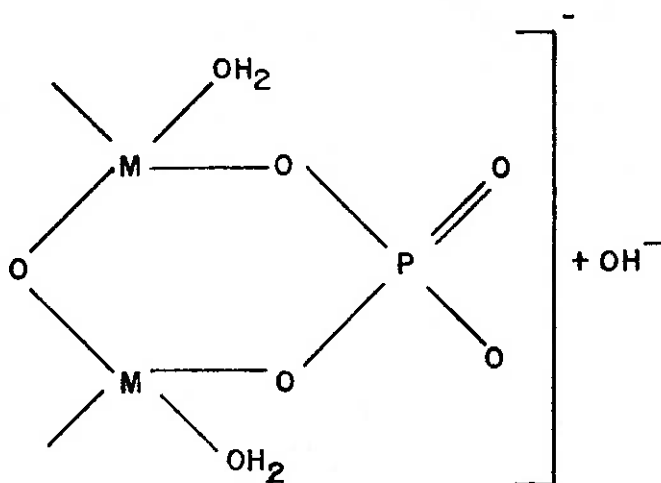
A fixação de fosfato pela gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ - ocorre em extensão bem maior que a fixação em goethita ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$). A taxa de fixação de fósforo por estes minerais aumenta com a temperatura, mas sofre pouca influência das variações de pH do meio (19).



a)

M= Fe, Al

Fosfato reversivelmente adsorvido (lábil)



b)

Fosfato irreversivelmente adsorvido (fixado).

Fig.2.08 Reações do fósforo com oxi-hidróxidos.⁽¹⁸⁾

b)- Reação com alumínio-silicatos

As reações de fixação do fósforo pelos silicatos são bem mais lentas que as dos óxi-hidróxidos de ferro e alumínio. No entanto os mecanismos de captação de fósforo são semelhantes, com substituição de hidroxilas por fosfatos.

A taxa de fixação de fósforo pelas argilas - montmorilonita, ilita e caolinita aumenta com a concentração de fósforo na solução, com a redução do pH do meio, e com o aumento da temperatura. Comparativamente, a ordem decrescente de capacidade de fixação de fósforo é a seguinte: gibbsita, goethita, ilita, caolinita e montmorilonita.

A ação de soluções fosfatadas sobre estes alumínio-silicatos origina, dentre outros, uma série de sais complexos, como:

- . $[(H,Na,K,NH_4)_3Fe,Al]PO_4 \cdot nH_2O$, onde $0 < (Fe + Al) < 1$;
- . $H(K,Na)_2Al_2(PO_4)_3 \cdot 7H_2O$ - palmeritas;
- . $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ - variscita;
- . $(Al,Fe)PO_4 \cdot 2H_2O$ - barrandita;
- . $FePO_4 \cdot 2H_2O$ - estrengita.

Complementarmente, a fixação do fósforo pelos alumínio-silicatos ocorre pela combinação dos íons fosfato com os íons

alumínio e ferro das extremidades da rede cristalina. Os produtos destas reações, no estado coloidal no início, são relativamente solúveis e disponíveis para os vegetais. Sua solubilidade decresce gradualmente, provavelmente como resultado da cristalização e desidratação parcial para formar os sais complexos de fósforo: palmerita, variscita, estrengita, dentre outros (19).

Este processo de fixação do fósforo pode ser resumido nas seguintes etapas:

i.

quimissorção e entrada dos íons fosfato na rede cristalina do adsorvente;

ii.

troca dos íons fosfato por íons hidroxila ou silicato internamente;

iii.

decomposição dos produtos formados pelas reações de troca e formação de novos compostos (1, 19).

Outros produtos resultantes da ação de soluções de fosfato sobre o solo, envolvendo a formação de compostos portadores

de Fe, Al e P são:

- . $(Al, Fe, X)PO_4 \cdot nH_2O$, coloidal - série variscita-estregita;
- . $H_6M_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$ - (M = K, NH_4) - taranakitas;
- . $(Al, Fe)_3MH_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ - (M = K, NH_4) - complexos R3MP6;
- . $Al_2K(PO_4)_2OH \cdot 2H_2O$ - leucofosfita (de alumínio);
- . $Fe_2K(PO_4)_2OH \cdot 2H_2O$ - leucofosfita (de ferro);
- . $CaFe_2H_4(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$.

c)- Reação com carbonatos

A adsorção de fósforo pelos carbonatos, especificamente pelo $CaCO_3$, é atribuída à substituição de moléculas de água, íons bicarbonato e íons hidroxila pelos íons fosfato. Também neste caso são formados fosfatos de cálcio de baixa solubilidade, como produtos destas reações.

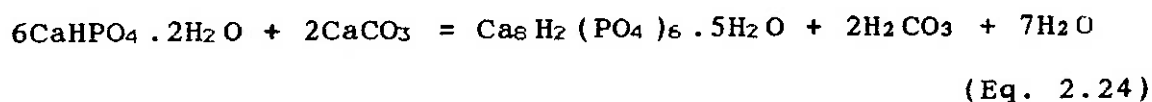
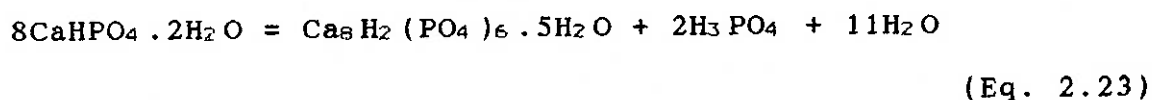
Em ambientes com baixas concentrações em fósforo, ocorre primeiramente a adsorção do fosfato na superfície da calcita e em seguida uma reação de formação de cristais de fosfatos de cálcio, como a hidroxí-apatita (HAp): $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Em ambientes com altas concentrações de fósforo ocorre a precipitação de monetita - $CaHPO_4$, brushita - $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ e

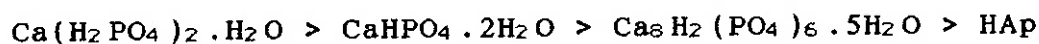
fosfato octacálcico - $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Na presença de carbonatos magnesianos e dolomíticos ocorre também a precipitação de newberryita - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Nos estágios iniciais estes produtos são metaestáveis e com o tempo vão evoluindo para formas mais estáveis, de menor solubilidade (18).

Em solos alcalinos, ricos em carbonatos, a brushita pode se transformar em fosfato octacálcico e apatita coloidal:



A seqüência provável de transformação das formas de fósforo mais solúveis para as mais insolúveis em solos alcalinos é a seguinte:



Já em solos neutros e ácidos a brushita se solubilizará progressivamente:



As isotermas de solubilidade dos fosfatos de cálcio, ferro e alumínio (Fig. 2.09) indicam as regiões de estabilidade das diversas espécies iônicas envolvidas no solo, em particular os compostos de fósforo, segundo a variação do pH e da concentração de cálcio (21, 22, 23, 24).

Os fosfatos de ferro e alumínio são mais estáveis em solos ácidos que os fosfatos de cálcio. Em geral a solubilidade de todos os fosfatos de cálcio diminui com o aumento do pH. Em solos calcários, a redução de Ca^{+2} proporciona aumento na solubilidade do fósforo. Embora a monetita e a brushita se formem prontamente em meios ácidos, transformam-se em fosfatos básicos de cálcio de menor solubilidade em pH elevado.

Na faixa de pH de 6,0 a 6,5, vários fosfatos podem coexistir. Estes minerais incluem variscita, strengita, monetita, brushita, fosfato octacálcico e fosfato tricálcico beta, os quais tendem a manter uma concentração de $10^{-3,25}$ M em H_2PO_4^- na solução do solo, nesta faixa de pH, ou seja, a faixa em que os fosfatos estão em maior disponibilidade para os vegetais (Fig. 2.09).

Pode-se notar também que as apatitas só apresentam potencial de liberação de fósforo em pH ao redor de 4,5 e portanto em condições de elevada acidez dos solos.

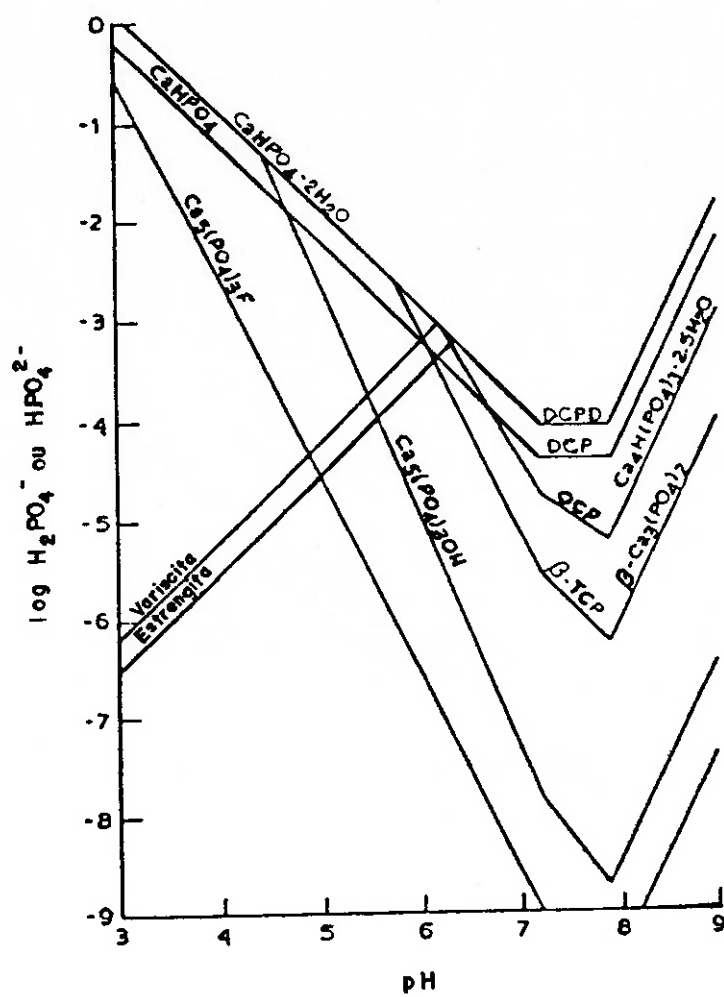


Fig. 2.09 Solubilidade de fosfatos de cálcio e de ferro/alumínio.⁽³⁷⁾

A adição de calcário aos solos ácidos (calagem), até se atingir o pH 6,5, possibilita elevar a disponibilidade de fósforo, através da conversão dos fosfatos de ferro e alumínio em fosfatos de cálcio (21, 24).

d)- Reação com matéria orgânica

A matéria orgânica no solo, na forma de húmus, apresenta-se negativamente carregada, usualmente. Assim, pode se associar com cátions Fe^{+3} , Al^{+3} e Ca^{+2} . Os complexos formados entre estes cátions e o ácido húmico são capazes de adsorver significativas quantidades de fósforo trocável (18).

A retenção no húmus e a competição entre os ácidos orgânicos e os íons fosfato, para adsorverem-se sobre as superfícies dos minerais no solo, resultam em maior disponibilidade de fósforo assimilável para os vegetais.

Os ácidos húmicos, originados da matéria orgânica em decomposição, reduzem a formação dos fosfatos complexos insolúveis, notadamente os de ferro e alumínio.

2.2.3 Fosfatos Complexos como Nutrientes

Trabalhos de avaliação de fosfatos de ferro e de alumínio como fontes de fósforo para os vegetais mostram também diferenças significativas de comportamento, variando entre os diversos tipos de sais complexos e suas estruturas (25).

Testes em casa de vegetação com diversos sais complexos possibilitaram evidenciar estas diferenças (Tab. 2.04).

Estes compostos foram usados como fonte de fósforo no cultivo de milho em casa de vegetação, com rendimentos agronômicos bem diferenciados. O fosfato monocálcico, maior constituinte do superfosfato triplo, foi incluído como referência (Fig. 2.10).

Os resultados indicam que os complexos listados a seguir são, relativamente, bons fornecedores de fósforo, e não podem ser considerados como responsáveis pela fixação do fósforo no solo:

- . Fosfato férrico de cálcio
- . Taranakita potássica
- . Fosfato coloidal de alumínio
- . Fosfato coloidal de ferro

TABELA 2.04 - SAIS COMPLEXOS COMO FONTES DE FÓSFORO

Complexo	Denominação	Fórmula
Fosfato monocálcico	(MCP)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Fosf. férrico de cálcio	(CaFeP)	$\text{H}_4\text{CaFe}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Taranakita potássica	(Tkt)	$\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Fosf. férrico de potássio	(KFeP)	$\text{H}_8\text{KFe}_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Leucofosfita (Al)	(Al-leu)	$\text{KAl}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Leucofosfita (Fe)	(Fe-leu)	$\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fosf. coloidal de alumínio	(AlP-col)	P/Al molar = 1,19
Fosf. coloidal de ferro	(FeP-col)	P/Fe molar = 1,12

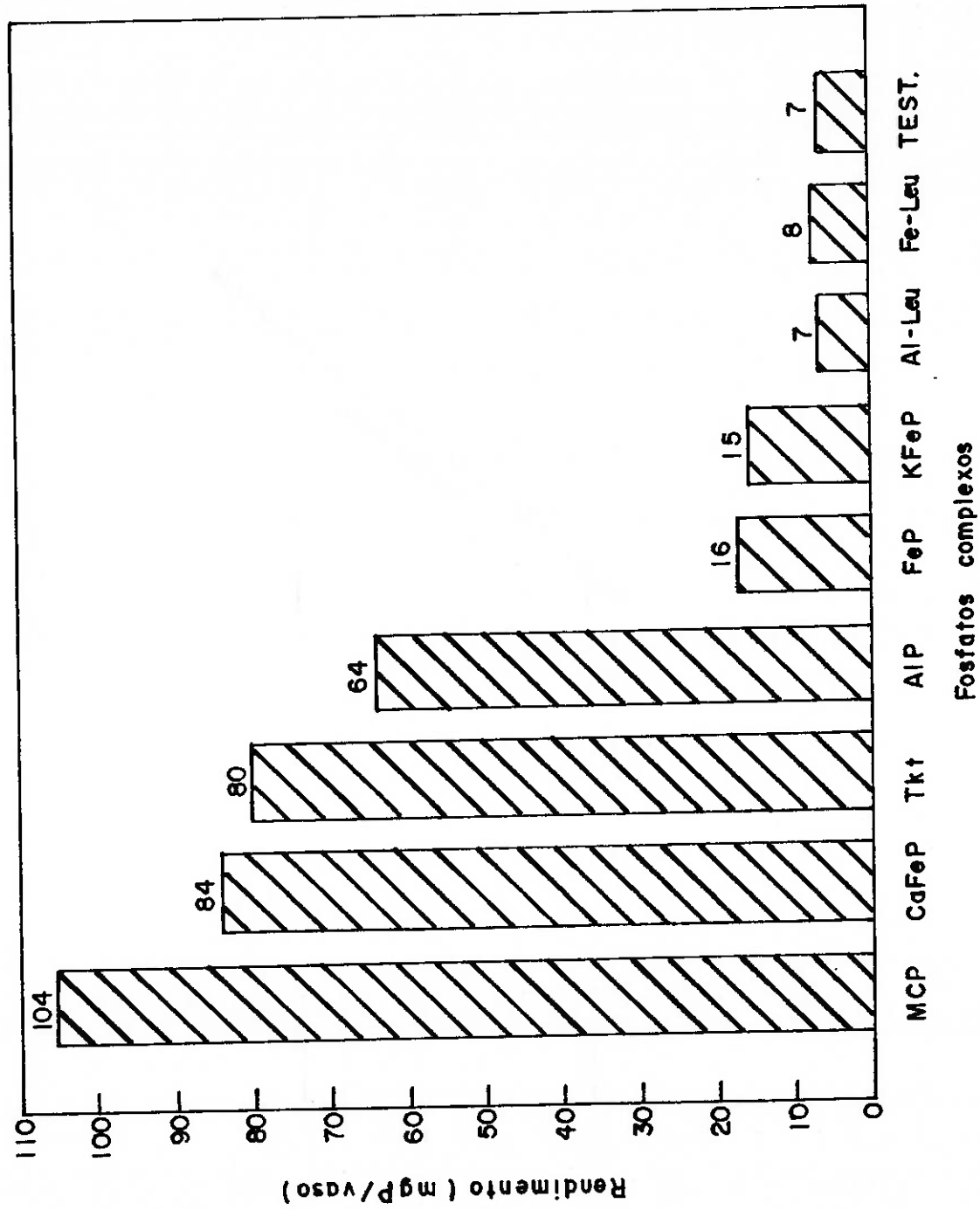


Fig. 2.10 Eficiência agrônômica de fosfatos complexos. (25) — testes em casa de vegetação - milho (3cultivos).

3 MINERAIS ASSOCIADOS ÀS APATITAS E BENEFICIAMENTO MINERAL

3.1 Processamento de Minérios Fosfáticos

As operações de beneficiamento de minérios fosfáticos no início do século XX eram bastante simples, em face dos altos teores de fósforo contido e da pouca exigência por parte do mercado consumidor, e consistiam basicamente de deslamagens e secagem, em regime descontínuo.

Com o aumento da demanda de fertilizantes, apareceram os grandes produtores de concentrados fosfáticos, operando instalações concebidas em base a uma série de operações unitárias de tratamento, envolvendo homogeneizações do minério, britagens, peneiramentos, moagens, deslamagens, separações magnéticas (baixo e alto campo), separações sólido-líquido (espessamento e filtração), classificações a úmido (classificadores espirais, ciclones, etc.), flotação por espuma (diretas, reversas, aniônicas e catiônicas), secagem (secadores rotativos e pneumáticos), calcinações, dentre outras operações (27, 28, 29).

Esta tecnologia (Fig. 3.01) tem possibilitado o aproveitamento de minérios pobres e de difícil comportamento frente aos processos de concentração (30).

Os principais avanços tecnológicos na extração e tratamento de minérios fosfáticos de origem magmática, implementados pelos produtores nacionais de rocha fosfática, foram basicamente os seguintes:

- . Flotação direta da apatita na presença de calcita deprimida com amido gelatinizado;
- . Flotação direta da barita previamente à flotação da apatita;
- . Remoção da magnetita após a primeira passagem do minério pelos moinhos;
- . Aumento da recuperação de P_2O_5 através da flotação em separado das frações grossa e fina do minério;
- . Melhoria da qualidade do concentrado apatítico através da separação da fração fina, rica em contaminantes;
- . Recuperação da apatita contida nas lamas via flotação de ultrafinos;

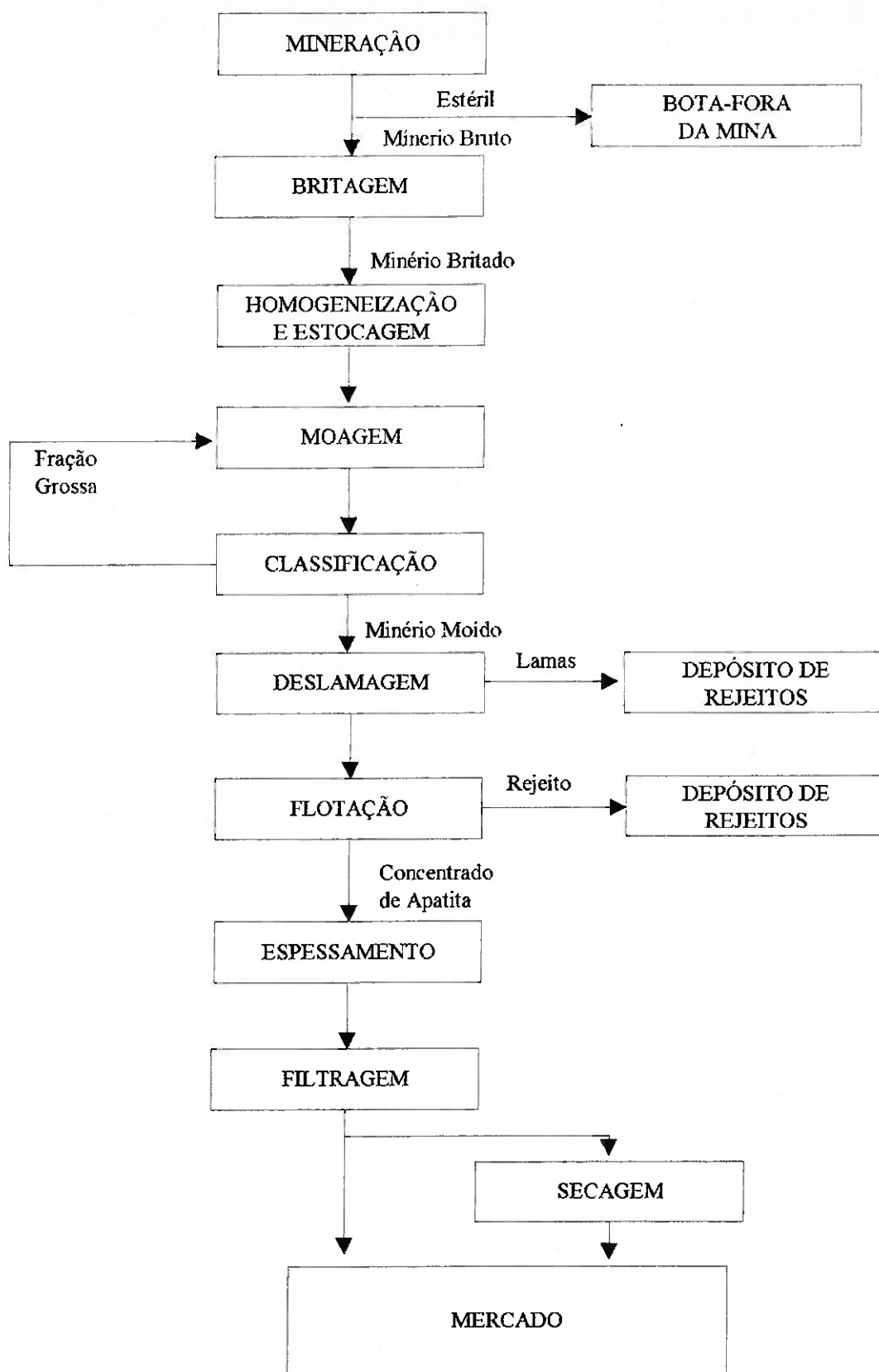


Fig. 3.01 Produção de concentrados fosfáticos

- . Separação e remoção da fração de apatita altamente recoberta superficialmente com limonita/goethita em separadores magnéticos de alto campo;
- . Utilização de coletores sintéticos para flotação de apatita na presença de micáceos e carbonatos;
- . Modernização dos circuitos de flotação das usinas, com substituição de células mecânicas por células pneumáticas e colunas de flotação, que aumentaram a seletividade e reduziram o consumo de reagentes e de energia elétrica.

3.2 Concentrados Fosfáticos e Minerais Contaminantes

A composição mineralógica dos concentrados fosfáticos define, praticamente, as suas características de qualidade. Em realidade, isto é resultante das tipologias de minérios utilizados e do circuito processual empregado para o beneficiamento mineral.

De modo geral as usinas de beneficiamento foram projetadas para o tratamento dos minérios superficiais e mostram

necessidade de serem aperfeiçoadas para o processamento dos minérios de profundidade.

Em face da complexidade mineralógica e das peculiaridades de cada jazimento, cada concentrado fosfático apresentará um comportamento próprio frente aos processos de solubilização, que precisará ser avaliado previamente, antes da execução do projeto de exploração e de sua implantação.

Os minerais de ganga presentes nos minérios influenciarão o desempenho do circuito de tratamento e a qualidade final do concentrado fosfático de forma distinta:

a)- Carbonatos

Os minerais carbonáticos (calcita e dolomita), dependendo da cinética de flotação, poderão contaminar em pequena ou larga escala o concentrado final, acarretando aumento tanto da relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ quanto do teor de MgO solúvel, o que irá acentuar os efeitos deletérios processuais na solubilização, decorrentes da presença deste contaminante.

Na flotação estes minerais causam aumento da dureza da água, pela presença de íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , introduzindo complicativos

como elevação do consumo de reagentes, ativação de minerais de ganga (quartzo), dentre outros. Os carbonatos são susceptíveis à coleta com ácidos graxos, os mesmos utilizados para a flotação da apatita (31, 32, 33, 34).

b)- Quartzo

Apresenta, de modo geral, baixa flotabilidade com ácidos graxos. Pode no entanto sofrer ativação pela presença de íons na fase aquosa da polpa mineral e contaminar o concentrado fosfático. Não atua como diluente de teores somente; dependendo de sua granulometria e reatividade poderá solubilizar-se durante os processos de acidulação, introduzindo quer efeitos benéficos, como a redução da corrosividade do meio pela complexação do flúor, quer efeitos deletérios, como elevação da abrasividade do meio reacional (31).

c)- Barita

Em geral apresenta elevada flotabilidade quando não recoberta com películas de minerais de ferro (limonita/goethita). Pode

ser flotada com ácidos graxos e álcoois sulfatados. A presença de barita nos concentrado fosfáticos utilizados nos processos de solubilização via úmida não introduz efeitos deletérios do ponto de vista químico, atuando somente como inerte; apenas causa diluição dos teores. Nos processos térmicos, a barita introduz alterações nos parâmetros metalúrgicos, notadamente na produção de termofosfato magnésiano fundido (31, 35).

d)- Minerais de Ferro

Em geral, estão presentes nos minérios fosfáticos a limonita, a goethita, a magnetita e a ilmenita. Limonita/goethita estão de modo geral associados à uma grande variedade de minerais, na forma de películas de recobrimento superficial, alterando a flotabilidade dos mesmos (Fig. 3.02).

Conforme já mencionado, no caso das apatitas, os grãos ficam recobertos por uma película de óxidos de ferro, cuja extensão determinará a quantidade de superfície de apatita disponível para a quimissorção do agente coletor (ácidos graxos ou coletores sintéticos), bem como ação de agentes depressores, na etapa de flotação (31).



Fig. 3.02 Tipos de apatita em concentrados fosfáticos; associação com minerais de ferro e alumínio.⁽³¹⁾

A experiência indica, no caso das apatitas de Araxá, os seguintes potenciais de recuperação na flotação, em função do grau de recobrimento da superfície dos grãos:

Recobrimento (%)	Recuperação Potencial, %
< 30	100
30 a 70	60
> 70	10

Ref.: (10)

Durante o processo de reprecipitação dos fosfatos, na formação das apatitas microcristalinas, aparecem novamente estes minerais de ferro - limonita/goethita, cimentando os diversos cristais de fosfatos de neoformação, constituindo uma espécie de endoganga neste tipo de apatita (Fig. 3.02).

Os outros minerais portadores de ferro, magnetita e ilmenita, apresentam comportamento diferenciado. A ilmenita apresenta alta flotabilidade com ácidos graxos (pH 8 - 9) e passando ao concentrado fosfático contribui para a presença de TiO_2 como contaminante (32).

A magnetita é deprimida sensivelmente na flotação pela ação do amido e quando aparece no concentrado fosfático está presente, em geral, na forma de partículas mistas, associada às apatitas.

Todos estes minerais também são, comumente, portadores de outros contaminantes, como o manganês (36).

e)- Fosfatos Secundários

Os minerais de fosfato secundário comumente encontrados nos minérios fosfáticos são:

- . Crandalita - $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- . Gorceixita - $\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- . Goiasita - $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- . Florencita - $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$

Apresentam-se, de modo geral, com baixa cristalinidade e tendem a se concentrar na fração fina do minério após a moagem, sendo descartados nas operações de deslamagem. Na flotação são carregados por arraste para a espuma e, passando ao concentrado, respondem por boa parte das contaminações de estrôncio, terras-raras e bário solúvel (31, 37).

f)- Silicatos e Alúmino-silicatos

Estes minerais podem ser agrupados em classes de acordo com a sua estrutura cristalina e exibem comportamentos bem diferenciados frente ao processo de flotação aniônica. As diversas classes dos silicatos, bem como o comportamento potencial na flotação, encontram-se relacionadas na tabela 3.01.

Os silicatos, quando presentes nos concentrados fosfáticos agem como diluentes de teores e são fontes de contaminantes como alumínio, potássio, sódio, magnésio e sílica.

Dentre os diversos problemas resultantes da presença de micas no minério vale ressaltar aquele provocado pela vermiculita que, dependendo de seu grau de alteração, pode conter material coloidal nas regiões interlamelares, e este se desprende com a delaminação da mica quando de sua permanência em ambientes sob agitação e com alta força iônica, sejam ácidos, alcalinos ou salinos. Esta degradação promove, durante a flotação, elevação do consumo de soda, enrijecimento da espuma, aumentando o arraste dos minerais de ganga e dificultando o bombeamento da polpa de flotados entre os estágios da concentração (31, 39).

Este quadro de influências dos minerais de ganga sobre o processo de tratamento e qualidade do concentrado fosfático, delineado ainda que de forma sucinta, oferece elementos para compreensão da composição mineralógica dos concentrados originados dos minérios fosfáticos superficiais das jazidas de Araxá, Catalão e Tapira (Tab. 3.02 e 3.03).

Os minerais presentes nestes concentrados irão influenciar os processos de solubilização de distintas formas, introduzindo os mais diversos efeitos nas condições operacionais e na qualidade dos intermediários e produtos finais.

TABELA 3.01 - INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DOS SILICATOS NAS SUAS PROPRIEDADES DE FLOTAÇÃO.

Classe	Exemplo	Flotação aniônica
Ortossilicatos		
. Olivina	$(\text{Mg, Fe})_2 \text{SiO}_4$	Boa
Inossilicatos ^(a)		
. Piroxênios		Pobre/Nula
- Diopsídio	$\text{CaMg}(\text{Si}_2 \text{O}_6)$	Nula
. Anfibólios	-	Nula
Tectossilicatos ^(a)		
. Quartzo	SiO_2	Nula
Filossilicatos ^(a)		
. Serpentina	$\text{Mg}_6 (\text{Si}_4 \text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$	Boa
. Talco	$\text{Mg}_3 (\text{Si}_4 \text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	Boa+
. Flogopita	$\text{KMg}_3 (\text{AlSi}_3 \text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	-
. Biotita	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3 (\text{AlSi}_3 \text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	Nula
. Vermiculita	biotita alterada	Nula
. Clorita	$(\text{Mg, Fe, Al})_6 [(\text{Al, Si})_4 \text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$	Boa

Notas:

(a) - podem sofrer ativação por hidroxocomplexos. (32).

Fonte: (38)

TABELA 3.02 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DE CONCENTRADOS APATÍTICOS.

Minerais	(% em peso)		
	Araxá ^(a)	Catalão ^(b)	Tapira ^(c)
.Apatita	85	89	88
.Barita	5	-	-
.Carbonatos	-	-	6
.Magnetita	tr	tr	tr
.Goethita/limonita	3	2	1 - 2
.Perovskita	-	-	0 - 1
.Silicatos			
Quartzo	0 - 1	2	0 - 1
Micáceos	1	-	1
Anfibólios	-	-	1
.Fosf. secundários	1	-	-
.Outros	4 - 5	7	0 - 3
.Componentes (%)			
P ₂ O ₅	36,0	37,7	36,0
CaO	47,5	49,6	51,9
Fe ₂ O ₃	3,2	2,6	1,2
Al ₂ O ₃	0,7	0,3	0,3
SiO ₂	0,1	1,2	-
MgO	0,2	0,1	1,0

Notas: tr - traços

Fontes: (a) ref.: (41,43)

(b) ref.: (31). Concentrado Goiásfértil.

(c) ref.: (42)

TABELA 3.03 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DE MINÉRIOS FOSFÁTICOS.

Minerais	(% em peso)		
	Araxá ^(a)	Catalão ^(b)	Tapira ^(c)
.Apatita	30	36	13 - 23
.Barita	3	-	-
.Calcita	-	-	1 - 16
.Dolomita	-	-	0 - 5
.Magnetita	6	23	14 - 28
.Goethita/limonita	24	14	-
.Perovskita	-	-	7 - 11
.Ilmenita	3	-	-
.Anatásio	-	-	1 - 2
.Titanita	2	-	-
.Silicatos			
Quartzo	8	21	10 - 20
Olivina	-	-	0 - 10
Schorlomita	-	-	0 - 3
Micáceos	8	-	4 - 20
Diopsídio	-	-	5 - 21
.Fosf. secundários	11	-	-
.Outros	5	6	-
.Componentes (%)			
P ₂ O ₅	16,0	15,0	5,7 - 10,3
CaO	17,5	16,8	18,9 - 26,6
Fe ₂ O ₃	30,0	35,6	12,4 - 17,9
Al ₂ O ₃	3,0	1,1	0,4 - 3,5
SiO ₂	12,0	15,8	22,3 - 30,0
MgO	2,0	0,4	4,5 - 6,8

Notas: tr - traços

Fontes: (a) ref.: (6,10,16)

(b) ref.: (31). Minério Goiásfértil.

(c) ref.: (40)

3.3 Contaminantes e Flotabilidade de Apatitas

A fluorapatita apresenta sistema cristalino hexagonal (Fig. 3.03) e pertence à classe cristalina bipiramidal-hexagonal. Duas das três dimensões características (a, b e c) da célula unitária são iguais ($a = b$). Assim, somente as dimensões a e c são suficientes para caracterização da célula unitária (36, 44).

Quando íons CO_3^{-2} substituem os íons PO_4^{-3} na célula unitária ocorrem dois eventos:

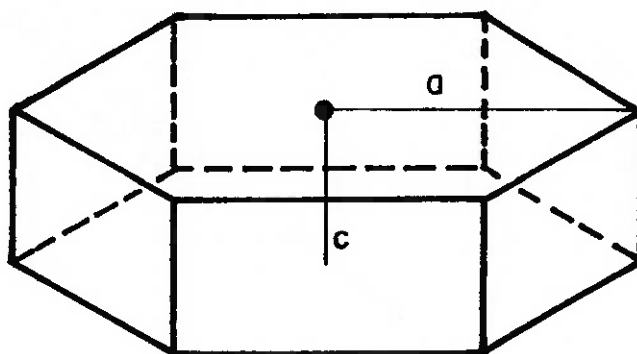
i.

desbalanceamento de cargas elétricas; íons F^- são incorporados para restaurar o equilíbrio;

ii.

sendo o íon CO_3^{-2} de menor dimensão que o íon PO_4^{-3} , não ocorre um perfeito encaixe na rede cristalina, aparecendo tensões na célula unitária, o que resulta na mudança de suas dimensões, com diminuição do comprimento do eixo cristalográfico a.

Na fluorapatita cada átomo de flúor está rodeado por três átomos de cálcio, num mesmo plano; o cálcio encontra-se



$$a = 9,39 \text{ \AA}$$

$$c = 6,88 \text{ \AA}$$

Fig.3.03 Célula unitária da fluorapatita.⁽⁴⁴⁾

ligado aos grupos PO_4^{3-} por meio de ligações Ca-O, formando uma malha hexagonal.

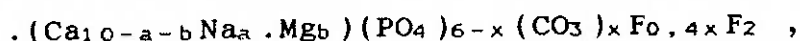
Os íons flúor ficam dispostos ao longo do eixo c, criando sítios ativos, de maior reatividade, paralelos a este eixo. Isto define um comportamento característico da apatita nos processos de acidulação, onde ocorre solubilização preferencial ao longo do eixo c, com a formação de verdadeiros "túneis" nos grãos do mineral.

A dissolução das apatitas tende, portanto, a ser fortemente anisotrópica, havendo difusão preferencial ao longo do eixo c. Esta tendência acentua-se com o aumento do grau de substituição do F^- por OH^- , o que também torna as apatitas mais solúveis (40, 47).

Apesar de já terem sido identificados mais de 25 elementos químicos na estrutura das fluorapatitas, a maior parte está presente em quantidades insignificantes.

Elemento constituinte	Elemento substituto
Ca	Na, Mg, Ba, Sr, Mn, K, U, TR;
P	C, S, Si, As, V, Cr, Al;
F	OH^- , Cl;

Pode-se, assim, representar a composição química das apatitas pelos seus teores de Ca, Na, Mg, Ba, Sr, P, CO₂ e F. As apatitas sedimentares podem ser representadas pela fórmula geral:



onde "a" varia de 0 a 0,35, "b" varia de 0 a 0,14 e "x" de 0 a 1,26.

Nas apatitas de origem sedimentar as dimensões do eixo a apresentam significativas variações, o mesmo não acontecendo com o eixo c, indicando que as substituições influem mais sobre as dimensões do eixo a. Nas apatitas de origem ígnea o magnésio pode estar substituído por Sr e/ou Ba (18, 47).

A solubilidade das apatitas tende a aumentar com a elevação da relação CO₃⁻²/P₂O₅, ou seja, com o aumento da relação c/a (18, 51).

Em suma pode-se dizer que a solubilidade das apatitas aumenta com a elevação do grau de substituição do F⁻ por OH⁻ e do PO₄⁻³ por CO₃⁻².

As substituições isomórficas nas apatitas afetam também o grau de ordenação do arranjo cristalino, ou seja, o nível de

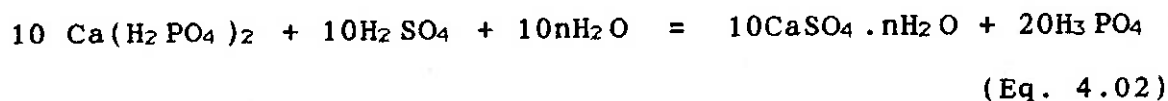
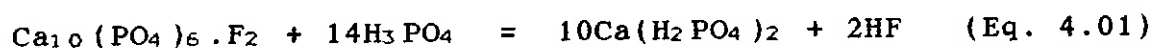
crystalinidade do mineral. As apatitas, de modo geral, têm sua crystalinidade diminuída com o aumento da relação $\text{CO}_3^{-2}/\text{P}_2\text{O}_5$ e mostram redução de flotabilidade com a diminuição da crystalinidade, atribuindo-se este fato à redução da hidrofobicidade em razão de interfaces água-mineral menos estáveis, pelo aumento de solubilidade do mineral. Os eletrólitos em solução competem com os reagentes de flotação pela adsorção nos sítios ativos, ou formam sais insolúveis (oleato de cálcio, p. ex.), neutralizando sua ação coletora e aumentando o consumo de reagentes (48, 49, 50, 105).

4 MINERAIS CONTAMINANTES E FERTILIZANTES FOSFATADOS

4.1 Minerais Contaminantes na Produção de Ácido Fosfórico

4.1.1 Processos de Fabricação

A fabricação de ácido fosfórico pela via úmida consiste basicamente de solubilização de concentrados apatíticos em meio reacional contendo uma mistura de ácidos, fosfórico e sulfúrico (Fig. 4.01). A apatita é primeiramente solubilizada em tanques agitados pelo ácido fosfórico, gerando-se o fosfato monocálcico (FMC). Este por sua vez sofre a ação do ácido sulfúrico transformando-se em sulfato de cálcio e ácido fosfórico.



onde $n = 1/2$ ou 2 .

A polpa reacional contendo sulfato de cálcio, ácido fosfórico e uma pequena quantidade de ácido sulfúrico livre é então submetida à filtração para separação das fases sólida e líquida, obtendo-se o sulfato de cálcio, descartado em geral,

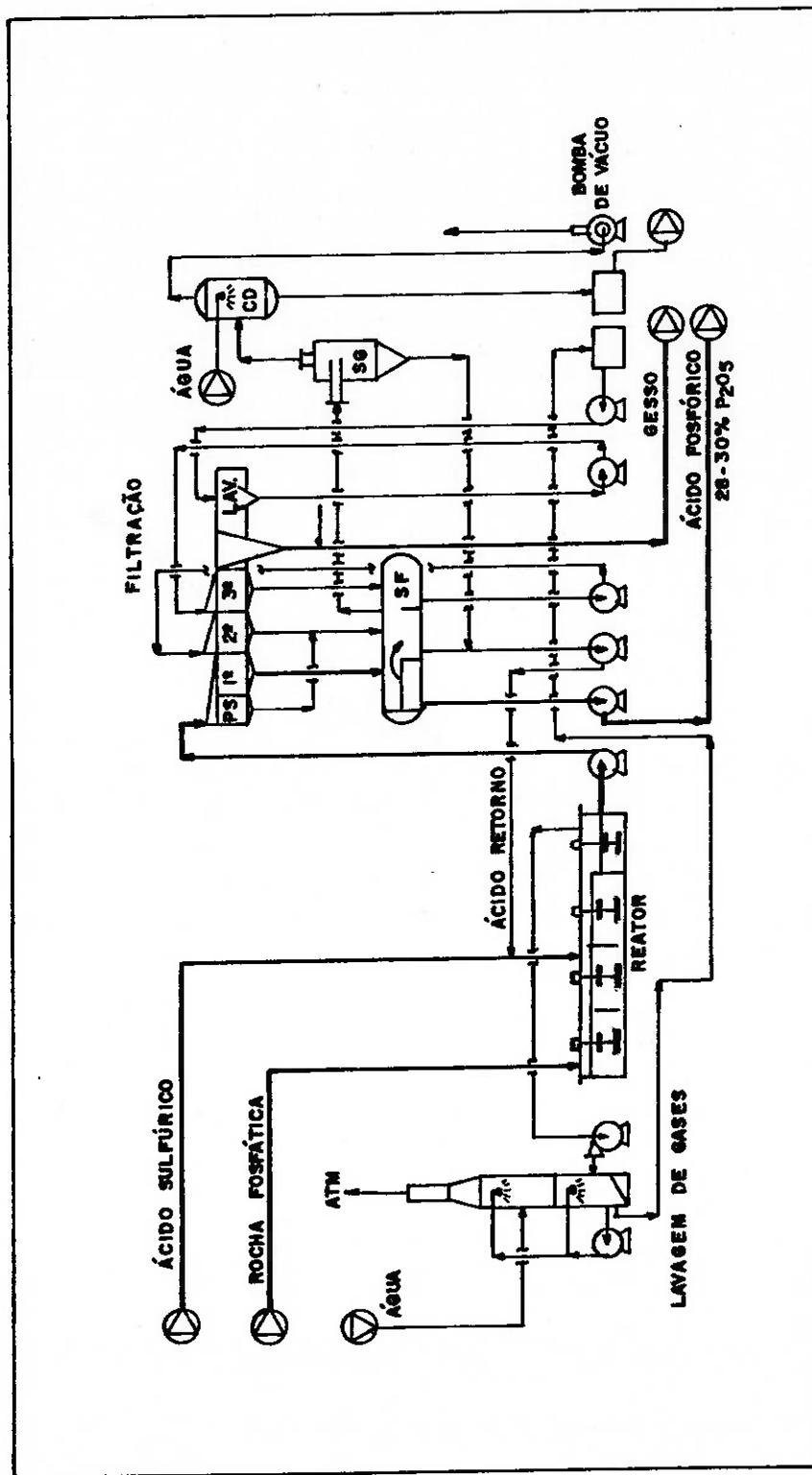


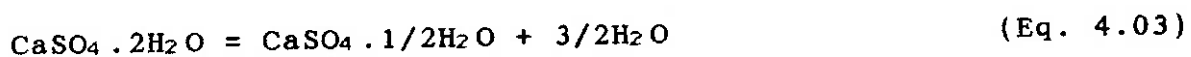
Fig. 4.01 Produção de ácido fosfórico via dihidrato. (31)

e ácido fosfórico. O ácido filtrado é, em geral, submetido à evaporação para obtenção de concentrações de 46 a 54 % em P_2O_5 .

Comumente, o ácido fosfórico assim obtido é comercializado em concentrações na faixa de 52 a 54 % em P_2O_5 (52, 53, 54).

O sulfato de cálcio originado na reação, se hidratado com 2 moléculas de água - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - recebe a denominação de fosfogesso; se hidratado com $1/2$ molécula de água - $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ é denominado hemihidrato.

A estabilidade do dihidrato no meio reacional depende das condições operacionais utilizadas, influenciando a temperatura e os teores de P_2O_5 e ácido sulfúrico livre da fase líquida:



Estas variáveis modificam a atividade da água e quanto mais alta a temperatura e teores de P_2O_5 e H_2SO_4 no meio reacional, maior a tendência da formação de hemihidrato (55).

As regiões de estabilidade destas duas fases cristalinas (Fig.4.02) podem ser delineadas através da equação de

equilíbrio, com a seguinte forma geral:

$$\Delta G^{\circ} = A.T + B.T^2 + C.T.\ln T + D + nRT.\ln p/p_0 \quad (\text{Eq. 4.04})$$

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 (3/2 gmoles);

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

p₀ = pressão de vapor da água pura (mm Hg);

A, B, C e D são constantes.

As rotas processuais de fabricação de ácido fosfórico são classificadas em função do grau de hidratação do sulfato de cálcio, a saber:

a.

Processo Dihidrato (DH)

Na reação, o sulfato de cálcio cristaliza-se com 2 moléculas de água, originando o fosfogesso - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O ataque da apatita é efetuado em reatores do tipo monocuba, multicompartimentado ou multitanques; a filtração é realizada num único estágio e o ácido filtrado é obtido em concentrações ao redor de 28 a 30 % em P_2O_5 ;

b.

Processo Hemihidrato com recristalização (HRC)

Neste processo a reação é conduzida em dois estágios, primeiramente em hemihidrato, seguida de recristalização para dihidrato. A filtração é feita ao final, num único estágio. O ácido filtrado apresenta concentrações ao redor de 30 - 32 % em P_2O_5 ;

c.

Processo Di-Hemihidrato (DH/HH)

A reação é efetuada em dois estágios; primeiramente em dihidrato, seguida da primeira filtração, sem lavagem da torta, produzindo-se ácido filtrado com 32 - 35 % P_2O_5 . Na segunda etapa da reação, o dihidrato é convertido em hemihidrato e a polpa reacional é submetida à filtração com lavagens em contra-corrente;

d.

Processo Hemihidrato estágio único (HH)

Na reação, o sulfato de cálcio cristaliza-se com 1/2 molécula de água, originando o hemihidrato - $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$. O ataque da apatita é levado a efeito em reatores do tipo multicompartimentado ou multitanque; a filtração é realizada num único estágio e o ácido filtrado é obtido em concentrações na faixa de 40 a 50 % em P_2O_5 ;

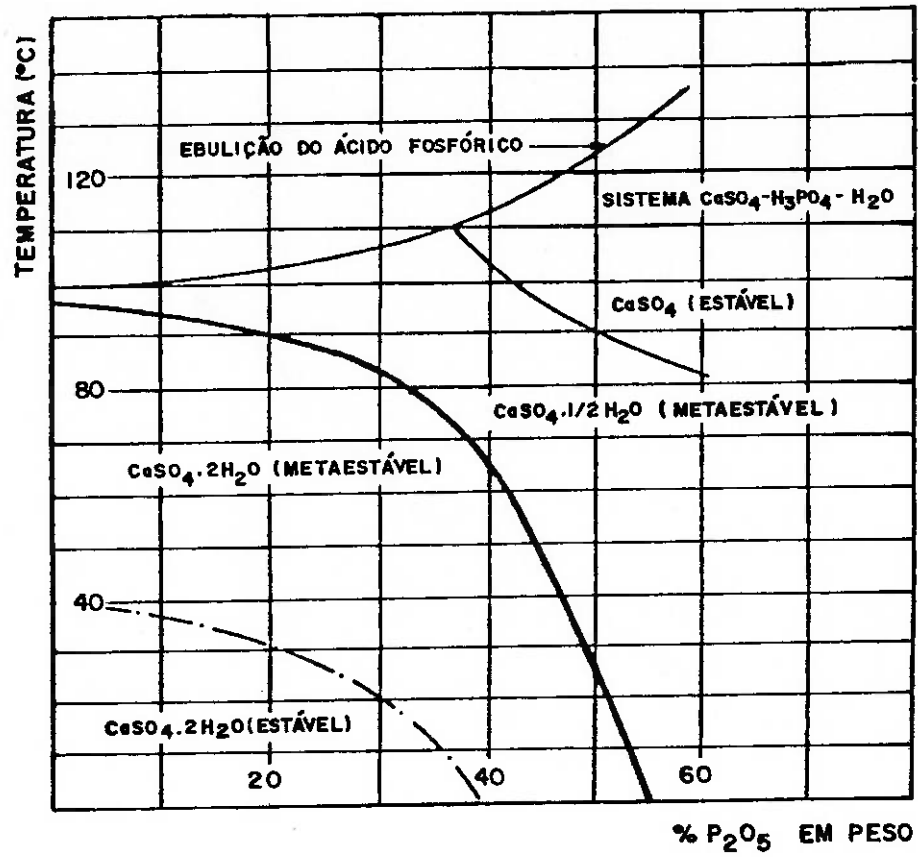


Fig.4.02 Diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.^(53,54)

e.

Processo Hemi-Dihidrato (HH/DH)

A reação é efetuada em dois estágios; primeiramente em hemihidrato, seguida da primeira filtração, com lavagem da torta em contra-corrente, produzindo-se ácido filtrado com 45 - 52 % em P_2O_5 . Na segunda etapa da reação, o hemihidrato é convertido em dihidrato e a polpa reacional é submetida à filtração com lavagens também em contra-corrente. (56)

Em linhas gerais, nos processos de fabricação de ácido fosfórico, os concentrados fosfáticos alimentados nos reatores são submetidos a condições de temperatura na faixa de 75 a 100 °C, sofrendo ação solubilizadora da fase líquida constituída de uma mistura de ácidos fosfórico e sulfúrico, em concentrações de 28 a 50 % em P_2O_5 e 0,5 a 4 % em H_2SO_4 .

Nestas condições de ataque, os minerais contaminantes presentes nos concentrados fosfáticos sofrem também solubilização, cuja extensão depende de uma série de fatores, dentre os quais o grau de alteração, a granulometria e a própria estabilidade de cada espécie mineral (31).

A utilização adequada dos concentrados fosfáticos requer o conhecimento das propriedades físicas e químicas dos diversos minerais presentes. A composição mineralógica dos concentrados define, praticamente, seu comportamento frente

aos processos de acidulação, cujas peculiaridades devem ser consideradas para a elaboração de um "projeto sob medida", objetivando a rota processual mais apropriada.

Para otimizar o processo de digestão dos concentrados fosfáticos na produção de ácido fosfórico, necessário se torna considerar o comportamento de dissolução das diferentes fases minerais presentes durante a etapa de acidulação, bem como seus possíveis efeitos sobre as condições operacionais e propriedades químicas do sistema reacional, como formação de espuma, pós-precipitação, corrosão, cristalização e filtração, cinética de solubilização, viscosidade e características de manuseabilidade dos produtos (48).

4.1.2 Concentrados Fosfáticos para Ácido Fosfórico

As características químicas e físicas desejáveis para os concentrados fosfáticos destinados à fabricação de ácido fosfórico podem, em linhas gerais, ser resumidas nos seguintes aspectos:

a.

baixa relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, para minimizar o consumo de ácido sulfúrico. Um baixo teor de P_2O_5 no fosfato causa elevação na relação mássica sulfato de cálcio/ P_2O_5 produzido, reduzindo a produtividade do filtro e o rendimento de lavagem da torta;

b.

baixo teor de matéria orgânica, para minimizar a formação de espuma, evitar interferências na cristalização, filtração e recristalização do hemihidrato para dihidrato;

c.

baixo teor de carbono (CO_2), para minimizar a formação de espuma, o consumo de ácido sulfúrico e as perdas de P_2O_5 cocrystalizado, em face da alta cinética de dissolução do fosfato;

d.

baixo teor de cloro e flúor, para minimizar a corrosão. Nos fosfatos com deficiência de sílica e alumínio reativos, o flúor se desprende como H_2F_2 ;

e.

relação SiO_2/F apropriada, a fim de reduzir fluoretos no ácido fosfórico e, portanto, minimizar a corrosão e evitar interferências na cristalização e na recristalização do hemihidrato para dihidrato; a sílica reativa se combina com o flúor, formando H_2SiF_6 . Um excesso de sílica pode aumentar as taxas de abrasão nos equipamentos.

f.

baixo teor de sulfatos (SO_3), que agem somente como carga;

g.

baixo teor de álcalis ($K_2O + Na_2O$), para minimizar incrustações por fluossilicatos e maximizar a recuperação de flúor;

h.

baixo teor de impurezas catiônicas (Fe, Al, Mg, etc.), para aumentar a qualidade do ácido e minimizar as perdas de fósforo solúvel;

i.

conteúdo suficiente de impurezas catiônicas, para induzir a cristalização do sulfato de cálcio dihidrato ao formato rômico, de melhor filtrabilidade e lavabilidade. Isto não é necessário nos processos hemihidrato;

j.

alta reatividade, a fim de minimizar as perdas de P_2O_5 inatacado (fosfato não reagido) e necessidade de moagens intensivas;

k.

baixo WI ("work index"), para minimizar o consumo de energia na moagem (57, 58).

l.

em casos de manuseio a seco do concentrado, a umidade deve estar compreendida entre 0,5 e 1,2 %, para prevenir dificuldades na etapa de moagem. (57, 58 e 59).

4.1.3 Contaminantes na Produção de Ácido Fosfórico

O efeito de contaminantes na produção de ácido fosfórico, originados da solubilização de outros minerais presentes nos

concentrados fosfáticos, estende-se por todas as etapas do processo: reação, filtração, maturação, evaporação e estocagem/expedição. As características de solubilidade em meio ácido de alguns minerais são mostradas na tabela 4.01.

Uma vez dissolvidos os minerais constituintes do concentrado fosfático, os contaminantes liberados, notadamente Fe, Al Mg K, Na, Ba, Sr e terras-raras, irão influenciar os parâmetros processuais da fabricação de ácido fosfórico de diversas formas:

a)- Ferro

A experiência industrial mostra efeitos benéficos da presença de Fe^{+3} no sistema reacional, que apresenta efeito indutor positivo sobre a cristalização do dihidrato, favorecendo a formação de cristais com formato rômbo (54).

Através de testes de cristalização em escala de bancada, sob condições bem controladas, pôde-se também verificar o efeito indutor positivo da presença do ferro no sistema, onde o tamanho dos cristais de dihidrato aumentou com a elevação do teor de Fe^{+3} no ácido (64).

O ferro em solução tem forte efeito sobre a viscosidade, o que traz dificuldades, principalmente, nas etapas de

TABELA 4.01 - SOLUBILIDADE DE MINERAIS EM MEIO ÁCIDO

Minerais	Fórmula	Solubilidade
Fosfatos		
. Apatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{F}, \text{OH}, 1/2\text{CO}_3)_2$	elevada
. Gorceixita	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	solúvel ^(a)
. Goiasita	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	solúvel ^(a)
. Crandalita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	solúvel ^(f)
. Florencita	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	-
. Monazita	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th}).\text{PO}_4$	insolúvel
Carbonatos		
. Calcita	CaCO_3	solúvel
. Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	solúvel
. Rodocrosita	MnCO_3	solúvel
Titânio		
. Perovskita	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$	mediana ^(e)
. Anatásio	TiO_2	insolúvel
. Titanita	$\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$	insolúvel
. Schorlomita	$\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_2 \cdot (\text{Si}, \text{Ti})_3\text{O}_{12}$	-
. Ilmenita	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	mediana ^(e)
Ferro		
. Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	mediana ^(b)
. Limonita	$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	mediana ^(b)
. Magnetita	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	elevada ^(b)
Silicatos		
. Quartzo	SiO_2	solúvel/HF
. Calcedônia	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	solúvel/HF
. Diopsídio	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	insolúvel
. Condrodita	$\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2 \cdot (\text{Mg}_2 \cdot \text{SiO}_4)$	solúvel
. Olivina	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \cdot \text{SiO}_4$	solúvel
. Serpentina	$\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$	solúvel
. Talco	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	insolúvel
. Flogopita	$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	solúvel
. Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	solúvel
. Vermiculita	Biotita alterada	solúvel
. Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	baixa ^(c)
. Microclínio	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	baixa ^(c)
Argilo-minerais		
. Montmorilonita	$(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3 \cdot (\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	alta ^(c)
. Caolinita	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$	mediana ^(c)
. Atapulgita ^(d)	$\text{Mg}_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	alta ^(c)
Sulfatos		
. Barita	BaSO_4	insolúvel

Notas: a)- Ref.: (62); b)- Ref.: (63);
 c)- sistema $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF}/\text{H}_2\text{SiF}_6$ (Ref.: 60)
 d)- Ref.: (61); e)- Ref.: (48); f)- Ref.: (73)
 g)- Demais dados de solubilidade, Ref.: (36).

evaporação e estocagem do ácido. Induz à formação de sais complexos, que se torna acentuada na presença de K^+ e Al^{+3} , resultando em pós-precipitação e formação de sólidos, que causam incrustações, entupimentos, perdas de P_2O_5 , além de problemas de manuseio do produto (53, 65, 66, 67, 68).

Dentre os sais complexos, as fases cristalinas que aparecem em maior proporção são as seguintes:

- . Complexo R_3KP_8 : $(Fe, Al)_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$
- . Complexo R_3KP_6 : $(Fe, Al)_3KH_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$
- . Fosfato coloidal: $(Fe, Al)PO_4 \cdot 4H_2O$
- . Fosfato de ferro: $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

O fosfato coloidal de ferro contribui sobretudo para elevar a viscosidade do ácido fosfórico, notadamente nas concentrações mais elevadas.

A solubilidade do ferro em ácido fosfórico (Fig. 4.03) diminui com o aumento da concentração de P_2O_5 e com a redução da temperatura. Assim, durante as etapas de evaporação e estocagem, ao se passar de ácido fosfórico quente diluído (70 °C e 30% em P_2O_5) para ácido fosfórico frio concentrado (25 °C e 54% em P_2O_5), parte do ferro dissolvido irá precipitar-se, na forma de fosfatos e sais complexos de fósforo (69, 70).

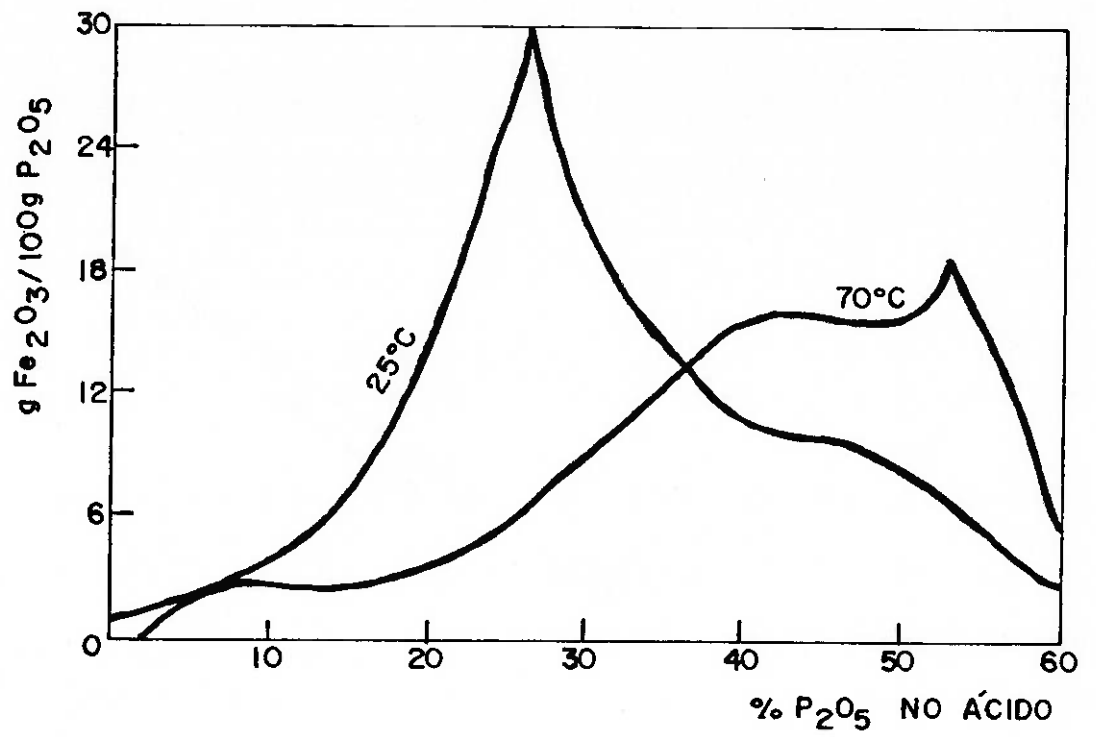


Fig. 4.03 Solubilidade do Fe₂O₃ em H₃PO₄-H₂O. (70)

No ácido fosfórico, o ferro apresenta como espécie predominante o Fe^{+3} (Fig. 2.01), favorecida pelas condições físico-químicas de baixo pH (- 0,4 a + 0,3) e elevado potencial eletroquímico Eh (700 a 1100 mV) (43, 71).

b)- Alumínio

Uma vez em solução (Fig. 4.04), o alumínio também contribui para elevar a viscosidade do ácido fosfórico, o que pode acentuar as dificuldades durante as etapas de evaporação e estocagem (72).

Participa, juntamente com o ferro, da formação de sais complexos de fósforo, que formam os sólidos pós-precipitados. Em ácidos com alto teor de Al^{+3} e baixo teor de Fe^{+3} , precipita-se mais favoravelmente o complexo R_3KP_5 ; ácidos com baixo teor de alumínio e alto teor de ferro favorecem a precipitação do complexo R_3KP_8 . O alumínio tende a se precipitar de forma mais lenta que o ferro, sendo que o precipitado contém mais ferro que alumínio em sua composição (67).

O alumínio em solução complexa o flúor livre, reduzindo a corrosividade do ácido fosfórico, à semelhança da sílica (53, 54, 74, 78).

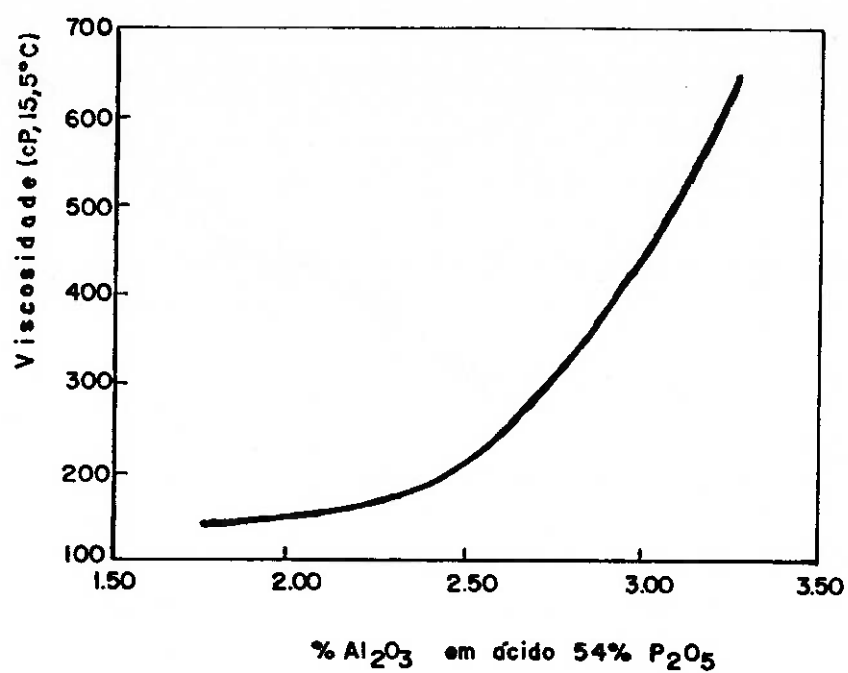
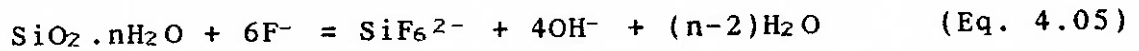


Fig.4.04 Viscosidade de ácido fosfórico em função do teor de Al_2O_3 .⁽⁷²⁾



O alumínio, juntamente com o flúor, influi significativamente sobre a cristalização do sulfato de cálcio. Nos processos de fabricação de ácido fosfórico pela rota dihidrato, o hábito dos cristais de gesso é afetado pela presença de alumínio e de flúor (Fig. 4.05).

Em soluções de ácido fosfórico com baixo teor de alumínio e alto teor de flúor os cristais de gesso tendem a apresentar formatos de agulhas ou rômnicos; em altos teores de flúor e alumínio, os cristais de gesso tendem a se aglomerar, formando maclas, que são formas de melhor filtrabilidade e lavabilidade (75, 76, 77, 78).

Alumínio e sílica em solução complexam o flúor livre, alterando o equilíbrio e a distribuição das espécies químicas envolvidas:



Altas concentrações de alumínio em solução podem deslocar o equilíbrio da espécie SiF_6^{2-} para a espécie AlF_6^{3-} , com precipitação de sílica coloidal.

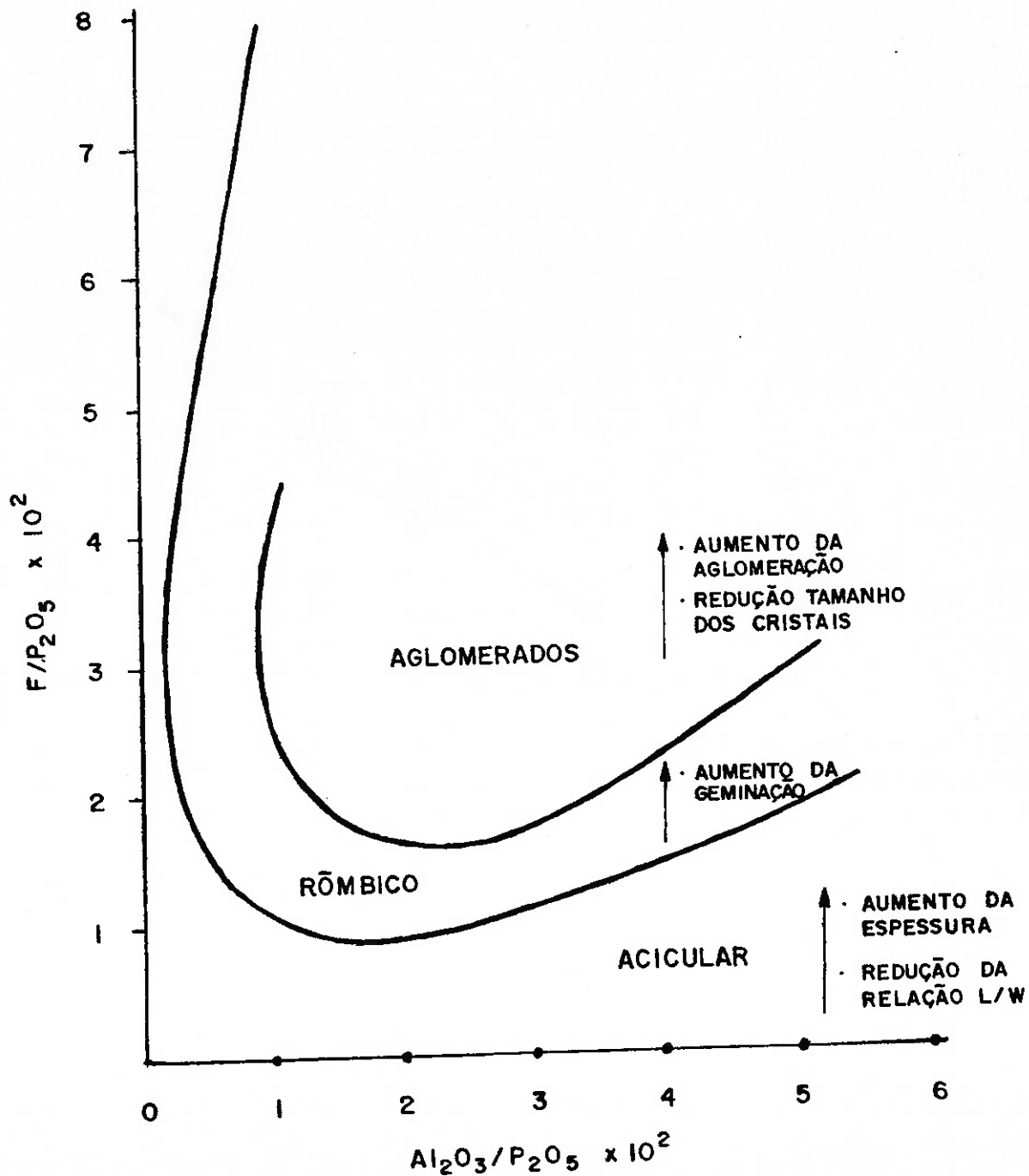


Fig. 4.05 Influência do flúor e alumínio no hábito cristalino de cristais de sulfato de cálcio dihidratado. (75)

Em soluções com baixos teores de álcalis (Na^+ e K^+), ao invés da precipitação de fluossilicatos, ocorre a precipitação de sais complexos contendo alumínio:

- a)- $\text{Ca}_4 \text{SO}_4 (\text{AlF}_6) (\text{SiF}_6) (\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- b)- $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiF}_6 \cdot \text{CaAlF}_6 \cdot (\text{TR}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- c)- $\text{Ca}_3 \text{Al}_3 (\text{TR}) \text{SO}_4 \text{F}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

onde "TR" pode ser uma mistura de terras-raras e ítrio.

Estes compostos se apresentam com hábito cristalino octaédrico e são chamados de "chucrovita". Constituem as principais fases cristalinas que compõem as incrustações das telas de polipropileno e bandejas do filtro de ácido fosfórico. São responsáveis por sérios problemas de entupimentos, afetando a continuidade operacional e causando a redução da capacidade de filtração e, portanto, da produtividade das unidades de ácido fosfórico (53, 54, 57, 72, 79, 80, 83).

A precipitação de chucrovita também é favorecida pelo aumento do pH e redução da temperatura, que promovem o decréscimo da solubilidade do sal complexo. Assim, sua precipitação tende a ocorrer nos estágios finais da filtração do ácido fosfórico (54).

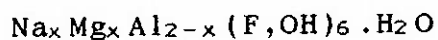
c)- Magnésio

Em baixas concentrações, o magnésio apresenta efeito indutor positivo, favorecendo o crescimento dos cristais de sulfato de cálcio dihidratado. Em concentrações elevadas, ao contrário, prejudica o crescimento dos cristais, provavelmente devido ao aumento excessivo da viscosidade da fase líquida, o que promove elevação nas taxas de nucleação. Ainda no estágio de reação, o magnésio pode precipitar-se na presença de flúor, formando partículas coloidais, que colmatam o filtro de ácido fosfórico (64, 84).

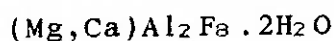
Em face a isto, os efeitos do magnésio introduzido no sistema se traduzem também em redução da capacidade do filtro de ácido fosfórico, aumento das perdas de P_2O_5 solúvel e cocrystalizado e redução da recuperação de P_2O_5 e produtividade da fábrica (72, 81, 82).

Quando o teor de magnésio no ácido fosfórico filtrado (30 % em P_2O_5) é elevado, em relação aos teores de álcalis e alumínio, após o resfriamento na estocagem pode ocorrer a precipitação de fluossilicato de magnésio - $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$.

Nos ácidos com altos teores de F, Mg, Na e Al, o magnésio pode precipitar-se na forma um sal complexo, com a seguinte composição:



Estes precipitados irão compor as lamas que aparecem no ácido fosfórico como resultado tanto da dessupersaturação, como da pós-precipitação. Em ácidos concentrados (45 a 54 % em P_2O_5), o magnésio pode precipitar-se na forma de,



sofrendo esta precipitação influência do teor de ferro em solução, que atua como catalisador (53, 83).

d)- Alcalis (Sódio e Potássio)

São responsáveis pela precipitação de fluossilicatos, Na_2SiF_6 e K_2SiF_6 , que fazem parte das principais fases cristalinas que compõem as incrustações no filtro de ácido fosfórico, tubulações e outros equipamentos da fábrica. Contribuem, assim, para as paradas industriais destinadas à limpeza da unidade, reduzindo o fator operacional (53, 54).

O potássio é considerado um forte promotor de precipitação de sais complexos de ferro, alumínio e fósforo (R_3KP_8 e R_3KP_6), formadores de lamas no ácido fosfórico concentrado (66).

e)- Bário e Estrôncio.

A solubilidade em água dos sulfatos destes elementos é muito baixa:

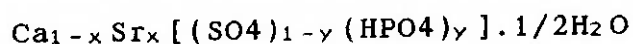
Sal	Ksp	pKsp
CaSO ₄	$9,1 \times 10^{-6}$	5,04
SrSO ₄	$3,2 \times 10^{-7}$	6,49
BaSO ₄	$1,1 \times 10^{-10}$	9,96

Ref.: (85)

Em meio ácido a solubilidade destes sais aumenta ligeiramente. O bário em solução é descartado, praticamente na sua totalidade, juntamente com o gesso, na forma de sulfato de bário.

Nos processos de fabricação de ácido fosfórico pela rota hemihidrato, o estrôncio acelera a formação do sulfato de cálcio hemihidratado, formando fases cristalinas de menor solubilidade e mais estáveis, onde o Ca²⁺ é substituído parcial e isomorficamente pelo Sr²⁺, resultando em cristais

com a seguinte composição:



Por outro lado, o hemihidrato assim formado apresenta cinética de recristalização muito lenta, dificultando sobretudo a etapa de conversão a fosfogesso (79, 86, 87).

A presença de Sr acelera as taxas de formação de incrustações nos trocadores de calor das unidades de evaporação e aumenta a dificuldade de remoção dessas incrustações por meio de lavagens, pois são essencialmente constituídas por sulfato de cálcio hemihidratado estabilizado ao estrôncio.

f)- Terras-raras (Cério e Lantânio)

O Ce^{4+} e La^{4+} agem como inibidores fortes da recristalização do sulfato de cálcio, de hemihidrato para dihidrato. Dependendo da concentração de terras-raras em solução, a recristalização pode ser completamente paralisada (88).

A solubilidade em água de seus fluoretos é extremamente

baixa:

Sal	Ksp	pKsp
CeF ₃	8,0 x 10 ⁻¹⁶	15,1
LaF ₃	7,0 x 10 ⁻¹⁷	16,2

Ref.: (85)

Em meio ácido a solubilidade destes sais aumenta ligeiramente. Em fábricas de ácido fosfórico pela rota hemihidrato, problemas com a recristalização devido à presença de terras-raras foram superados com a adição de flúor, para precipitação do cério e do lantânio (79, 88).

Os terras-raras participam também de fases cristalinas complexas, que aparecem nas lamelas e que se precipitam no filtro de ácido fosfórico, como a chucrovita.

g)- Flúor

A morfologia do sulfato de cálcio é, de modo geral, influenciada substancialmente pela presença de contaminantes, cuja adsorção ou inclusão nos planos dos cristais podem afetar, positiva ou negativamente, a taxa de crescimento. Os íons flúor (F⁻) reduzem a taxa de crescimento em todos os planos do cristal (89).

Todavia a presença de flúor no meio reacional pode ser benéfica, em razão da sua capacidade de formação de íons complexos com silício, alumínio e ferro, além da inativação de contaminantes como o cério e o lantânio.

O íon alumínio solvatado - $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ - é considerado um inibidor de crescimento do gesso, por adsorver-se nos sítios de crescimento da superfície do cristal. A presença de flúor, formando AlF_6^{3-} , neutraliza esta ação deletéria do alumínio (90).

h)- Sílica

Na produção de ácido fosfórico podem ocorrer problemas na filtração em decorrência da presença de sílica na forma de quartzo de granulometria fina ($< 0,1$ mm) ou na forma de sílica gel.

Quando a sílica reativa está presente em quantidades suficientes no concentrado fosfático para complexar o flúor liberado durante a acidulação (relação molar $F/SiO_2 = 4:1$), formam-se fluossilicatos de maior filtrabilidade.

No entanto, quando a sílica reativa é insuficiente para a formação de fluossilicatos, compostos complexos contendo

fluoretos e alumínio-fluoretos são formados, e suas características de granulometria muito fina reduzem as taxas de filtração de forma significativa (48, 84).

A sílica, quando presente em granulometrias grosseiras, como grãos de quartzo por exemplo, age como "carga" e aumenta as características de abrasividade da polpa reacional. Quando presente em granulometrias finas e em formas reativas, promove a formação do gás tetrafluoreto de silício - SiF_4 -, que ao hidrolisar forma sílica gel, incrustando nas coifas e dutos de gases da fábrica de ácido fosfórico.

4.2 Minerais Contaminantes na Fabricação de Superfosfatos

4.2.1 Processos de Fabricação

Dentre os superfosfatos, os mais difundidos são o superfosfato simples (SSP), obtido mediante o ataque do concentrado fosfático com ácido sulfúrico e o superfosfato triplo (TSP), através do ataque do concentrado fosfático com ácido fosfórico.

A produção de superfosfatos, simples (SSP) e triplo (TSP), tem sido efetuada por meio de diversas rotas processuais.

Todavia, as etapas básicas de processamento, comuns a todas estas tecnologias, podem ser resumidas em:

- . Preparação de matérias-primas, fosfato e ácidos;
- . Dosagem e proporcionamento das matérias-primas;
- . Mistura e retenção, no reator, para desenvolvimento da acidulação e de propriedades de manuseio;
- . Tratamento dos gases fluorados resultantes da acidulação;

- . Cura do produto acidulado, para aumento da solubilidade, melhoria e estabilização das propriedades físicas (31, 91, 92).

No Brasil a tecnologia mais difundida para fabricação de superfosfatos é o processo Kuhlmann, contínuo, dotado de um reator do tipo correia, com misturador de alta intensidade para a contactação do fosfato moído e agente acidulante - ácidos sulfúrico e fosfórico (Fig. 4.06).

Em linhas gerais, o processamento básico para produção de superfosfatos consiste na moagem a seco do concentrado fosfático, até a obtenção das seguintes granulometrias:

Fosfato	Superfosfato	
	Simples	Triplo
. Sedimentar	20 - 30% + 200#	10 - 35% + 200#
. Magmático	0 - 5% + 200#	0 - 5% + 200#

Ref.: (31, 91, 92, 93, 94, 95).

Os fosfatos de origem sedimentar apresentam maior reatividade, admitindo serem acidulados em granulometrias mais grosseiras, com 20 a 30 % de material retido em malha 200# Tyler (0,074 mm), para obtenção de SSP e 10 a 35 % retido em malha 200# Tyler, para obtenção de TSP.

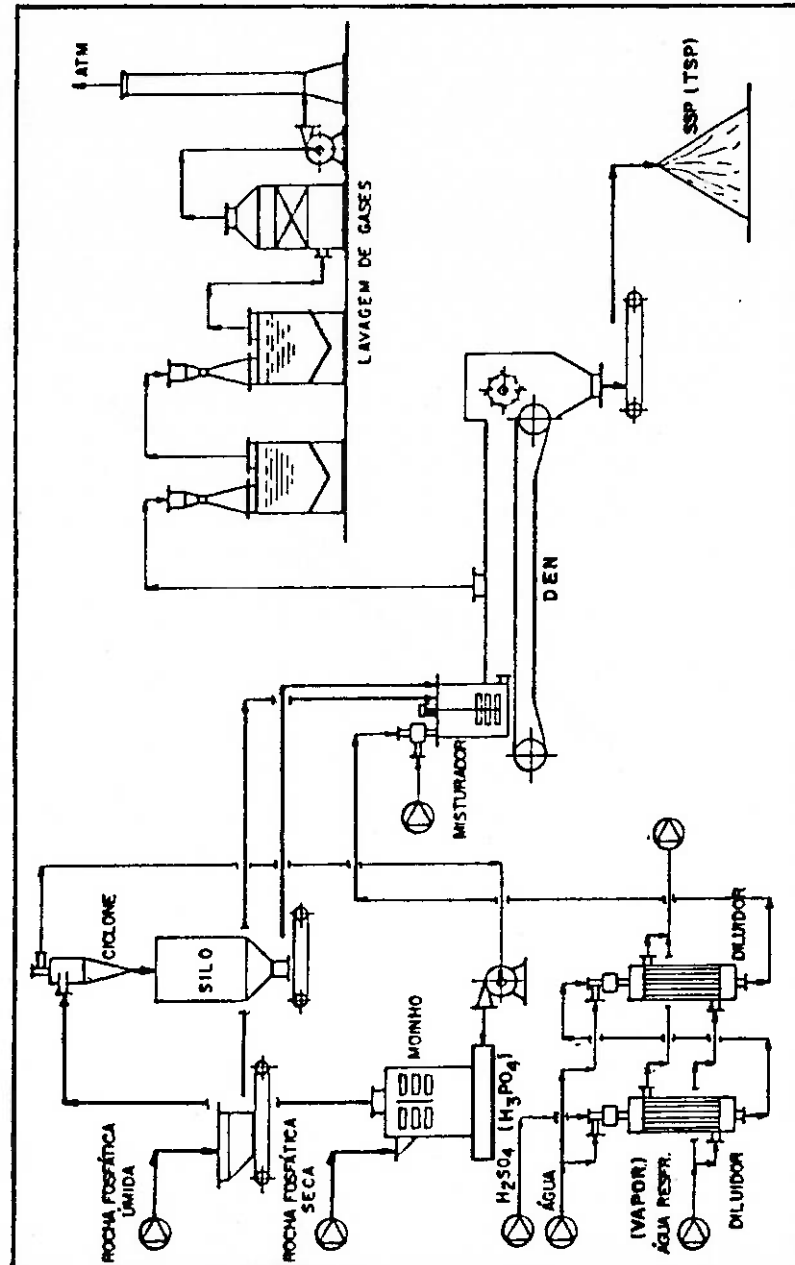


Fig. 4.06 Produção de superfosfatos simples e triplo. (4)

Os fosfatos nacionais, de origem magmática, menos reativos, requerem granulometrias mais finas, ao redor de 0 - 5 % retido em malha 200# Tyler para um processamento satisfatório em termos de acidulação, tanto para SSP como para TSP.

Na produção de superfosfato simples, em face da formação de fases cristalinas hidratadas no decorrer da acidulação, a água deve ser adicionada ao processo. Em geral dilui-se o ácido sulfúrico 98 % p/p para concentrações na faixa de 60 a 70 % em peso, resfriando a solução para temperaturas ao redor de 65 a 70 °C. Pode-se também utilizar a "diluição direta", alimentando-se o ácido na concentração de 96 - 98%, juntamente com a água de diluição, no misturador, que recebe também fosfato moído.

Na acidulação com sulfúrico diluído, a temperatura da polpa reacional na saída do misturador de matérias-primas atinge patamares ao redor de 115 a 125 °C, enquanto que na diluição direta esta temperatura pode chegar a valores acima de 135 °C. A polpa reacional assim obtida verte sobre uma correia transportadora, dotada de cobertura para captação dos gases emanados da reação, ali permanecendo por períodos que vão desde 5 até 20 minutos, para a realização das reações de acidulação e para solidificação da massa reacional, que assim desenvolve propriedades para manuseio. É desejável que ao final deste período de retenção a massa reacional esteja em

temperaturas ao redor de 90 °C, devendo o calor excedente ser removido por passagem de ar sobre o material.

Na produção de superfosfato triplo, tanto para fosfato sedimentar quanto para fosfato magmático, é desejável que o ácido fosfórico apresente concentrações a partir de 50 % em P_2O_5 e temperaturas na faixa de 60 a 80 °C. A temperatura da polpa reacional na saída do misturador de matérias-primas atinge valores ao redor de 100 °C, sendo neste caso desejável também, que, ao final do período de retenção, a massa reacional esteja em temperaturas ao redor de 90 °C, com remoção do calor excedente por passagem de ar sobre o material.

Após a acidulação, os superfosfatos recém-obtidos são levados para a etapa de cura, período em que as reações de solubilização da apatita e minerais contaminantes se completam e onde iniciam-se reações químicas colaterais de formação de sais complexos, que podem afetar a solubilidade e a disponibilidade do fósforo contido.

As características de solubilidade dos superfosfatos são avaliadas pela ação de extratores sobre o fósforo contido, como o citrato neutro de amônio (P_2O_5 CNA) e a própria água (P_2O_5 Água). A relação entre o fósforo solúvel em CNA e o fósforo total é denominada conversão aparente em CNA; a

relação entre o fósforo solúvel em água e o fósforo total é denominada conversão aparente em água.

Os contaminantes presentes, quer no concentrado fosfático, quer no ácido fosfórico, afetam tanto a solubilidade dos superfosfatos como as suas propriedades físicas, que repercutem na sua manuseabilidade.

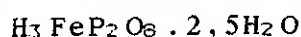
4.2.2 Contaminantes na Produção de Superfosfatos

O efeito de contaminantes nas características e propriedades dos superfosfatos refletem-se sobre os índices de solubilidade e disponibilidade do fósforo contido, na tixotropia e pegajosidade dos produtos, higroscopia, corrosividade, consistência, pulverulência, empedramento, dentre outros aspectos.

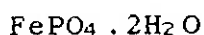
Os minerais contaminantes, presentes no concentrado fosfático, à semelhança do que ocorre na fabricação do ácido fosfórico, uma vez solubilizados, liberam elementos interferentes cuja ação pode ser assim caracterizada:

a)- Ferro e Alumínio

O ferro presente nos superfosfatos pode ser considerado um dos principais causadores da redução do teor de fósforo solúvel. Em superfosfato simples obtido à partir de concentrado fosfático contendo 10 a 12 % de Fe_2O_3 , e mantido em cura por um mês a $70\text{ }^\circ\text{C}$, a conversão do P_2O_5 solúvel em citrato neutro de amônio caiu dos 91 % iniciais para 81 %. Inicialmente o ferro encontra-se presente sob uma forma solúvel em citrato:



Após a cura, este complexo converte-se para,



de cristalinidade elevada, que é praticamente insolúvel em solução de citrato, na qual, entretanto, o fosfato de ferro amorfo - $FePO_4 \cdot nH_2O$ (gel) - é prontamente solúvel (96, 97).

Durante o resfriamento do superfosfato simples precipitam-se também fosfato férrico de cálcio - $CaFe_2H_4(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ - e fosfato amorfo de alumínio - $AlPO_4 \cdot nH_2O$ (gel) (97, 99).

O fosfato amorfo de alumínio se cristaliza para $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e reage com fosfato monocálcico - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - convertendo-se gradualmente para fases cristalinas mais estáveis:

- . $\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- . $\text{CaAl}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Ao contrário destes complexos contendo alumínio, que são altamente insolúveis, o fosfato férrico de cálcio - $\text{CaFe}_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -, mesmo na forma de cristais grosseiros, apresenta cerca de 80 % de solubilidade em citrato neutro de amônio, não podendo a rigor ser considerado um produto resultante do processo de retrogradação, que consiste na "fixação" do fósforo pela formação de sais complexos insolúveis (93, 97).

Na obtenção de superfosfato triplo, os sais complexos que compõem os sólidos em suspensão, notadamente os fosfatos ácidos de Fe e Al combinados com potássio, onde o principal composto é o complexo $\text{R}_3\text{KP}_8 - (\text{Fe}, \text{Al})_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dissolvem-se parcialmente e reagem com Fe e Al provenientes do concentrado fosfático, originando novos complexos insolúveis:

- . $(\text{Fe}, \text{Al})_3(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{H}_8(\text{PO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- . $\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

As principais fases cristalinas encontradas nos superfosfatos, originadas da presença de Fe e Al no sistema reacional, estão mostradas na tabela 4.02.

b)- Magnésio

Na obtenção de superfosfatos, o magnésio confere caráter pegajoso ao produto, o que causa aumento da taxa de incrustação e, conseqüentemente, das paradas para limpeza da fábrica, notadamente das correias transportadoras de transferência de acidulado para a estocagem. Este efeito de redução das propriedades de manuseio do produto torna-se mais acentuado quando da obtenção de superfosfato triplo, em razão do somatório de contribuições do aporte de magnésio ao sistema, tanto pelo ácido fosfórico como pelo concentrado fosfático utilizados (31, 98, 100).

Uma vez em solução, o magnésio forma sais de fosfato como o $Mg(H_2PO_4)_2$, que é bastante solúvel em ácido fosfórico e confere alta higroscopicidade ao produto (95).

TABELA 4.02 - PRINCIPAIS SAIS COMPLEXOS DE CONTAMINANTES EM SUPERFOSFATOS

Fase Cristalina	Contaminantes
$\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (gel)	Fe
$\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (gel)	Al
$\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Al
$(\text{Fe}, \text{Al})_3 \text{KH}_{14} (\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Al, Fe, K
$(\text{Fe}, \text{Al})_3 \text{KH}_8 (\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Al, Fe, K
$(\text{Fe}, \text{Al})_3 (\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{H}_8 (\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Al, Fe, K
$\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Al, Fe
$\text{CaFe}_2 \text{H}_4 (\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fe
$\text{CaAl}_6 \text{H}_4 (\text{PO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Al
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Mg
$\text{MgNH}_4 \text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mg
$\text{MgNH}_4 \text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mg
$\text{Mg}_3 (\text{NH}_4)_2 \text{H}_4 (\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Mg
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2 \text{H}_2 (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mg
$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mg, K
$\text{MgAl}(\text{NH}_4)_5 \text{H}_2 (\text{PO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mg, Al

Notas: Ref.: (93, 97, 99, 101).

Na produção de superfosfatos amoniados, o magnésio presente, dependendo das condições de temperatura do processo e composição da fase líquida, pode precipitar-se como:

- . $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (estruvita)
- . $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- . $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (hannaita)
- . $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Na presença de potássio ou alumínio podem precipitar também os seguintes sais complexos:

- . $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (isomorfo da estruvita)
- . $\text{MgAl}(\text{NH}_4)_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Estes complexos afetam a solubilidade do fósforo, notadamente do P_2O_5 solúvel em água (95, 101).

c)- Bário e Estrôncio

Em meio contendo ácidos sulfúrico e fosfórico, os íons cálcio, bário e estrôncio tendem a precipitar-se como sulfatos e fosfatos, em face da baixa solubilidade destes

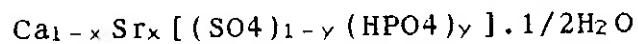
sais:

Sal	Ksp	pKsp
CaSO ₄	9,1 x 10 ⁻⁶	5,04
SrSO ₄	3,2 x 10 ⁻⁷	6,49
BaSO ₄	1,1 x 10 ⁻¹⁰	9,96
CaHPO ₄	1,0 x 10 ⁻⁷	7,00
SrHPO ₄	2,2 x 10 ⁻⁵	4,66
BaHPO ₄	3,2 x 10 ⁻⁷	6,50

Ref.: (85, 102)

O bário solúvel, entretanto, tende a precipitar-se como sulfato, por ser esta a fase mais estável, conforme pode-se depreender pelas constantes de solubilidade. Desta forma atua somente como um diluente de teores.

O estrôncio solúvel tende a cocrystalizar-se com o sulfato de cálcio, precipitado como hemihidrato, formando,



que pode interferir na solubilidade em água dos superfosfatos.

d)- Sódio e Potássio

O potássio atua como promotor de formação de fases

crystalinas complexas portadoras de fósforo, como os complexos R_3KP_6 e R_3KP_8 , que afetam a solubilidade em água, por um lado, mas contribuem para melhorar as propriedades de manuseio dos produtos.

Na produção de superfosfatos, simples e triplo, pela rota "seca" (ROP - Run of Pile), os fluossilicatos de sódio e potássio formados agem apenas como diluentes. Na fabricação de superfosfato triplo pela rota "úmida" (Slurry), os fluossilicatos de sódio e potássio causam incrustações e entupimentos nas tubulações (98).

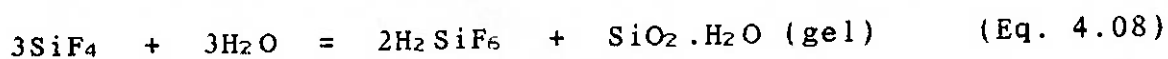
e)- Flúor e Sílica

O ácido fluorídrico, liberado durante a solubilização da fluorapatita, desempenha importante papel no ataque dos minerais contaminantes do concentrado fosfático; acentua o ataque dos silicatos presentes, liberando os contaminantes metálicos e formando tetrafluoreto de silício - SiF_4 - volátil, que é removido juntamente com a água evaporada. Na reação, compondo a corrente de gases que deverá ser submetida a lavagem para recuperação de flúor e adequação das emissões aos padrões ambientais.

De modo geral, a taxa de liberação de flúor na acidulação com

ácido sulfúrico varia de 15 a 35 % do total alimentado, dependendo do tipo e grau de moagem do concentrado fosfático, taxa de acidulação, temperatura e concentração do agente acidulante (31, 95).

A absorção do fluoreto de silício é, em geral, efetuada com água, em torres do tipo venturi, "spray" e/ou recheio. O fluoreto de silício dissolve-se em água, originando ácido fluossilícico e sílica gel,



que deposita-se de forma generalizada, nos dutos de gases, coifas de captação e tubulações, obrigando a paradas para limpeza da unidade (93, 95).

f)- Efeito Combinado de Contaminantes

Na produção de superfosfato triplo, em particular, ocorre um somatório de contribuições de contaminantes, provenientes tanto do ácido fosfórico, como do concentrado fosfático, podendo atingir níveis que venham a comprometer quer as propriedades químicas, quer as propriedades físicas do produto.

Superfosfato triplo obtido a partir de concentrado fosfático e ácido fosfórico de mesma origem apresentam qualidade satisfatória (taxas de conversão do fósforo solúvel, índices de acidez, umidade e de manuseio) desde que o somatório de contaminantes, notadamente Fe, Al e Mg, indicado pela relação molar percentual contaminantes/fósforo, e designado por S, não ultrapasse valores ao redor de 15, como referencial (Tabelas 4.03 e 4.04).

A utilização de concentrados fosfáticos de alto teor de contaminantes promove perda significativa da qualidade do superfosfato triplo, havendo redução drástica da solubilidade e das características de manuseabilidade do produto.

Assim, o que conta efetivamente para a obtenção de produto com qualidades satisfatórias é o somatório dos contaminantes presentes no concentrado e no ácido fosfórico, e não o fato de serem originados de jazidas distintas (Tab. 4.05).

4.2.3 Aspectos Técnico-econômicos

A presença de minerais contaminantes nos concentrados fosfáticos influi na qualidade e no custo de produção do superfosfato simples.

Produtos originados de fosfatos de médio e alto teor de contaminantes mostram sensível impacto do aumento das impurezas contidas, notadamente nas taxas de conversão de fósforo solúvel. Ao dobrar-se a relação de contaminantes S no concentrado fosfático, a conversão do fósforo solúvel em citrato diminui de 90 para 70 % e a conversão do fósforo solúvel em água cai de 80 para 45 %, comparando-se produtos obtidos na relação de acidulação 1,8 kg H₂SO₄ 100 % /kg P₂O₅ alimentado (Tab. 4.06 a 4.08).

Os índices de acidez, de umidade e de manuseio mostram-se algo melhores para os produtos obtidos a partir do fosfato de alto teor de contaminantes, em razão de seu caráter mais reativo e de seu grau de moagem ligeiramente mais fino.

O impacto dos minerais contaminantes dos concentrados fosfáticos sobre os custos do fósforo solúvel em citrato neutro de amônio monta a aumentos de quase 20 %, com base nas premissas adotadas de preços de matérias-primas e industrialização (Tabela 4.09).

Vale notar que a relação econômica de acidulação para o fosfato de médio teor de contaminantes está por volta de 1,8 a 1,9 kg H₂SO₄ 100 % /kg de P₂O₅ alimentado. Neste nível de acidulação, o fosfato de alto teor de contaminantes deveria ser valorado a um preço de custo de apenas 28 % do preço do

fosfato de médio teor de contaminantes, para igualar o custo do P_2O_5 CNA dos dois produtos.

Pode-se desta forma visualizar o grau de penalização imposto ao fosfato de alto teor de impurezas. Apesar de seu conteúdo de fósforo ser inferior em apenas 12 %, seu preço teria que ser reduzido em 58 %, sem contudo atender todos os quesitos de exigência para o acidulado dele derivado, como os teores mínimos de garantia previstos em legislação.

TABELA 4.03 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDO FOSFÓRICO E
CONCENTRADOS FOSFÁTICOS.

Parâmetros	Marrocos		Araxá	
	Fosfato	Ácido	Fosfato	Ácido
1. Comp. química (% p/p)				
P ₂ O ₅ Total	34,01	54,27	36,74	52,24
Fe ₂ O ₃	0,30	0,60	2,40	2,70
Al ₂ O ₃	0,38	0,36	0,72	0,56
MgO	0,40	0,75	0,05	0,04
2. Módulos de impurezas (% molar)				
Fe/P ₂ O ₅	1,57	1,97	11,61	9,19
Al/P ₂ O ₅	3,11	1,85	5,46	2,99
Mg/P ₂ O ₅	4,18	4,91	0,48	0,27
(Fe+Al+Mg) S= ----- P ₂ O ₅	8,86	8,73	17,56	12,45

Notas: ref.: (103, 104).

TABELA 4.04 - PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE SUPERFOSFATO TRIPLO A PARTIR DE FOSFATO E ÁCIDO FOSFÓRICO DE MESMA ORIGEM.

Parâmetros	Marrocos	Araxá
1. Composição química (% p/p)		
P ₂ O ₅ Total	47,0	48,3
P ₂ O ₅ CNA	46,5	46,1
P ₂ O ₅ ÁGUA	43,0	41,9
P ₂ O ₅ Livre	4,0	3,5
Umidade	6,0	7,7
2. Taxa de acidulação t P ₂ O ₅ ácido/t P ₂ O ₅ rocha		
	2,4	2,4
3. Conversões aparentes, %		
Citrato	98,9	95,4
Água	91,5	86,7
4. Índices		
Acidez ^(a) , Ia	8,5	7,2
Umidade ^(b) , Iu	12,8	15,9
Manuseio ^(c) , Ip	91,9	87,4
5. Módulo de impurezas ^(d) , S		
	8,8	14,0

Notas: ref.: (103, 104). Dados industriais; produto curado.

(a) Ia = 100. P₂O₅ livre/P₂O₅ total;

(b) Iu = 100. umidade/P₂O₅ total;

(c) Ip = 10.000/(Ia . Iu).

(d) S = 0,7.S fosfato + 0,3.S fosfórico .

TABELA 4.05 - PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE SUPERFOSFATO TRIPLO A PARTIR DE FOSFATO E ACIDO FOSFÓRICO DE ORIGENS DIFERENTES.

Parâmetros	Acido Tapira	Fosfato fino de Araxá	Super Triplo
1. Composição química (% p/p)			
P ₂ O ₅ Total	51,88	33,20	45,25
P ₂ O ₅ CNA	-	-	40,45
P ₂ O ₅ ÁGUA	-	-	37,87
P ₂ O ₅ Livre	-	-	7,75
Umidade	-	-	10,44
Fe ₂ O ₃	1,72	6,68	-
Al ₂ O ₃	0,41	0,97	-
MgO	1,37	0,62	-
2. Taxa de acidulação			
t P ₂ O ₅ ácido/t P ₂ O ₅ rocha	-	-	2,4
3. Conversões aparentes, %			
Citrato	-	-	89,39
Água	-	-	83,69
4. Índices			
Acidez ^(a) , Ia	-	-	17,13
Umidade ^(b) , Iu	-	-	23,07
Manuseio ^(c) , Ip	-	-	25,30
5. Módulos de impurezas (% molar)			
Fe/P ₂ O ₅	5,89	35,77	,
Al/P ₂ O ₅	2,20	8,14	
Mg/P ₂ O ₅	9,37	6,63	
(Fe+Al+Mg)			
S = $\frac{\text{-----}}{\text{P}_2\text{O}_5}$	17,46	50,54	27,45 ^(d)

Notas: ref.: (31). Teste em bancada; produto curado.

(a) Ia = 100. P₂O₅ livre/P₂O₅ total;

(b) Iu = 100. umidade/P₂O₅ total;

(c) Ip = 10.000/(Ia . Iu).

(d) S = 0,7.S fosfato + 0,3.S fosfórico

TABELA 4.06 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CONCENTRADOS FOSFÁTICOS DE ARAXÁ COM MÉDIO E ALTO TEOR DE CONTAMINANTES

Parâmetros/Fosfato	Médio teor	Alto teor
1. Composição química (% p/p)		
P ₂ O ₅ Total	36,21	31,75
Fe ₂ O ₃	3,12	6,88
Al ₂ O ₃	0,47	1,06
MgO	0,29	0,60
2. Módulos de impurezas (% molar)		
Fe/P ₂ O ₅	15,32	38,53
Al/P ₂ O ₅	3,61	9,30
Mg/P ₂ O ₅	2,84	6,71
S = $\frac{(Fe+Al+Mg)}{P_2O_5}$	21,77	54,54
3. Granulometria % + 325# Tyler		
	22,0	19,5

Notas: ref.: (31).

TABELA 4.07 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SUPERFOSFATO SIMPLES
OBTIDO A PARTIR DE CONCENTRADO FOSFÁTICO
DE ARAXÁ COM MÉDIO TEOR DE CONTAMINANTES.

Parâmetros	Acidulação, kg H ₂ SO ₄ 100 % /kg P ₂ O ₅					
	1,00	1,30	1,65	1,80	2,00	2,20
1. Composição química (% p/p)						
P ₂ O ₅ Total	25,16	23,14	20,76	19,47	18,43	18,27
P ₂ O ₅ CNA	11,40	14,38	17,10	17,70	17,84	18,15
P ₂ O ₅ ÁGUA	8,44	12,02	15,06	16,07	16,09	16,86
P ₂ O ₅ Livre	1,98	2,72	3,87	5,45	8,81	7,57
Umidade	4,89	6,24	7,86	10,07	11,39	10,00 ^d
2. Conversões aparentes, (%)						
Citrato	49,07	62,14	82,37	90,91	96,80	99,37
Água	36,33	51,94	72,54	82,54	87,30	92,28
3. Índices						
Ia(a)	7,87	11,75	18,64	27,99	47,80	-
Iu(b)	19,44	26,97	37,86	51,72	61,80	-
Ip(c)	65,38	31,56	14,17	6,91	3,39	-

Notas: ref.: 31. Teste em bancada; após 30 dias de cura.
 (a) acidez, Ia = 100. P₂O₅ livre/P₂O₅ total;
 (b) umidade, Iu = 100. umidade/P₂O₅ total;
 (c) manuseio, Ip = 10.000/(Ia . Iu).
 (d) produto curado em estufa; análise corrigida.

TABELA 4.08 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SUPERFOSFATO SIMPLES
OBTIDO A PARTIR DE CONCENTRADO FOSFÁTICO
DE ARAXÁ COM ALTO TEOR DE CONTAMINANTES.

Parâmetros	Acidulação, kg H ₂ SO ₄ 100 % /kg P ₂ O ₅					
	1,00	1,30	1,65	1,80	2,00	2,20
1. Composição química (% p/p)						
P ₂ O ₅ Total	23,68	21,47	19,72	19,08	17,96	18,85
P ₂ O ₅ CNA	8,06	11,86	13,07	13,43	14,37	16,05
P ₂ O ₅ ÁGUA	4,29	6,26	7,70	8,60	9,80	11,13
P ₂ O ₅ Livre	1,21	2,30	3,39	5,04	3,94	4,78
Umidade	4,55	6,78	9,57	9,61	8,34	10,00 ^d
2. Conversões aparentes, (%)						
Citrato	34,04	55,24	66,28	70,39	80,01	96,21
Água	18,12	29,16	39,05	45,07	54,57	70,00
3. Índices						
I _a (a)	5,11	10,71	17,19	26,42	21,94	-
I _u (b)	19,21	31,58	48,53	50,37	46,44	-
I _p (c)	101,85	29,57	11,99	7,51	9,82	-

Notas: ref.: 31. Teste em bancada; após 30 dias de cura.
 (a) acidez, I_a = 100. P₂O₅ livre/P₂O₅ total;
 (b) umidade, I_u = 100. umidade/P₂O₅ total;
 (c) manuseio, I_p = 10.000/(I_a . I_u).
 (d) produto curado em estufa; análise corrigida.

TABELA 4.09 - CUSTOS ESTIMATIVOS DE P₂O₅ SOLÚVEL EM CITRATO. SUPERFOSFATOS OBTIDOS A PARTIR DE CONCENTRADOS FOSFÁTICOS DE ARAXÁ - MÉDIO E ALTO TEOR DE CONTAMINANTES.

Parâmetros/Fosfato	R\$/t P ₂ O ₅ CNA	
	Médio teor	Alto teor
. Acidulação		
Kg H ₂ SO ₄ /kg P ₂ O ₅		
1,00	604,75	726,22
1,30	496,89	512,37
1,65	425,45	488,41
1,80	406,54	484,54
2,00	406,48	456,67
2,20	417,19	449,39

Premissas:

- a. Custo fosfato médio teor contaminante : R\$ 45,00/t
- b. Custo fosfato alto teor contaminante : R\$ 30,00/t
- c. Custo H₂SO₄ 98 % : R\$ 100,00/t
- d. Custo industrialização (prod.curado) : R\$ 12,00/t

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise desenvolvida neste trabalho indica que minerais portadores de ferro, alumínio e magnésio, e que se solubilizam nos processos de acidulação, são potencialmente fontes de problemas, tanto na etapa de beneficiamento mineral quanto nas etapas de produção de intermediários e fertilizantes finais.

A produção de ácido fosfórico se mostra um processo sensível não somente à presença destes contaminantes, como também a potássio, sódio, flúor e terras-raras.

Neutralizar a ação deletéria dos minerais contaminantes na etapa de beneficiamento mineral e das impurezas solúveis deles decorrentes nos processos de acidulação se constitui num campo ainda pouco explorado, que oferece amplas oportunidades de pesquisa e desenvolvimento.

Surgem, assim, as seguintes linhas de abordagem com potencialidades:

a. Lavra e beneficiamento mineral:

- . aumento do conhecimento das tipologias de minérios e seu comportamento nos processos industriais;
- . desenvolvimento de processos mais seletivos para flotação da apatita;
- . pesquisas no campo da modificação de superfícies de minerais;

b. Solubilização e agronômica:

- . pesquisas no campo da cinética de solubilização de minerais contaminantes;
- . aditivos modificadores de propriedades químicas e físicas;
- . fertilizantes de solubilidade controlada;
- . caracterização e avaliação do desempenho agronômico de sais complexos de fósforo.

Cabe ressaltar que a linha industrial de processamento de fósforo, envolvendo operações que vão desde a lavra até a produção e utilização de fertilizantes fosfatados e produtos químicos, no outro extremo, vem sendo tratada no Brasil, de uma forma compartimentada, sem um nível adequado de intercâmbio de informações entre os diversos segmentos.

Iniciada sua implantação na década de 70, a indústria nacional de rocha fosfática objetivou tão somente atender ao processo de substituição de importações.

Em face das características peculiares dos minérios fosfáticos nacionais, os concentrados obtidos apresentaram, de modo geral, altos teores de contaminantes, notadamente ferro e alumínio.

As usinas de beneficiamento tiveram seus processos desenvolvidos para os minérios fosfáticos das partes superiores das jazidas. Com o aprofundamento da lavra e exaustão das tipologias de superfície a tendência é de acentuarem-se as dificuldades de manutenção dos índices de recuperação e de qualidade dos concentrados fosfáticos.

Assim, as jazidas fosfáticas deveriam ser olhadas, não pela quantidade de minérios que contêm, mas sim pela quantidade potencial de produtos finais que poderiam conter, com base

nas atuais rotas de processamento. Deveriam também ser quantificadas as diversas tipologias de minérios, segundo vocações para geração de concentrados mais apropriados aos diversos processos de solubilização e produtos finais.

Especificações mais rígidas de produtos finais exigiriam concentrados mais nobres, obtidos de minérios também mais nobres, com operações dimensionadas para maximizar a utilização dos minérios fosfáticos disponíveis.

Necessário se torna, portanto, integrar cada vez mais as operações de extração de fosfato com as operações de produção e utilização de fertilizantes fosfatados, através do desenvolvimento de uma cultura e conhecimentos comuns a ambos os segmentos, que permitam aprimorar o atual modelo industrial, evoluindo para alternativas de melhor aproveitamento do fósforo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MALAVOLTA, E. et al. **Nutrição mineral e adubação de plantas cultivadas.** São Paulo, Livraria Editora Pioneira, p. 34 - 42, s.d.
2. BARBOSA, D. A. **Fertilizantes Fosfatados - Caracterização da solubilidade e adequação aos solos brasileiros.** In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE POLÍTICA DE FERTILIZANTES, São Paulo, 1980. Anais. São Paulo, 1980. p. 33 - 40.
3. SILVA, R. M.; LOBO, M. G. **Produção de fertilizantes fosfatados.** In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIZANTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA, Brasília (DF), 1984. Anais. Brasília, Embrapa/Anda, 1984. p. 98 - 102.
4. SILVA, R. M. **Solubilização de rochas fosfáticas - Práticas adotadas e rendimentos industriais.** In: SEMINÁRIO SOBRE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO, São Paulo, 1986. Anais. São Paulo, Ibrafos, 1986. p. 213 - 257.
5. LOBO, M. G. **Evolução e perspectivas da indústria nacional de fosfatos.** In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 3., Brasília, 1986. Anais. Brasília, Ibrafos, 1986. p. 82 - 90.
6. SILVA, A.B. **Jazida de nióbio de Araxá, Minas Gerais. Principais Depósitos Minerais do Brasil, Vol II, p.435 - 453.** Brasília, Min. Minas e Energia / DNPM, 1986.
7. BAECKER, M.L. **A mineralização de nióbio no solo residual laterítico e a petrografia das rochas ultra-máficas do domo de Catalão I, Goiás.** Brasília, 1983. 114p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília.
8. MACHADO, P. T. **Complexo de Tapira, Fosfértil S.A. - Tapira, 1989. (Relatório interno).^{*}**
9. KRAUSKOPF, K.B. **Introduction to geochemistry.** Tokyo, McGraw Hill, p. 89 - 260, 1967.
10. ASSIS, J. M. N. **Caracterização tecnológica de fosfatos aplicada ao planejamento de lavra da Arafértil.** Araxá, 1985. (Relatório interno).^{*}
11. STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry.** New York, John Wiley & Sons, 1981.

12. GIERTH, E.; LEONARDOS Jr., O. H.; BAECKER M. L. Some mineralogical characteristics of the main constituents of the unweathered section of the carbonatite complex Catalão I, Goiás, Brazil. Contribuições à geologia e à petrologia - núcleo de Minas Gerais, p. 43 - 45. SBGM, 1985.
13. BRAGA, J. R. K.; BORN, H. Características geológicas da mineralização apatítica de Araxá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém do Pará, 1988. Anais. Sociedade Brasileira de Geologia, 1988. p. 223 - 225.
14. GREMILLION, L. R.; LEHR, J. R. Characterization of phosphate rock sample from Araxá, Brazil. Technical reporter. TVA, 1976.*
15. VLEK, P. L. G.; HARMSSEN, K. Micronutrients in tropical food crop production. Netherlands, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, p. 5 - 7, 1985.
16. BRAGA, J. R. Jazida de fosfato do Barreiro de Araxá. (MG). Araxá, 1987. (Relatório interno).*
17. BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. Soil chemistry. New York, John Wiley & sons, p. 104, 1985.
18. KHASAWNEH, F. E. et al. The role of phosphorus in agriculture. Symposium at National Fertilizer Development Center, 1976. American Society of Agronomy, 1976. p. 264 - 386.
19. HASEMAN, J. F.; BROWN, E. H.; WHITT, C. D. Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminum. Soil Sci. 70, p.257 - 271, 1950.
20. POTASH PHOSPHATE INSTITUTE. Manual de fertilidade do solo. Trad. de Alfredo Scheid Lopes. São Paulo, Ed. Gráfica Nagy Ltda, p. 40 - 46, 1989.
21. LINDSAY, W. L. Chemical equilibria in soils. New York, John Wiley & Sons, p. 163 - 205, 1979.
22. DIXON, J. B.; WEED, S. B. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, p. 1096, 1989.
23. GREENLAND, D. J.; HAYES, M. H. B. The chemistry of soil process. New York, John Wiley & Sons, p. 81 - 113, 1981.
24. PRATT, P. F. Química do solo. Trad. A. Nascimento. Convênio MA/DPFS - USAID/Brasil, p. 48 - 68, 1966.

25. TAYLOR, A. W.; GURNEY, E. L.; LINDSAY, W. L. An evaluation of some iron and aluminum phosphates as sources of phosphate for plants. *Soil Science*, v. 90, n. 1, p. 25 -31, july, 1960.
26. PEREIRA, C. P.; SILVA, R. M. Performance agronômica de fertilizantes fosfatados de baixa e alta solubilidade em água. Araxá, 1987. (Relatório interno).*
27. GIRODO, A. C. Rochas fosfáticas no Brasil e no mundo - aspectos de geologia, mineração e beneficiamento. In: CURSO SOBRE FOSFATOS BRASILEIROS, São Paulo, 1977. *Anais*. São Paulo, IPT/PAA/EIM, 1977. p. 43 - 55.
28. DA LUZ, A. B.; SALVADOR, L. M. A. Manual de usinas de beneficiamento. Rio de Janeiro, Cetem/CNPq, 1989.
29. SILVA Jr. A. F. Rochas Fosfáticas Brasileiras. In: TECNOLOGIA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS. *Anais*. São Paulo, CEFER/IPT, 1980. p. 30 - 51.
30. MENEZES FILHO, L. A. D. Avanços tecnológicos na exploração e utilização de concentrados fosfáticos. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 3., Brasília, 1986. *Anais*. Brasília, Ibrafos, 1986. p. 323 - 334.
31. SILVA, R. M. Encontro técnico sobre qualidade de rocha fosfática. Araxá, 1989. (Relatório interno).*
32. FUERSTENAU, M. C.; MILLER, J. D.; KUHN, M. C. *Chemistry of flotation*. New York, SME/AIME, p. 118 - 188, 1985.
33. KING, R. P. *Principles of flotation*. Johannesburg, South African Institute of Mining and Metallurgy, p. 130 - 158, 1982.
34. JONES, M. H.; WOODCOCK, J. T. *Principles of mineral flotation*. Victoria, Australian Inst. of Mining and Metallurgy, p. 21 - 27, 1984.
35. MINING Chemicals Handbook. Cyanamid, 1989.
36. DANA, J. D. *Manual de mineralogia*. Trad. Rui R. Franco. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1974.
37. LINDSAY, W. L.; VLEK, P. L. G. *Phosphate minerals*. Madison - USA, Soil Science Society of America, 1977.
38. MANSER, R. M. *Handbook of silicate flotation*. Stevenage - England, Warren Spring laboratory/Crown, p. 145 - 153, 1975.

39. SANTOS, P. S. Tecnologia de argilas aplicada às argilas Brasileiras. São Paulo, Edgard Blucher, Ed. da Universidade de São Paulo, p. 56 - 63, 1975.
40. CARACTERIZAÇÃO tecnológica em minério de fosfato de Tapira. PAA/Fosfértil, 1985. (Relatório interno).*
41. CARACTERIZAÇÃO de concentrados de fosfato da Usina Péricles Nestor Locchi. PAA/Arafértil, 1988. (Relatório interno).*
42. MACHADO, P. T. Caracterização do concentrado fosfático de Tapira. Fosfértil, 1987. (Relatório interno).*
43. SILVA, R. M. Qualidade da rocha fosfática na produção de ácido fosfórico da Ind. Carboquímica Catarinense - ICC. Araxá, 1989. (Relatório interno).*
44. PACL, Z. et al. The reactivity of natural phosphates. Phosphorus & Potassium, n. 98, Nov./Dec., p. 20, 1978.
45. DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. Minerais constituintes das rochas : uma introdução. Fundação Calouste Gulbenkian, Longman, p. 531 - 535, 1966.
46. POSNER, S. A. et al. Formation and structure of chemically precipitated hydroxyapatites. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS, 2., Boston, USA, 1980. Proceedings. Boston, Imphos, 1980. p. 25.
47. YOUNG, R. A. Large effects from small structural differences in apatites. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS, 2., Boston, USA, 1980. Proceedings. Boston, Imphos, 1980. p. 73.
48. GREMILLION, L. R.; McCLELLAN, G. H. Importance of chemical and mineralogical data in evaluating apatitic phosphate ores. Society of Mining Engineers of AIME - Transactions, v. 270, 1975.
49. SILVA, G. L. et al. Efeito do nível de alteração mineralógica no grau de hidrofobicidade das apatitas. Araxá, 1990. (Relatório interno).*
50. RODRIGUES, A. J.; BRANDÃO, P. R. G. The effect of crystal chemistry properties on flotability of apatite. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 18., Sydney, 1993. Proceedings. Sydney, 1993. p. 1479.
51. CHIEN, S. H. Dissolution of phosphate rocks in solutions and soils. In: SEMINAR ON PHOSPHATE ROCK FOR DIRECT APPLICATION. Proceedings. IFDC, Alabama - USA, 1978.

52. SILVA, R. M.; CARVALHO, V. J. Processo Arafós - produção de ácido fosfórico via dihidrato. In: ENCONTRO TÉCNICO SOBRE ÁCIDO FOSFÓRICO, São Paulo, 1985. Anais. São Paulo, Abiquim, 1985.
53. SLACK, A. V. Phosphoric Acid. New York, Marcel Dekker, Inc, p. 4 - 16; 643 - 644, 1968.
54. BECKER, P. Phosphates and Phosphoric Acid - raw materials, technology and economics of the wet process. New York, Marcel Dekker, Inc, p. 41 - 55, 1983.
55. DAHLGREN, S. E. Physico-chemical background of phosphoric acid manufacture by wet process. Acta Polytechnica Scandinavia, ACTA P. 271, 1960.
56. SMITH, P. A. Phosphoric acid/wet process: what process? - A guide to process selection for phosphoric acid manufacture by sulphuric acid dissolution. London, The Fertiliser Society, 1988.
57. 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.
58. FABRICATION d'acide phosphorique. Rhône-Progil, 1973.
59. SILVA, R. M.; SMITH, P. A.; Rieder, J. H. Processo Arafós de produção de ácido fosfórico - Conceitos básicos e desenvolvimento da tecnologia. In: CONCURSO DO INVENTO BRASILEIRO, 10., São Paulo, 1982.
60. KENNEDY, G. A. Factors influencing reactions of phosphate rock: accessory mineral impurities during acidulation. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS, 2., Boston, USA, 1980. Proceedings. Boston, Mass. - USA, Imphos, 1980. p. 433.
61. POLON, J. A. The mechanisms of thickening by inorganic agents. Engelhard Corp., Menlo Park, Edison, N. J. Journal of the Society of Cosmetics Chemists, 21, p. 347-363, May 27, 1970.
62. SILVA, R. M. et al. Cinética de solubilização de fosfatos secundários portadores de terras-raras. Araxá, 1988. (Relatório interno).*
63. SILVA, R. M. et al. Influência da composição mineralógica de concentrados fosfáticos de Araxá na cinética de solubilização química. Araxá, 1989. (Relatório interno).*

64. ROCHA, S. D. F. Efeito dos íons Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+2} e de surfatantes na precipitação do sulfato de cálcio em soluções de ácido fosfórico. Belo Horizonte, 1991. 138p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia da UFMG.
65. SILVA, R. M. Influência das impurezas da rocha fosfática e ácido fosfórico na formação de sais complexos de fósforo de baixa solubilidade. Araxá, 1988. (Relatório interno).*
66. LEHR, J. R.; FRAZIER, A. W.; SMITH, J. P. Precipitated impurities in wet-process phosphoric acid. J. Agr. Food Chem., v 14, n. 1, p. 27 - 29, jan./feb., 1966.
67. CATE, W. E.; DEMING, M. E. Effect of impurities on density and viscosity of simulated wet-process phosphoric acid. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 15, n. 2, 1970.
68. MARTINEZ, J. L. Advances in phosphoric acid evaporation and clarification. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY NATIONAL MEETING, 184., Kansas City, 1982. Proceedings. Kansas City, Missouri, 1982.
69. BEARDEN Jr., P. L. Process design for control of sludge production from wet phosphoric acid processing. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1966.
70. KEALY, J. L. Phosphatic granulating liquid. Chemical Engineering Progress, v. 64, n. 51, p. 71, May, 1968.
71. BIERMANN, L. W.; LONG, G. L. Acute corrosion in a phosphoric acid plant processing calcined ore. Phosphorus & Potassium n. 113, p. 32, May/June, 1981.
72. KOULOHERIS, A. P. Solving problems in chemical processing of low quality phosphate rock. Engineering Mining Journal, p. 104, Sep., 1977.
73. WALKER, G. S. Processing options for low grade phosphate ores. Industrial Minerals Processing Supplement. Western Australia, p. 16, s.d.
74. AKIAMA, T. Chemistry in production of high-analysis mixed fertilizers. Japan Research Institute for Phosphates Resources, 1986.
75. ROBINSON, N. Procedures to evaluate phosphate rocks for phosphoric acid manufacture. Norsk Hydro Fertilizers Lmted. Felixstowe, UK, s.d.

76. ROBINSON, N. The assesement of phosphate rocks for phosphoric acid and ammonium phosphate manufacture. Phosphorus & Potassium, n. 5, Jan./Feb., 1972.
77. GILBERT Jr., R. L. Crystalization of gypsum in wet process phosphoric acid. I & EC process Design and Developoment, v. 5, n. 4, p. 388, October, 1966.
78. SCHORR, M. Mineral modifiers improve WPA production. Phosphorus & Potassium, n. 187, Sep./Oct., 1993.
79. REMOVING impurities to improve phosphoric acid quality: rock beneficiation. Phosphorus & Potassium, n. 146, p. 27, Nov./Dec., 1986.
80. ROBINSON, N. Fisons' experience on the effect of phosphate rocks impurities on phosphoric acid plant performance. In: ISMA - TECHNICAL/ECONOMIC CONFERENCE, Orlando (Florida, USA), 1978. Proceedings. Florida, 1978. p. TA/18/8 - 99.
81. SILVA, R. M. Qualidade de concentrados fosfáticos para produção de ácido fosfórico. Fosfertil. Araxá, 1992. (Relatório interno).*
82. HANNINEN, E.; AALTO, E.; SIRVIO, H. Experiences in phosphoric acid production with the new Silinjarvi rock concentrate. In: IFA - TECHNICAL CONFERENCE, Kallithea (Greece), October, 1982. Proceedings. Kallithea, 1982. p. TA/82/9.
83. FRAZIER, A. W.; KIM, Y. K. Redistribution of impurities in wet-process phosphoric acid. TVA, Division of Research, April, 1988.
84. McCLELLAN, G. H.; GREMILLION, L. R. Evaluation of phosphatic raw materials. In: THE ROLE OF PHOSPHORUS IN AGRICULTURE, Muscle Shoals, 1976. Proceedings. Madison, Wisconsin - USA, American Society of Agronomy, Inc., 1980. p. 76.
85. DEAN, J. A. Lange's handbook of chemistry. McGraw Hill, p. 5-7, 1987.
86. GENIN, C. et al. Cristallogenese et morphologie des platres alfa. Centre de Recherches sur la Valorisation des Mineraiis. Nancy, France. s.d.
87. MIYAMOTO, M.; KUBO, M. The commercial use of Kola phosphate in Nissan C - Process plant. In: ISMA - TECHNICAL/ECONOMIC CONFERENCE, Orlando (Florida, USA), 1978. Proceedings. Orlando, 1978. p. TA/78/7 - 85.

88. UUSITALO, E. et al. Experiences in phosphoric acid production with hemi-dihydrate and dihydrate process. In: ISMA - TECHNICAL/ECONOMIC CONFERENCE, Orlando (Florida, USA), 1978. Proceedings. Orlando, 1978. p. TA/78/12 - 165.
89. MONALDI, R. et al. Revamping and energy cost reduction obtained in one of Montedison's phosphoric acid plants with low investment cost. In: IFA - TECHNICAL CONFERENCE, Kallithea (Greece), October, 1982. Proceedings. Kallithea, 1982. p. TA/82/8.
90. SARIG, S.; MULLIN, J. W. Effect of trace impurities on calcium sulphate precipitation. J. Chem. Tech. Biotechnol, v. 32, p. 525-531, 1982.
91. SILVA, R. M.; CARVALHO, V. J. Produção de fertilizantes fosfatados a partir de rochas fosfáticas de Araxá. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES, São Paulo, CEFER/IPT, 1988. Anais. São Paulo, 1988
92. NIELSSON, F. T. Manual of fertilizer processing. New York, Marcel Dekker, p. 125, 1987.
93. SUPERPHOSPHATE: Its history, chemistry and manufacture. TVA/U.S. Department of Agriculture, 1964. p. 120 - 185; 199 - 241.
94. SAUCHELLI, V. Química y tecnología de los fertilizantes. México, Companhia Editora Continental, p. 217. s.d.
95. MOLDOVAN I.; POPOVICI, N.; CHIVU, G. The technology of mineral fertilizers. London, The British Sulphur Corp. Lmted., p. 92 - 288, 1969.
96. DEE, T. P.; NUNN, R. J.; SHARPLES, K. The use of different types of phosphate rock in single and triple superphosphate production. London, The Fertilizer Society, Proceedings n. 42, 1957. p. 10.
97. LEHR, J. L. Phosphate raw materials and fertilizers: part I - a look ahead. In: THE ROLE OF PHOSPHORUS IN AGRICULTURE, Muscle Shoals, 1976. Proceedings. Madison, Wisconsin - USA, American Society of Agronomy, Inc., 1980. p. 107.
98. SINDEN, J. Effect of rock quality on TSP and SSP production. Phosphorus & Potassium n. 186, p. 27, July/Aug., 1993.

99. ANDO, J.; LEHR, J. L. Ammoniation reactions of superphosphates. J. Agr. food Chem., v. 15, n 4, July Aug. 1967. p. 741 - 750.
100. NIELSSON, F. T. Some operating experience using high-magnesia phosphate rock in wet-process phosphoric acid manufacture. In: FERTILIZERS ACIDS - INTERNATIONAL CONFERENCE ON FERTILIZERS, 3., London, 1979. Proceedings. London, The British Sulphur Corp. Lmtd., 1979. p. XVI-1.
101. FRAZIER, A. W.; SMITH, J. P.; LEHR, J. R. Precipitated impurities in fertilizers prepared from wet-process phosphoric acid. J. Agr. Food Chem., v. 14, n. 5, p. 522, Sept./Oct., 1966.
102. GARRELS, R. M.; CHRIST, C. L. Solutions, minerals and equilibria. San Francisco, Freeman, Cooper & Company, 1965.
103. RIEDER, J. H.; CARVALHO, V. J.; SILVA, R. M. Produção de ácido fosfórico, superfosfato triplo e fosfato de monoamônio a partir do concentrado apatítico de Araxá. São Paulo, Jan., 1980. (Relatório interno).*
104. RIEDER, J. H.; SILVA, R. M. Fábricas de fertilizantes do Rio Grande do Sul. São Paulo, 1981. (Relatório interno).*
105. KUNIN, R. Ion exchange resins. Malabar, Florida, Robert E. Krieger Publishing Company, p. 209, s.d.

* Informações utilizadas com autorização das respectivas empresas.