

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA DA ENGENHARIA DE LORENA**

**LÍGIA DE OLIVEIRA QUERINO**

**OBTENÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO A PARTIR DE SOLO RICO EM FOSFATO**

**LORENA**

**2013**

**LÍGIA DE OLIVEIRA QUERINO**

**OBTENÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO A PARTIR DE SOLO RICO EM FOSFATO**

Monografia apresentada à Escola  
de Engenharia de Lorena EEL –  
USP como requisito parcial para a  
conclusão de Graduação do curso  
de Engenharia Industrial Química.

**Orientador: Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho**

**LORENA**

**2013**

Dedico este trabalho à meu pai AILTON DOS  
SANTOS QUERINO, exemplo maior de vida,  
que sempre esteve ao meu lado  
em todos os momentos da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus pela presença esplendorosa na minha vida, por me dar sabedoria, oportunidade de viver, paciência e fôlego de vida a cada amanhecer.

Ao meu pai, meu herói, meu melhor amigo, AILTON DOS SANTOS QUERINO, pela motivação, incentivo a lutar pelos meus ideais, por me apoiar, me lapidar e por me ensinar a ser forte a cada momento.

À minha irmã, BEATRIZ DE OLIVEIRA QUERINO, por me compreender, me apoiar, me tornar responsável e por me ensinar a entender diferentes pontos de vista, em diversos momentos da vida.

Ao meu namorado, RODRIGO RAMOS DA SILVA, pelo carinho e paciência nos momentos mais difíceis. E que durante esses anos tem sido meu amigo, companheiro, que transformou telefonemas tristes em longas conversas repletas de boas risadas e palavras confortantes.

Aos meus amigos, pelas risadas, descobertas, aprendizado, companheirismo, paciência e motivação durante esses anos. Que junto comigo choraram, riram muitas vezes durante todo esse percurso da faculdade e pela amizade que pretendo levar para o resto da vida.

Agradeço ao Prof. Dr. OSWALDO LUIZ COBRA GUIMARAES e Msc. BENTO FERREIRA, pela ajuda, atenção, dedicação, paciência, disponibilidade e colaboração. Os senhores foram essenciais para meu trabalho.

Ao meu orientador Professor Dr. HÉLCIO JOSÉ IZÁRIO FILHO, pela oportunidade, enorme paciência, confiança, prontidão, amizade e respeito. Obrigada pela imensa ajuda, tanto acadêmica quanto pessoal.

A banca examinadora Prof. Dr. ANTÔNIO CARLOS SILVA, Prof. Dr. MARCO AURÉLIO KONDRACKI DE ALCANTARA e Prof. Dr. FÉLIX MONTEIRO PEREIRA, por aceitar generosamente o convite, se disponibilizando do seu tempo para colaborar com meu trabalho.

Enfim, a todos que acreditam em mim e contribuíram direta ou diretamente para realização deste trabalho. O meu “muito obrigada”!

“Seja quem você for. Seja qualquer posição que  
você tenha na vida, no nível altíssimo ou mais baixo,  
social. Tenha sempre como meta muita força,  
muita determinação e sempre faça tudo com muito amor  
e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá,  
de alguma maneira você chega lá”

**Ayrton Senna**

## RESUMO

O ácido fosfórico é um dos ácidos orgânicos com maior potencial industrial, podendo ser utilizado no ramo alimentício, farmacêutico, agrícola, como fertilizantes. Devido a essa gama de aplicações há a necessidade de aumento da produção. Esse fato despertou interesse de muitas empresas, que investiram fortemente no processo de obtenção do ácido. Porém, no Brasil, a demanda produzida, não satisfaz a demanda que o mercado necessita. Sendo assim, as industriais buscam obter o ácido fosfórico de modo inovador, reduzindo o custo final e o tempo para obtenção. Neste projeto, leva-se em consideração o ácido fosfórico em nível agrícola, obtido a partir de amostras coletadas de um solo com alta concentração de fósforo. Os principais aspectos abordados foram: a modificação no processo, a substituição de alguns componentes na produção do ácido fosfórico com a avaliação da influência das variáveis no processo. Devido a parâmetros que poderiam influenciar o resultado projeto, selecionou-se as variáveis: tempo, temperatura e razão “massa ácido sulfúrico/massa minério”, para que fossem otimizadas por planejamento de experimento. A partir dos resultados obtidos nos experimentos, pode ser observado o alto grau de extração de óxido de fósforo. Desta forma, possibilitando a obtenção de ácido fosfórico nível agrícola.

Palavras chaves: Ácido Fosfórico, Fertilizantes, Ácido fosfórico nível agrícola, Extração de óxido de fósforo

## ABSTRACT

Phosphoric acid is an organic acid with higher industrial potential and may be used in the food industry , pharmaceutical, agricultural fertilizer. Due to this range of applications there is a need to increase production . This fact piqued the interest of many companies , which have invested heavily in obtaining the acid process. However , in Brazil , the demand produced , does not meet the demand that the market needs . Thus, the industrial phosphoric acid seek to obtain an innovative way , reducing the final cost and time to obtain . In this project, we take into consideration the phosphoric acid at farm level , obtained from samples collected from a soil with a high concentration of phosphorus. The main points raised were : the change process , the replacement of some components in the production of phosphoric acid with the evaluation of the influence of the variables in the process. Because the parameters that could influence the outcome design, we selected the following variables: time, temperature and reason " mass sulfuric acid / ore mass " , that were optimized by experimental planning . From the results obtained in the experiments , the high degree of extraction of phosphorus oxide can be observed . Thus, in order to obtain phosphoric acid farm level .

Key words : Phosphoric Acid , Fertilizers , Phosphoric Acid farm level , Extraction of phosphorus oxide

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reservas de $P_2O_5$ e produção de concentrado de rocha fosfática. ....	18
Tabela 2: Principais utilizações do fósforo .....	33
Tabela 3: O Espectro Visível.....	44
Tabela 4: Planejamento de Experimento .....	60
Tabela 5: Volume de ácido sulfúrico utilizado na razão minério/ácido .....	61
Tabela 6: Descodificação das variáveis do planejamento.....	62
Tabela 7: Dados para obtenção da curva de calibração .....	63
Tabela 8 – Resultado das absorbâncias .....	65
Tabela 9 – Determinação do fosfato inicial na amostra .....	66
Tabela 10: Resultado das Absorbâncias.....	67
Tabela 11 : Resultado da Extração .....	68
Tabela 12: Coeficiente e Efeitos Estimados .....	69
Tabela 13: Análises de Variância.....	70
Tabela 14 - Análises de variância .....	70

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma simplificado da produção de Ácido Fosfórico (SLACK,1968). .....	19
Figura 2 –Ciclo do Fósforo (SALAS;MARTINO, 2001).....	22
Figura 3 - Tanque de fosfatização (QUIUMENTO, 2011). ....	26
Figura 4 – Fluxograma de fabricação de Superfosfato Simples.....	30
Figura 5 – Fluxograma da fabricação de Superfosfato triplo.....	32
Figura 6- Demanda do fósforo .....	34
Figura 7 - Demanda mundial.....	35
Figura 8 – Produção Mundial de rocha fosfática, em milhões de toneladas. ....	36
Figura 9–Perfil da Qualidade da rocha fosfática .....	37
Figura 10 – Produtores de Rocha Fosfática.....	38
Figura 11 – Novas fontes de Rochas Fosfáticas.....	39
Figura 12 – Gráfico- Área plantada, Produção de grãos e Consumo de fertilizantes .....	40
Figura 13 – Ranking Mundial de Consumo fertilizantes .....	40
Figura 14 - Rota de importação.....	41
Figura 15 - Luz branca refletida no prisma.....	42
Figura 16 - Espectro Eletromagnético.....	43
Figura 17- Esquematização básica dos componentes de um espectrofotômetro .	48
Figura 18- Amostra do minério utilizada no trabalho.....	51
Figura 20 - Espectrofotômetro.....	52
Figura 21 - Balança Analítica .....	53
Figura 22 - Esquema do reator de extração de fosfato. ....	54
Figura 23 – Ilustração da disposição tecido- lã de vidro- tecido, utilizado na filtração .....	56
Figura 24 - Gráfico Curva de calibração para fósforo .....	64
Figura 25- Gráfico de Principais efeitos .....	70
Figura 26 - Gráfico Boxplot .....	71
Figura 27 - Gráfico de Probabilidade comportamental.....	72
Figura 28 - Gráfico de Pareto.....	72

Figura 29 - Gráfico de Contorno, com parâmetro tempo e temperatura .....	73
Figura 30 – Gráfico de Contorno, com parâmetro tempo e razão .....	74
Figura 31 - Gráfico de Contorno, com parâmetro temperatura e razão .....	75

## SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	14
2- OBJETIVO .....	16
3- REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1- Ciclo do Fósforo na Natureza.....	21
3.2- Origem da matéria orgânica presente no Ácido Fosfórico.....	23
3.3- Remoção da matéria orgânica .....	24
3.4- Aplicações .....	25
3.4.1- Remoção de Ferrugem .....	26
3.4.2- Uso no processamento de alimentos.....	27
3.4.3- Uso médico.....	27
3.5- Fertilizante.....	28
3.5.1-Fertilizante Simples.....	29
3.5.2- Super Fertilizante.....	30
3.6 –Economia do Fósforo.....	32
3.6.1- Fontes de Fósforo.....	33
3.6.2- Demanda da Rocha Fosfática .....	34
3.6.3- Produção Mundial de Rocha Fosfática .....	35
3.6.4- Qualidade da Rocha Fosfática.....	37
3.6.5- Produtores .....	37
3.7- Mercado de fertilizantes .....	39
3.8- Caracterização analítica de fosfato: Análise Espectrofométrica UV/Visível	42
3.8.1 – Lei de Beer Lambert.....	44
3.8.2- Absorciômetro e Espectrofotômetro.....	47
3.9- Planejamento de Experimento .....	48

4- METODOLOGIA .....	51
4.1- Materiais .....	51
4.2. Métodos .....	53
4.2.1- Extração do fosfato por via úmida.....	53
4.2.2 - Filtração .....	55
4.2.3. Digestão ácida .....	56
4.2.4. Determinação Espectrofotométrica .....	57
4.3. Planejamento de Experimento.....	58
5- RESULTADO E DISCUSSÃO.....	63
5.1- Curva de calibração do Fósforo .....	63
5.2- Análise Inicial .....	64
5.3- Experimento .....	67
6- CONCLUSÃO .....	79
REFERÊNCIAS.....	80

## 1- INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos o consumo de ácido fosfórico aumentou, devido seu vasto número de aplicações. O ácido fosfórico pode ser empregado na fabricação de acidulante de refrigerantes (principalmente os de cola), doces, molhos para saladas, geléias, fermentos biológicos, refinação do açúcar, estabilizante de óleos vegetais, usinas de chocolate, nas indústrias alimentícias e farmacêuticas na obtenção de insulina, produção de antibióticos, fortificantes, etc. E na indústria química, na fabricação de fertilizantes agrícolas, fosfato bi-cálcio para ração animal, produção de carvão, formulação de detergentes, solução decapante, antiferrugem. O ácido fosfórico também é utilizado no tratamento biológico de efluentes (floculação e precipitação) e no polimento químico ou eletroquímico de peças de alumínio.

De acordo com Lapido e Loureiro, a indústria de fertilizantes responde pelo consumo aproximado de 90% do ácido fosfórico de pureza industrial produzido no Brasil, sendo os 10% restantes utilizados por outros segmentos. Por outro lado, as indústrias alimentícias e farmacêuticas consomem ácido fosfórico de elevada pureza.

No Brasil, a quantidade de ácido fosfórico de pureza industrial não é suficiente para demanda, se fazendo necessário importá-lo do continente Africano. Nesta fabricação é utilizada como matéria prima concentrada de fosfato de origem sedimentar, com altíssimo teor de matéria orgânica, sendo esse teor muito superior ao do ácido produzido com concentrados de fosfato de origem ígnea.

Devido a essa grande demanda, vivencia-se uma diminuição dos recursos naturais e aumento do preço para obtenção do ácido fosfórico. Desta forma, busca-se, então, novas formas de obtenção e/ou baixar o custo das já existentes.

Atualmente, o ácido fosfórico é obtido na indústria por dois processos diferentes. No primeiro, via úmida, rochas sedimentares ou solos que contenham o mineral apatita reagem com o ácido sulfúrico, formando o ácido fosfórico e outros subprodutos. No segundo processo, via seca, o fósforo é submetido a uma queima ao ar livre, formando o  $P_4O_{10}$ , que depois sofre hidrólise, dando origem ao ácido fosfórico. A forma mais utilizada para obtenção desse ácido é a via úmida.

Sendo assim, toda a necessidade de demanda de produtos que utilizam ácido fosfórico direta ou indiretamente, proporciona a busca pela inovação e a obtenção de novos processos, para que adquira uma maior produtividade e qualidade.

## **2- OBJETIVO**

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a viabilidade do processo por via úmida na obtenção do ácido fosfórico nível agrícola, a partir de amostra de solo rico em fosfato, estudando algumas variáveis, tais como temperatura, tempo de reação, relação massa ácido pela massa minério. Dessa forma pode-se avaliar o custo-benefício de processo.

### 3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A primeira descoberta científica do fósforo foi em 1669, em Hamburgo, na Alemanha. O militar e químico Henning Brand, em sua busca incessante pela Pedra Filosofal, descobriu o elemento. Para esse feito Brand, encheu alguns baldes de urina e os deixou apodrecer e criar vermes, depois os levou à fervura, onde obteve uma pasta branca. Em seguida a destilou, dando origem a uma substância que gerava luminosidade no escuro, então a nomeou de Fósforo, do latim "*Phosphorus*", significa "portador da luz".

Esse processo foi mantido em segredo por muitos anos e, em 1777, Antoine Laurent provou ser o fósforo um elemento químico. Aproximadamente um século após sua descoberta, Gahn, químico sueco, descobriu que o fósforo é o principal constituinte dos ossos. Estes foram utilizados como matéria-prima, entre os anos de 1842 e 1867, para produzir superfosfato simples (SSP) pela reação química das cinzas dos ossos com ácido sulfúrico (MALAVOLTA, 1967).

Não se encontra na natureza o elemento químico fósforo, na sua forma elementar. Ele é encontrado como fosfato primário, ou seja, na forma de fosfato de cálcio, como apatita, francolita e colofana. A apatita é a mais abundante, e quando oxidada libera pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ). Esses minérios são as matérias prima essencial para produção de ácido fosfórico e de fertilizantes.

Nos fertilizantes compostos, fósforo, cálcio, potássio, magnésio, ferro e o alumínio são significantes na sua composição, respectivamente, também na forma oxidada ( $P_2O_5$ , CaO,  $K_2O$ , MgO,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ). Já seus micronutrientes, o zinco, cobre, manganês e o boro e o macronutriente, o enxofre, são expressos na forma elementar (Zn, Cu, Mn, B,S) (SILVEIRA et AL., 1974)

A produção mundial de concentrado de rocha fosfática alcançou a marca de  $149 \times 10^6$ t, que significou aumento de 12,3% em relação ao ano de 2007. O principal país produtor de concentrado de rocha fosfática foi a China, com  $50 \times 10^6$ t, seguida pelos Estados Unidos, com  $30,9 \times 10^6$ t. Já o Brasil, o sexto maior

produtor entre os onze primeiros países, registrou a produção de  $6,7 \times 10^6$ t, conforme mostra a Tabela 1.

Nota-se que, se somadas apenas as produções da China e dos Estados Unidos, no ano de 2008, a quantidade de concentrado de rocha fosfática produzido representa 45,7% do total (SOUZA e FONSECA, 2009).

As principais reservas mundiais de  $P_2O_5$  estão localizadas em Marrocos/Oeste do Saara com  $21 \times 10^9$ t e na China com  $10 \times 10^9$ t, dados que podem ser observados também na Tabela 1. Nota-se que o Brasil, o nono colocado em reservas entre os onze países, detém  $337 \times 10^6$ t (SOUZA e FONSECA, 2009).

**Tabela 1-** Reservas de  $P_2O_5$  e produção de concentrado de rocha fosfática.

Países	Reservas $10^6$ t $P_2O_5$ (2008)	Produção de concentrado de rocha fosfática $10^6$ t/ano				
		2004 (*)	2005 (*)	2006 (**)	2007 (***)	2008 (****)
<b>Brasil</b>	337	5,7	5,6	5,8	6,2	6,7
<b>Estados Unidos</b>	3.400	35,8	38,3	30,1	29,7	30,9
<b>China</b>	10.000	25,5	26	30,7	35	50
<b>Marrocos/Oeste do Saara</b>	21.000	26,7	28	27	28	28
<b>Tunísia</b>	600	8,1	8	8	7,7	7,8
<b>Jordânia</b>	1.700	6,2	7	5,9	5,7	5,5
<b>Israel</b>	800	2,95	3,2	2,95	3	3,1
<b>África do Sul</b>	2.500	2,7	2	2,6	2,7	2,4
<b>Síria</b>	800	2,9	3	3,85	3,8	3,7
<b>Rússia</b>	1.000	11	11	11	11	11

Fonte: (\*) Souza (2006), (\*\*) Souza e Cardoso (2007), (\*\*\*) Souza e Cardoso (2008) (\*\*\*\*) Souza e Fonseca (2009).

Na natureza os minerais de fósforo encontram-se misturados com os de ganga formando os minérios ou depósitos de fosfato. Quando seu teor de  $P_2O_5$  é inferior a 30%, tais materiais demandam processos de concentração a fim de gerar produtos com teor de  $P_2O_5$  maior que 30%, acompanhados de

especificações para os elementos que constituem seus principais contaminantes, como:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$ . Para isso são necessárias operações de lavra, seguidas de beneficiamento, como: britagem, peneiramento, moagem, classificação hidráulica, deslamagem, separação magnética, flotação e desaguamento. O concentrado de rocha fosfática produzido é uma matéria prima para produção de ácido fosfórico e fertilizante.

Os principais processos utilizados na via úmida são aqueles em que ácidos inorgânicos (sulfúrico, o mais utilizado no Brasil, nítrico ou clorídrico) reagem com concentrado de rocha fosfática. A rota seca é um processo térmico, em que é utilizado forno elétrico (SLACK,1968). O processo de produção de ácido fosfórico mais utilizado pela industria nacional consiste na solubilização do concentrado de rocha fosfática (fluorapatita) com ácido sulfúrico diluído à quente. Sob constante agitação, por um tempo predefinido pelo processo, que depende das características físico químicas e da reatividade do concentrado de rocha fosfática utilizado, obtém-se uma polpa constituída de ácido fosfórico diluído e sulfato de cálcio hidratado, conforme mostram a reação abaixo, e a Figura 1.

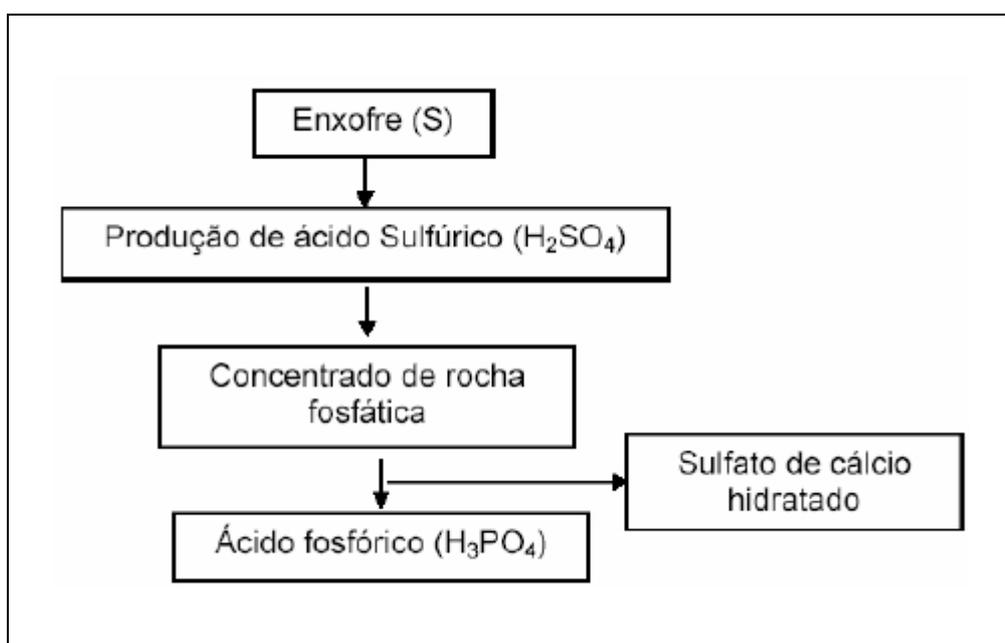


Figura 1- Fluxograma simplificado da produção de Ácido Fosfórico (SLACK,1968).

Essa polpa é filtrada e o precipitado lavado com água e ácido fosfórico fraco (obtido com a primeira água de lavagem da torta formada na filtração do sulfato de cálcio, para a recuperação do ácido fosfórico que fica retido durante a filtração). O ácido fluorídrico gerado pode ser transformado em ácido fluossilícico.

O ácido fosfórico obtido é concentrado em um tanque de aço inoxidável com especificação especial para evitar corrosão.

Na produção de ácido fosfórico por via seca, utiliza-se um forno elétrico para a decomposição da apatita, onde ocorre a reação química e a geração de fósforo elementar que, posteriormente, é oxidado e absorvido em água, obtendo-se ácido fosfórico com elevada pureza.

O ácido fosfórico obtido é transferido para um tanque de concentração (evaporador), e o sulfato de cálcio hidratado é estocado a céu aberto. É importante ressaltar que alguns países, por falta de espaço para armazenar o sulfato de cálcio hidratado gerado, adotam a descarga em alto mar, podendo ocorrer a contaminação e a degradação da vida marinha em razão do pH ácido e do enxofre, pois o sulfato de cálcio hidratado é solúvel em água salgada. Há também o problema dos metais pesados existentes em alguns concentrados de rocha fosfática que podem precipitar com o sulfato de cálcio.

O objetivo de qualquer processo de produção de ácido fosfórico via úmida, a partir de ácido sulfúrico, é obter ácido fosfórico franco com o maior teor de  $P_2O_5$  possível (27 a 30%) e cristais de sulfato de cálcio com elevada filtrabilidade, altos rendimentos de reação química e filtração e, principalmente, redução de custos de produção (SILVA,1988).

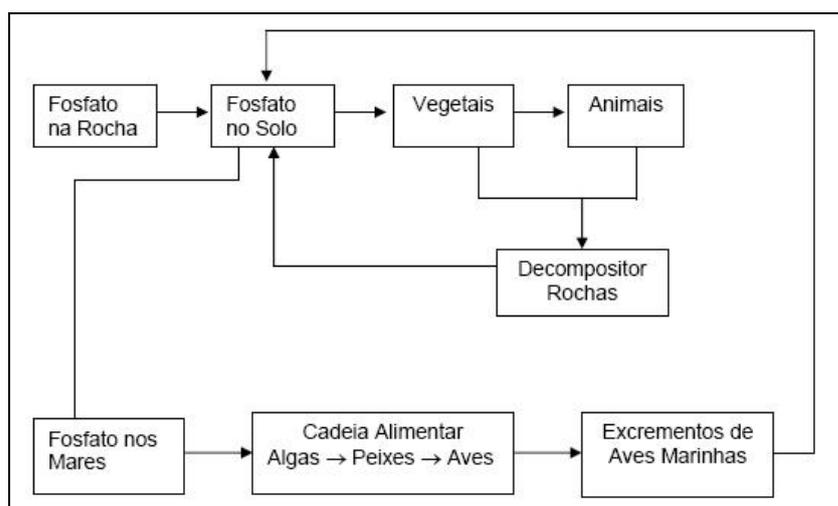
### 3.1- Ciclo do Fósforo na Natureza

O fósforo é um elemento químico que participa estruturalmente de moléculas fundamentais do metabolismo celular, como fosfolipídios, coenzimas e ácidos nucléicos. Além disso, é um nutriente limitante do crescimento de plantas, especialmente as de ambiente aquáticos. Por outro lado, por apresentar-se em grande abundância no meio ambiente, pode causar sérios problemas ambientais (ESTEVEES, 1998).

Os grandes reservatórios de fósforo são as rochas e outros depósitos formados durante as eras geológicas. Esses reservatórios devido ao intemperismo, pouco a pouco fornecem o fósforo para os ecossistemas onde é absorvido pelo vegetais e posteriormente transferido aos animais superiores e, por conseqüência, ao homem, via cadeia alimentar (ESTEVEES, 1998).

O retorno do fósforo ao meio ocorre pela ação de bactérias fosfolizantes, atuando nas carcaças de animais mortos. O fósforo retorna ao meio na forma de composto solúvel sendo portanto, facilmente carregado pela chuva para os lagos e rios, e destes para os mares, de forma que o fundo do mar passe a ser um grande depósito de fósforo solúvel (SALAS e MARTINO, 2001).

As aves marinhas desempenham um papel importante na restituição do fósforo marinho para um ambiente terrestre, pois se alimentarem de peixes marinhos e excretarem em terra firme, trazem o fósforo de volta ao ambiente terrestre. Ilhas próximas ao Peru, cobertas de guano (excremento das aves), mostram o quanto as aves são importante para a manutenção conforme a figura 2.



**Figura 2 –Ciclo do Fósforo (SALAS;MARTINO, 2001).**

Por ter a capacidade de formar compostos solúveis, o fósforo é facilmente carregado pela chuva para os lagos e rios, sendo justamente nessa etapa que podem ocorrer sérios danos ao meio ambiente, pois se um excesso de componente nitrogenados e fosfatados, que são fortemente utilizados como fertilizantes, entra em um lago ou rio, esses nutriente podem causar aumento da população bacteriana e de algas verdes (fotossintéticas), originando um processo conhecido como eutrofização. Um lago ou um rio, eutrofizado em um primeiro momento apresenta uma elevada proliferação de fitoplâncton, com conseqüente incremento na produção de matéria orgânica. As algas que compõem o fitoplâncton possuem um ciclo curto de vida; assim, uma grande quantidade de algas morrem em um espaço de tempo muito curto. Esse material orgânico proveniente das algas mortas provoca o crescimento de organismos decompositores aeróbios, que, ao realizarem a decomposição, consomem todo o oxigênio dissolvido na água. Esse consumo provoca a morte de todos os seres aeróbios, peixes, por exemplo, contribuindo ainda mais para o aumento da quantidade da matéria orgânica a ser decomposta. Como não há mais oxigênio os organismo decompositores que se desenvolvem são anaeróbios, que lançam uma quantidade muito grande de toxinas alterando totalmente as propriedades

químicas do meio aquático, inviabilizando todas formas de vida (SALAS e MARTINO, 2001).

### **3.2- Origem da matéria orgânica presente no Ácido Fosfórico**

O solo é formado por fases líquida, gasosa e sólida. A fase sólida, por sua vez, é formada por compostos inorgânicos e orgânicos (YARIV e CROSS, 1979). Os compostos orgânicos, húmus ou ácido húmico são oriundos de resíduos provenientes de depósitos sedimentares de organismos e de vegetais em decomposição (SILVA,1944).

Baseado em sua solubilidade alcalina e ácida, as substâncias húmicas são usualmente divididas em três frações principais.

- I. ácido húmico, porção que é solúvel em soluções alcalinas diluídas, mas que se precipita após acidificação durante a produção do ácido fosfórico;
- II. ácido fúlvico, que é aquela fração húmica que permanece na solução aquosa acidificada. A presença desse material pode ser detectada por redução da magnitude da tensão superficial do ácido fosfórico.
- III. fração orgânica do solo que não pode ser extraída nem por soluções ácidas e nem por soluções alcalinas, isto é, material sólido precipitado durante reações químicas que ocorreram na formação do solo e não durante a fabricação do ácido fosfórico.

Estruturalmente as três frações húmicas são similares, diferindo no massa molar e predominância de grupos funcionais (hidroxila, fenol e carboxila). A fração oriunda do ácido fúlvico tem baixo peso molecular e maior quantidade de oxigênio contido no grupo funcional por unidade de peso do que ácido húmico e a fração insolúvel .

A estrutura e propriedades químicas da fração insolúvel são similares à dos ácidos húmicos. Sua insolubilidade é oriunda da forte combinação com componentes inorgânicos do solo. A fração orgânica é resistente a degradação microbiana. Em solos desenvolvidos, esse grupo forma 85 a 90% da quantidade total de composto orgânicos no solo. (FUKUMA et AL., 2004)

Esses compostos, os quais agem como trocadores de íons, formam sais solúveis e insolúveis em água e complexos com íons de metal e interagem com minerais argilosos. Essas reações e as propriedades dos produtos formados são de importância considerável para as propriedades dos produtos formados e para as propriedades dos colóides do solo (YARIV, 1979).

### **3.3- Remoção da matéria orgânica**

Os principais processos de remoção da matéria orgânica presente no concentrado de rocha fosfática de origem sedimentar são por via seca, utilizando o processo de queima em forno industrial à temperatura acima de 800 °C ou, por via úmida, com a digestão dessa matéria orgânica com ácido sulfúrico ou nítrico à quente (temperatura acima de 100 °C), demandando um intervalo de tempo muito superior ao de fabricação do ácido fosfórico industrial. Dai se conclui que esses processos são inviáveis economicamente e a utilização desse concentrado, após qualquer um desses tratamentos, na produção de ácido fosfórico, é bastante inviável, haja vista que suas características físicas e químicas ficarão alteradas.

Segundo FUKUMA et AL., (2004), No processo de produção de ácido fosfórico são utilizados ácido sulfúrico, nítrico ou clorídrico, concentrado de rocha fosfática, sedimentar, água e aquecimento. O processo consiste na reação química do ácido sulfúrico diluído com o concentrado de rocha fosfática a temperatura entre 65 e 150 °C, temperaturas essas que variam de acordo com

tipo de cristal de sulfato de cálcio que se pretende gerar para melhorar a eficiência no processo de filtração e de lavagem de torta.

Os processos de separação sólido/líquido da matéria orgânica insolúvel presente no ácido fosfórico como o de osmose reversa, nanofiltração e ultrafiltração são caros e, por isto são inviáveis para serem aplicados. Já outros processos de separação disponíveis como a de filtração microfiltração, decantação e centrifugação são inviáveis pelo fato desse ácido ser muito viscoso e a matéria orgânica ser muito fina e pouco densa, o que prejudica sua remoção devido a lentidão desses processos.

Há o processo de extração da matéria orgânica do ácido fosfórico purificado com peróxido de hidrogênio onde se utiliza entre 100 e 150 °C por um tempo entre uma e quatro horas, o qual foi alvo de patente (MOBIL OIL CORPORATION, 1984).

A matéria orgânica é prejudicial no processo de produção de ácido fosfórico, dificultando a cristalização de sulfato de cálcio, na filtração e na recristalização do sulfato de cálcio hemiidratado para dihidratado e, também é reponsável pela geração de espuma (SILVA, 1994 e 2000).

### **3.4- Aplicações**

O ácido fosfórico é um ácido que permite diversas aplicações, devido suas propriedades. Possui uma boa solubilidade em etanol, e alta em água, absorve a umidade do meio e é fornecido ao mercado em solução aquosa.

### 3.4.1- Remoção de Ferrugem

O ácido fosfórico pode ser usado por aplicação direta a ferro enferrujado, ferramentas de aço, ou superfícies que contenha ferrugem, de modo que o óxido de ferro (III) (ferrugem), se transforme em um composto fosfato solúvel em água. É normalmente disponível como um líquido esverdeado, disponível para imersão (banho ácido), em tanques de fosfatização, conforme Figura 3. Mas é geralmente mais usado como um componente de um gel, comumente chamado em inglês *denaval jelly* (geléia naval). Como um gel espesso, pode ser aplicado em superfícies inclinadas, verticais, ou "sobre a cabeça". Algumas vezes vendido com outros nomes, tais como "removedor de ferrugem" ou "rustkiller" (em inglês, "matador de ferrugem"), de acordo com QUIUMENTO (2011).

Após tratamento, o óxido de ferro castanho-avermelhado será convertido ao revestimento de composto fosfato de ferro preto que pode ser removido por atrito (lixamento).



Figura 3 - Tanque de fosfatização (QUIUMENTO, 2011).

Conforme QUIUMENTO (2011), múltiplas aplicações de ácido fosfórico podem ser necessárias para remover toda a ferrugem. O composto preto

resultante pode prover posterior resistência à corrosão. Após a aplicação e remoção da ferrugem usando compostos de ácido fosfórico, o metal deve ser "oleado", receber a aplicação de um óleo protetor, ou apropriadamente pintado, por aplicação de um processo de múltiplas camadas de "primer", intermediários, e revestimentos finais.

### **3.4.2- Uso no processamento de alimentos**

Ácido fosfórico de grau alimentício é usado para acidificar alimentos e bebidas tais como vários refrigerantes a base de cola, mas não sem controvérsia considerando seus efeitos para a saúde. Ele provê um gosto ácido ou azedo e, sendo um produto químico de produção em massa, é disponível a baixo custo em grandes quantidades, onde representa aproximadamente 25% de todos os ácidos usados na indústria alimentícia. Como apresenta baixo custo e a disponibilidade alta no mercado, torna o ácido seja mais utilizado entre os outros aditivos acidificantes naturais que dão sabores comparáveis, tais como o ácido cítrico, o qual também é obtido do limão e das limas.

### **3.4.3- Uso médico**

#### -Na odontologia

Ácido fosfórico é usado em odontologia e ortodontia como um corrosivo, para limpar e tornar ásperas as superfícies dos dentes onde serão aplicados dispositivos ortodônticos ou colocados obturações. A técnica de preparação do esmalte dentário para ataque ácido, que posteriormente sofrerá aplicação de resinas fotopolimerizantes é chamada de condicionamento ácido do esmalte dental. Aplica-se o ácido fosfórico para as cimentações das restaurações indiretas metálicas. Nestas aplicações, o ácido fosfórico é utilizado em concentrações que

variam de 10 a 37%. Utiliza-se o ácido fosfórico numa técnica de microabrasão, em concentração de 37% em substituição ao ácido clorídrico.

Este ácido é também usado em muitos branqueadores dentários para eliminar a placa que pode estar sobre o dente antes da aplicação.

#### -Em medicamentos

Ácido fosfórico é também um ingrediente em medicamentos anti-náusea de venda livre que também contém altos níveis de açúcar (glucose e frutose). Ele não deve ser usado por diabéticos sem consulta médica.

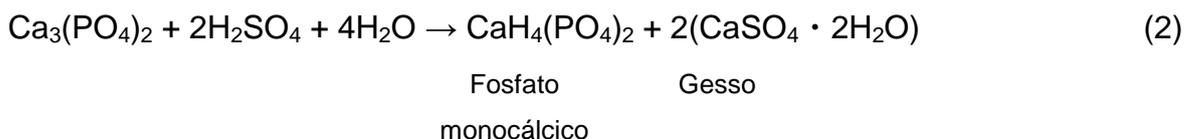
### **3.5- Fertilizante**

Os fertilizantes são conhecidos como superfosfatos, e atualmente são os compostos de fósforo mais produzidos pela indústria do fósforo. Sua principal aplicação, como fertilizante pela indústria agroquímica, tornou-o derivado da indústria do fósforo mais importante comercialmente, pois seu uso é essencial para a reposição de fósforo pelo solo desgastado pela agricultura. Ainda no ramo da agroquímica, outra aplicação muito necessária dos superfosfatos é na composição de suplementos alimentares para gado. Em geral, os superfosfatos utilizados na indústria de fertilizantes estão associados ao cálcio, como o fosfato monocálcio, principal constituinte dos superfosfatos.

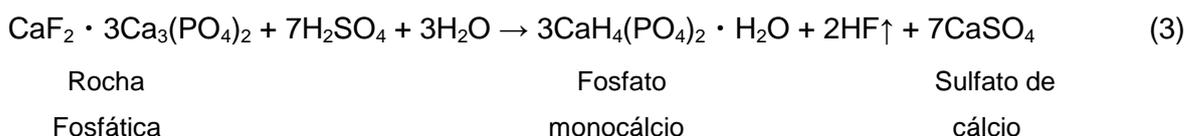
A obtenção dos fertilizantes se dá pela acidulação da rocha fosfática, geralmente pelo ácido sulfúrico, entretanto, para um superfosfato mais concentrado utiliza-se ácido fosfórico, e, em alguns casos, o ácido nítrico.

### 3.5.1-Fertilizante Simples

Durante muito tempo, o método mais importante de tornar os fosfatos utilizáveis como fertilizante foi o da acidulação da rocha fosfática por ácido sulfúrico, segundo a reação abaixo.



Ou, uma reação mais provável:



Há um excesso de consumo de ácido sulfúrico, provocado por impurezas da rocha, como os carbonatos, ferro, flúor, alumínio. O peso do produto pode ser até 70% maior que o peso da rocha, formando um superfosfato com até 20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel.

No processo de obtenção do fertilizante simples, ilustrado pela Figura 4, a rocha fosfática, após o seu beneficiamento, entra em um misturador duplo cone, onde é misturada com quantidade adequada de ácido sulfúrico diluído em água. Essa diluição gera um calor, deixando a temperatura em condição apropriada para a reação, sendo o superfosfato descarregado do misturador para uma amassadeira, onde ainda ocorre uma mistura adicional para homogeneizar a reação. Da amassadeira, o superfosfato é transportado por uma esteira até a cortadeira, onde esse transporte deve ser muito lento, de modo que haja tempo para que a massa se solidifique. A esteira é uma câmara isolada, e os fumos que escapam são lavados com água, para a remoção do ácido e do fluoreto, para

então ser liberados na atmosfera. A água de lavagem é descarregada em um leito de calcário para neutralizar o ácido.

A cortadeira separa fatias do produto bruto, para serem transportados e empilhados durante um período de “cura”, ou término da reação, onde esse período varia de 10 a 20 dias, até se atingir um teor satisfatório de  $P_2O_5$  solúvel. A pulverização, neste caso, corresponde a secagem e moagem do produto, para facilitar o ensacamento.

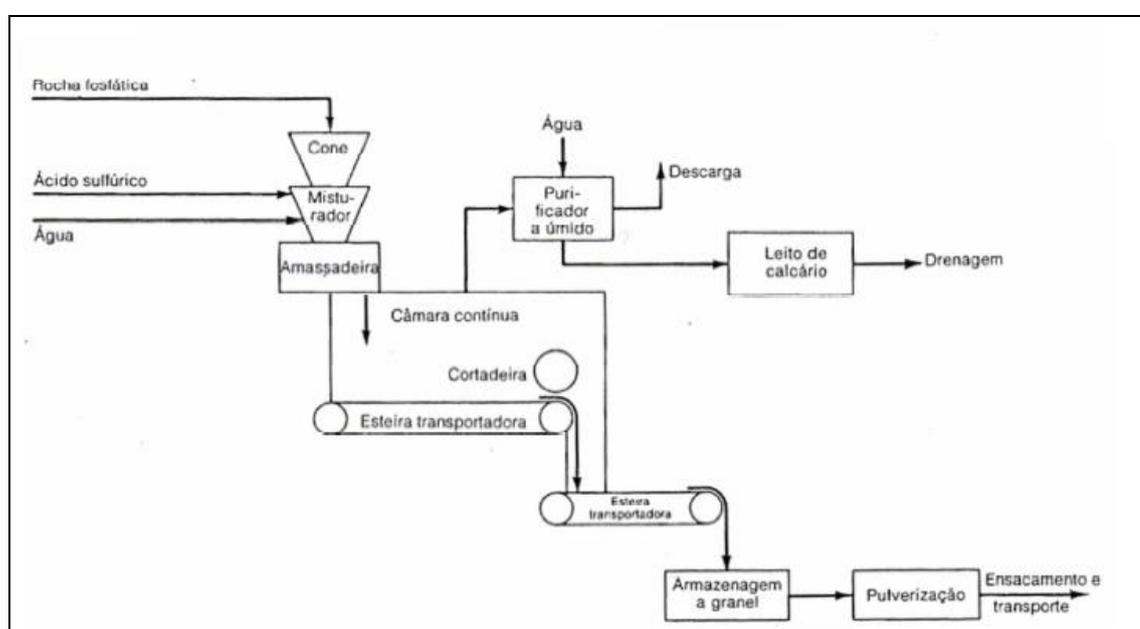
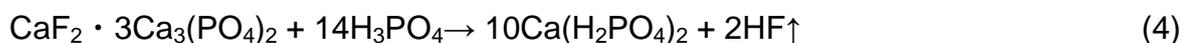


Figura 4 – Fluxograma de fabricação de Superfosfato Simples

### 3.5.2- Super Fertilizante

O Super Fertilizante, superfosfato triplo, é um material fertilizante mais concentrado que o superfosfato simples, com até 51% de  $P_2O_5$  solúvel, quase o triplo do teor do superfosfato simples. Na produção do superfosfato triplo a

utilização do ácido sulfúrico é substituída pelo ácido fosfórico, isso por si só inibe a formação de sulfato de cálcio, conforme a reação a seguir.



No processo de obtenção do superfosfato triplo, ilustrado pela Figura 5, a rocha fosfática e o ácido fosfórico, em quantidades adequadas, são adicionados continuamente, em um granulador, onde ocorre a reação e a granulação. O ácido fosfórico antes de ser adicionado passa por um pré-aquecimento, a umidade e a temperatura no granulador são controlados com a adição de água e/ou vapor de água. O granulador é um vaso cilíndrico, que gira em torno de um eixo horizontal. O ácido fosfórico é injetado uniformemente sob o leito de material através de um tubo perfurado.

Os grânulos do processo extravasam, via transbordamento numa extremidade do granulador, pelo vertedor e entram em um resfriador rotatório, onde é esfriado e levemente seco por um fluxo de ar em contracorrente. Os gases de resfriamento do resfriador passam por um ciclone, onde se coleta a poeira que será reconduzida ao granulador. O produto então é peneirado, os finos retornam ao granulador, e os grossos passam por um moinho antes de retornarem ao granulador. O produto que passa pela peneira, é armazenado a granel, onde é efetuado uma cura de 1 a 2 semanas, onde a reação avança aumentando a disponibilidade de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Os gases descarregados pelo granulador e pelo resfriador são lavados com água, para a remoção dos silico fluoretos.

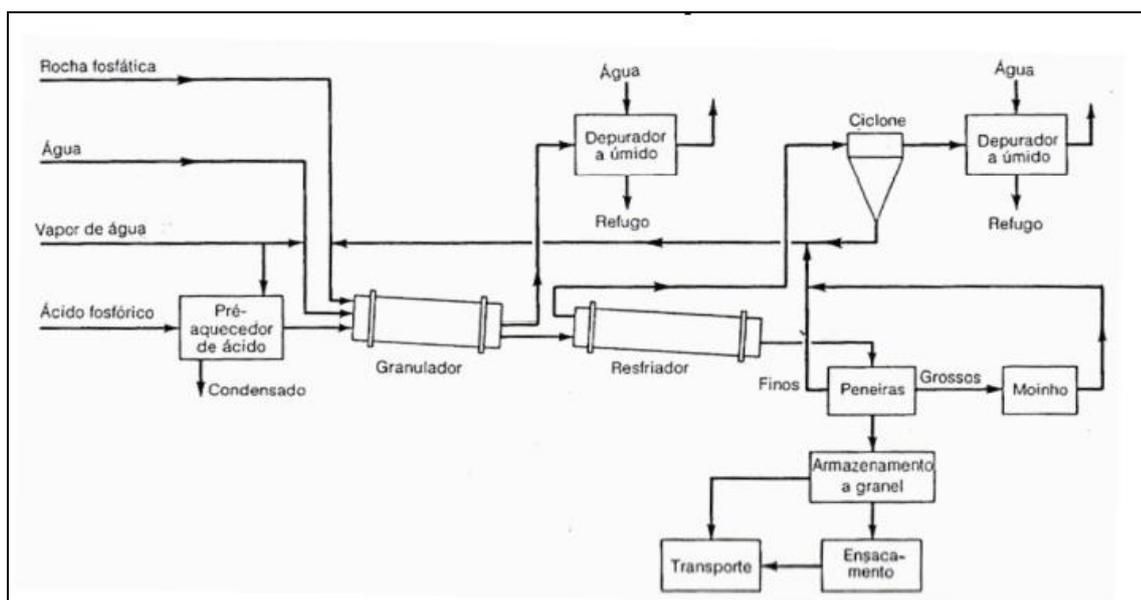


Figura 5 – Fluxograma da fabricação de Superfosfato triplo

O custo do concentrado de superfosfato triplo é maior que o do superfosfato simples, em virtude do maior investimento, mão-de-obra empregada e processamentos extras. Contudo, essas desvantagens são contrabalanceadas pela possibilidade de uso de uma rocha fosfática de qualidade inferior para fazer o ácido fosfórico, que reage com a rocha de melhor qualidade.

### 3.6 –Economia do Fósforo

O fósforo, encontrado na forma de  $P_2O_5$ , é o grande responsável pela geração de energia para a produção vegetal, É crucial para a fotossíntese e para a reprodução, além de participar ativamente do processo de crescimento e sustentação corporal dos vegetais e animais.

### 3.6.1- Fontes de Fósforo

O fósforo existe com certa abundância na natureza (é o décimo elemento mais comum): 1.050 ppm na crosta terrestre e teores médios de 8.690 ppm em carbonatitos, 650 ppm em granitos e 390 ppm em diabásicos (HEINRICH, 1966; MASON, 1971). Seus minérios são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados.

A rocha fosfática é a única fonte de fósforo economicamente viável para a produção de fertilizantes fosfatados e fosfatos para outros fins, seus principais produtos estão descritos na Tabela 2.

Cerca de 85% da produção mundial de fósforo vem de rochas sedimentares e os outros 15% de rochas ígneas. No Brasil mais que 95% vem de rochas ígneas, pela vocação geológica.(LAPIDO-LOUREIRO, MELAMED, 2006)

**Tabela 2:** Principais utilizações do fósforo

<b>Produtos</b>	<b>Principais Utilizações</b>
<b>Ácido Fosfórico</b>	Matéria-prima para produção de outros produtos fosfatados: Ácidos purificados, suplementos para nutrição animal, fertilizantes para agricultura.
<b>DAP, MAP, SSP E TSP</b>	Agricultura.
<b>Fosfato Bicálcico</b>	Suplemento para nutrição animal.
<b>Ácido Fosfórico Industrial</b>	Refrigerante, produtos alimentícios, detergente industriais, tratamento de metais, tratamento de água, fármacos

Fonte: International Fertilizer Industry Association (IFA,2008)

### 3.6.2- Demanda da Rocha Fosfática

O Brasil é importante exportador de bauxita e rochas ornamentais, mas também importa diversos minerais para atender à demanda da indústria e do mercado interno, destacando-se o carvão e a rocha fosfática.

A demanda de rocha fosfática é basicamente determinada pela produção de fertilizantes fosfatados e fosfatos para indústria e nutrição animal, ilustrado na Figura 6.

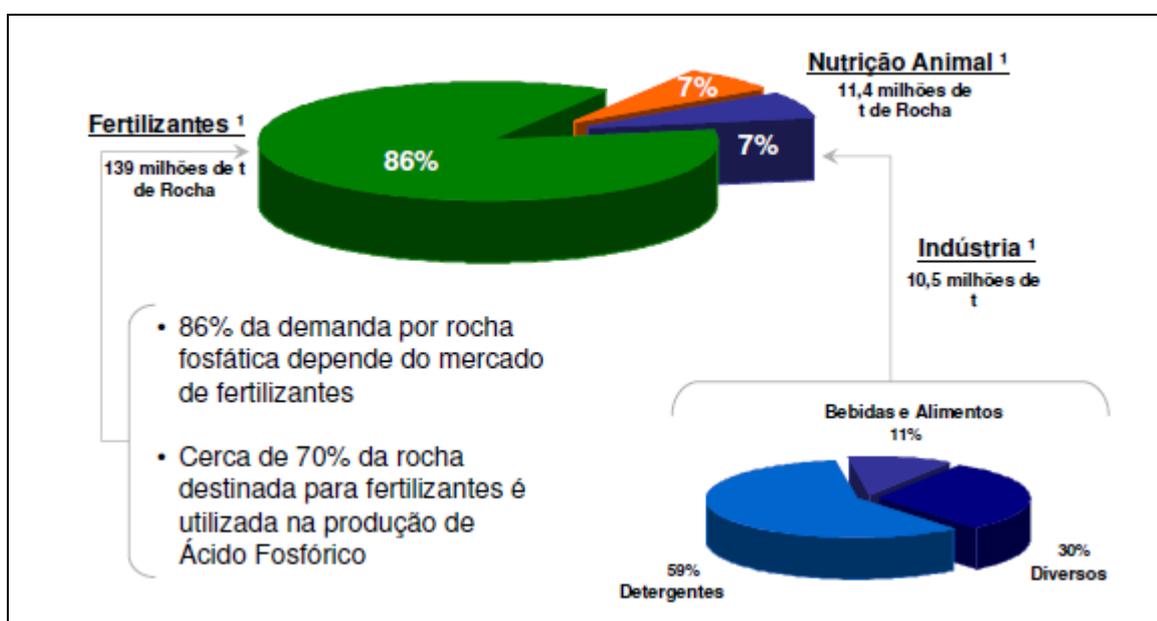


Figura 6- Demanda do fósforo (CRU Group, 2009)

O aumento do número de estabelecimento que consomem fertilizantes ao longo dos anos é evidente, dessa forma a demanda por fertilizantes é um mercado prospero e promissor.

Dessa forma há estudos, representados pela Figura 7, que estipulam uma demanda mundial de rochas fosfática para os próximos anos, em milhões de toneladas.

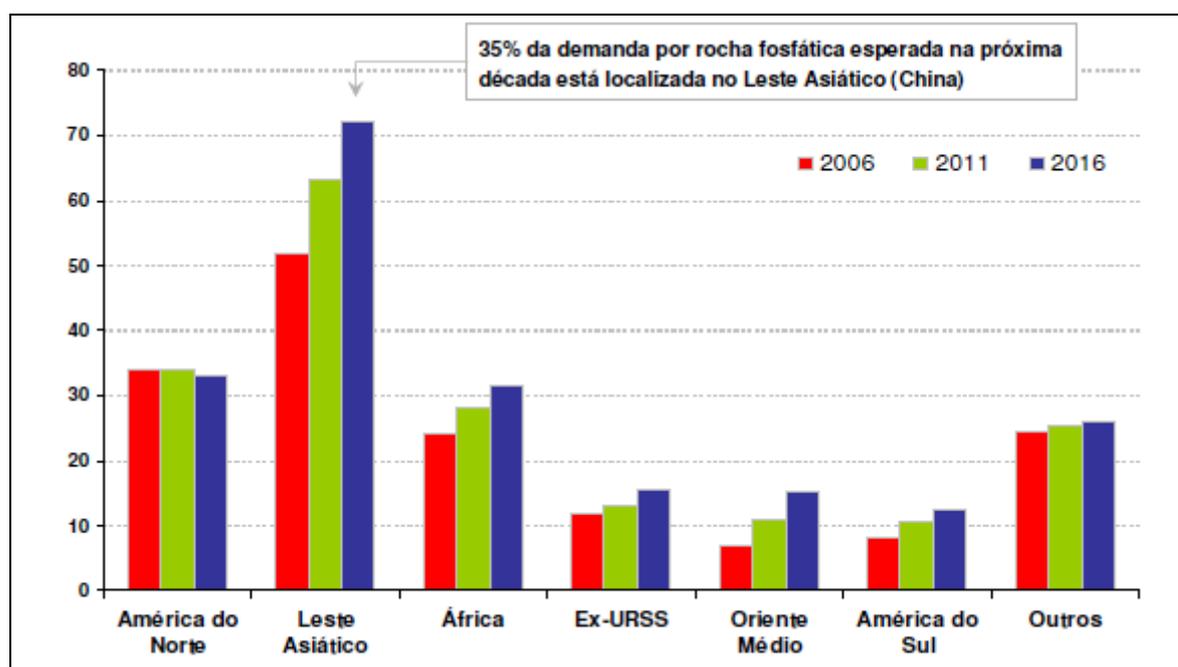


Figura 7 - Demanda mundial (CRU Group)(2009)

### 3.6.3- Produção Mundial de Rocha Fosfática

A rocha fosfática é proveniente de um solo rico em fosfato e de acordo com a distribuição geológica. Em 2008, realizou-se um levantamento e constatou que apenas dez países foram responsáveis por cerca de 90% da produção mundial de rocha fosfática.

Nota-se que na Figura 8, mostra que a China e os Estados Unidos possuem um maior percentual de produção de rocha fosfática, 35 e 30 %,

respectivamente. Ao contrário se enquadrando em uma taxa bem menor Israel 3%, África do Sul 3% e Austrália 2%. O Brasil se encontra com apenas 6%, essa pequena fatia do mercado implica na importação.



Figura 8 – Produção Mundial de rocha fosfática, em milhões de toneladas. (CRU Group ,2009)

Os países que possuem um maior percentual na produção de rocha fosfática mundial, é consequência de um forte investimento em estudos para aprimorar o plantio, para suprir a necessidade de produção de alimentos em pequeno espaço de tempo, o que implicou no uso de fertilizantes. Nos países com menor índice constatou que o investimento para estudos foi tardio, porém demandam um crescimento futuro.

### 3.6.4- Qualidade da Rocha Fosfática

A grande demanda por rocha fosfática ocasionou em uma procura por novas fontes da rocha e diversos modos de obtê-la pronta para o comércio. Sem estudo prévio de onde encontrá-la em melhores condições e devido à escassez do minério, a qualidade caiu.

As rochas fosfáticas eram encontradas com cerca de 30% de concentração de  $P_2O_5$ , no final da década de 90, conforme Figura 9. Porém acredita-se que haja uma queda que moderada nos teores de  $P_2O_5$  nos próximos anos, devido a escassez.

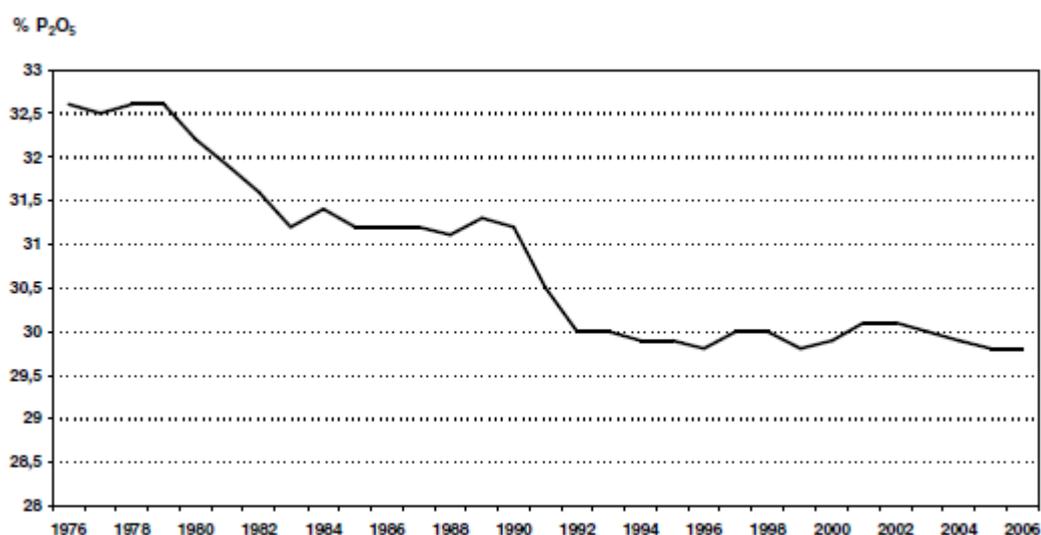


Figura 9—Perfil da Qualidade da rocha fosfática (CRU Group, 2008)

### 3.6.5- Produtores

Conforme falado anteriormente, a rocha fosfática é distribuída geologicamente e no Brasil é mais abundante da região centro-oeste e nordeste. Grandes empresas de fertilizantes, notaram a facilidade de se obter a rocha fosfática no centro-oeste brasileiro. Dessa forma aprimoraram suas técnicas de

obtenção, e conseguiram maior extração da rocha no solo, de acordo com a Figura 10.

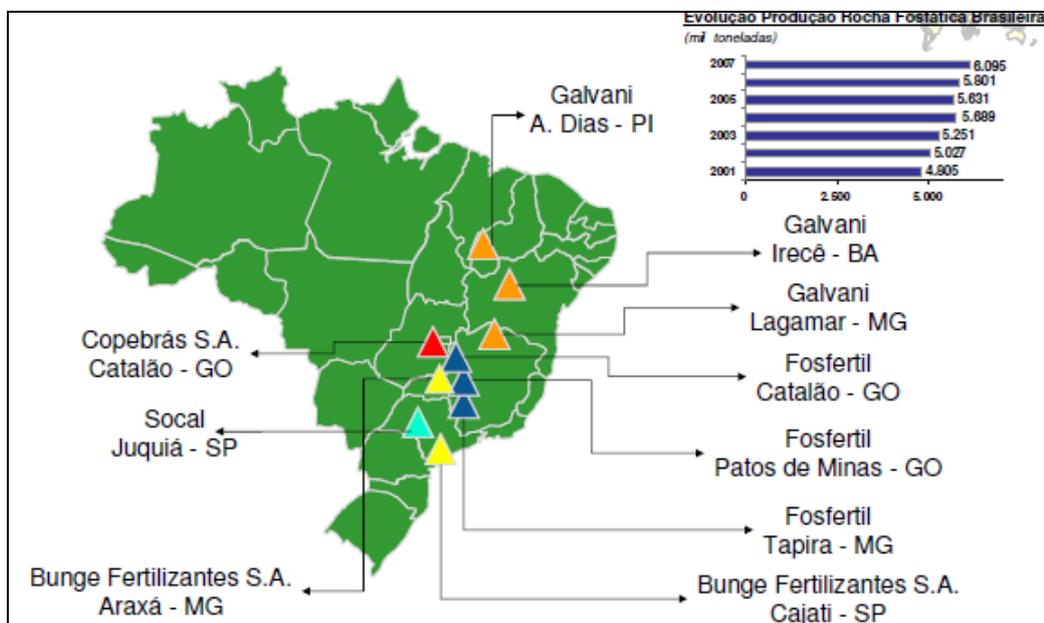


Figura 10 – Produtores de Rocha Fosfática (ANDA, 2006)

Essas novas técnicas serão utilizadas nos novos pontos de extração. São reservas, ilustradas pela Figura 11, que ainda permanecem na fase de estudo, mas recebem forte investimento para se tornarem as novas fontes de rochas fosfáticas brasileiras.

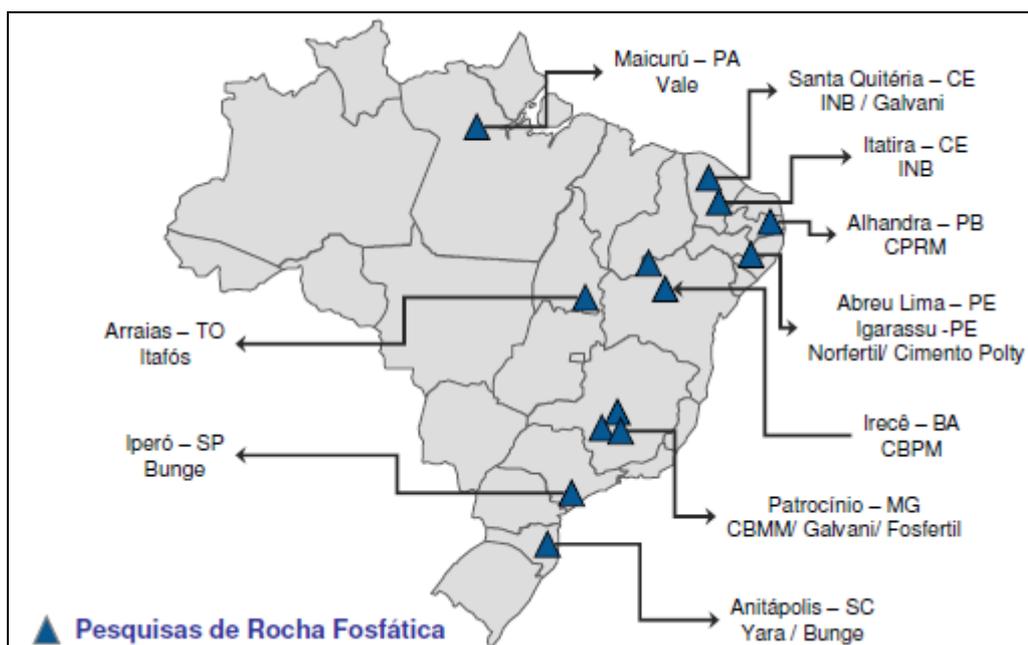


Figura 11 – Novas fontes de Rochas Fosfáticas (ANDA, 2006)

### 3.7- Mercado de fertilizantes

O mercado brasileiro de fertilizantes é o que vem apresentando a maior taxa de crescimento no mundo. O Brasil é atualmente, um dos maiores produtores mundiais de produtos agrícolas, não só pela extensão territorial, mas também pelo clima propício ao plantio de várias culturas. Devido esse grande cultivo e expressivo crescimento da produção de grãos, o Brasil chegou a apresentar recorde histórico de uso de fertilizantes. Resultando em uma maior produção de culturas em uma área menor de plantio, conforme Figura 12.

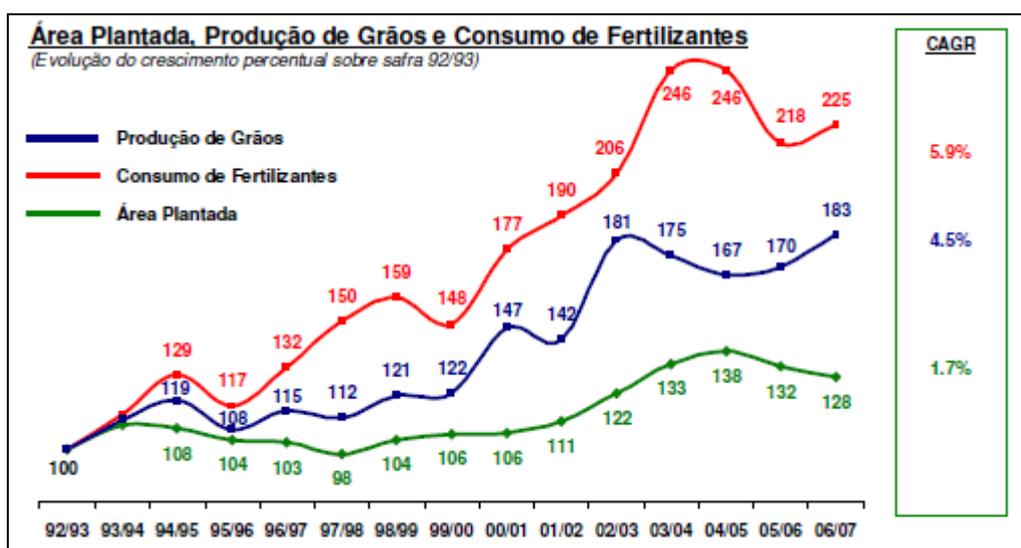


Figura 12 – Gráfico- Área plantada, Produção de grãos e Consumo de fertilizantes(ANDA, 2006)

Em 2004, foram comercializadas, no Brasil, 22,8 milhões de toneladas de fertilizantes (ANDA, 2005). Em escala mundial o País apresenta a segunda maior taxa de crescimento.

No Ranking Mundial de consumo de fertilizantes, mostra a Figura 13. Observa-se que o Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, mas sua fatia na produção mundial é muito pequena, sendo assim o país se torna um grande importador.

**Ranking Mundial do Consumo de Fertilizantes – 2007**

	<b>NPK</b>	Part.	<b>Nitrogênio</b>	Part.	<b>Fósforo</b>	Part.	<b>Potássio</b>	Part.
1º	China	32%	China	36%	China	29%	China	22%
2º	Índia	13%	Índia	14%	Índia	14%	EUA	16%
3º	EUA	12%	EUA	12%	EUA	11%	<b>Brasil</b>	14%
4º	<b>Brasil</b>	6%	Paquistão	3%	<b>Brasil</b>	9%	Índia	8%
5º	Paquistão	2%	<b>Brasil</b>	3%	Paquistão	3%	França	3%
	<b>milhões de t de nutrientes</b>							
	<b>168,7</b>		<b>99,4</b>		<b>40,2</b>		<b>29,1</b>	

Figura 13 – Ranking Mundial de Consumo fertilizantes (ANDA, 2006)

A insuficiente produção interna de fertilizantes associada à pobreza dos solos brasileiros, em termos de nutrientes, constituem um ponto fraco na forte agricultura nacional.

Estima-se que a indústria brasileira de fertilizantes e seus insumos, produziram no último ano aproximadamente 15 milhões de toneladas de produtos, que embora grande, esta quantidade é suficiente para suprir apenas 60% da quantidade total de fertilizantes consumida no país; o volume faltante é importado de países como Marrocos e Peru (ANDA, 2006).

Nota-se que o comércio de importação para o Brasil se torna viável, já que a rocha fosfática é encontrada no mercado internacional a diversos preços e diversas concentrações de fósforo, sendo estes dois valores diretamente proporcionais, ou seja, quanto maior o teor de fósforo maior o preço da rocha. Algumas características como dureza, teor de fósforo, granulometria, variam de acordo com o país de origem deste produto. Então o Brasil mantém diversos países fornecedores, de acordo com a rota de importação descrita na Figura 14.

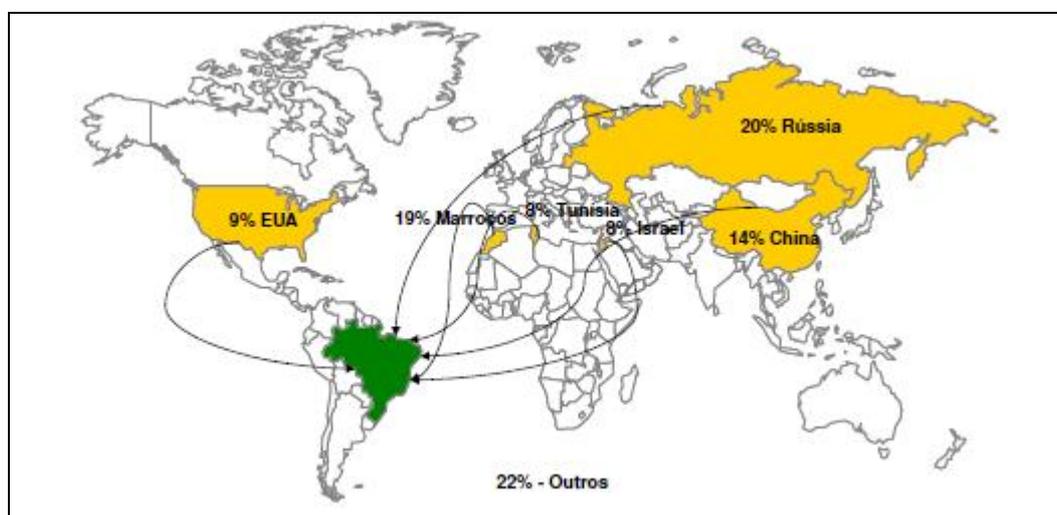


Figura 14 - Rota de importação (ANDA, 2006)

### 3.8- Caracterização analítica de fosfato: Análise Espectrofométrica UV/Visível

Quando um feixe de luz branca (policromática) incide sobre um prisma, ocorre uma separação da luz em diferentes faixas com cores, correspondentes a determinados comprimentos de onda (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000), Figura 15.



Figura 15 - Luz branca refletida no prisma (SKOOG, 2006)

Sendo a luz visível uma parcela que compõe o espectro eletromagnético, Figura 16.

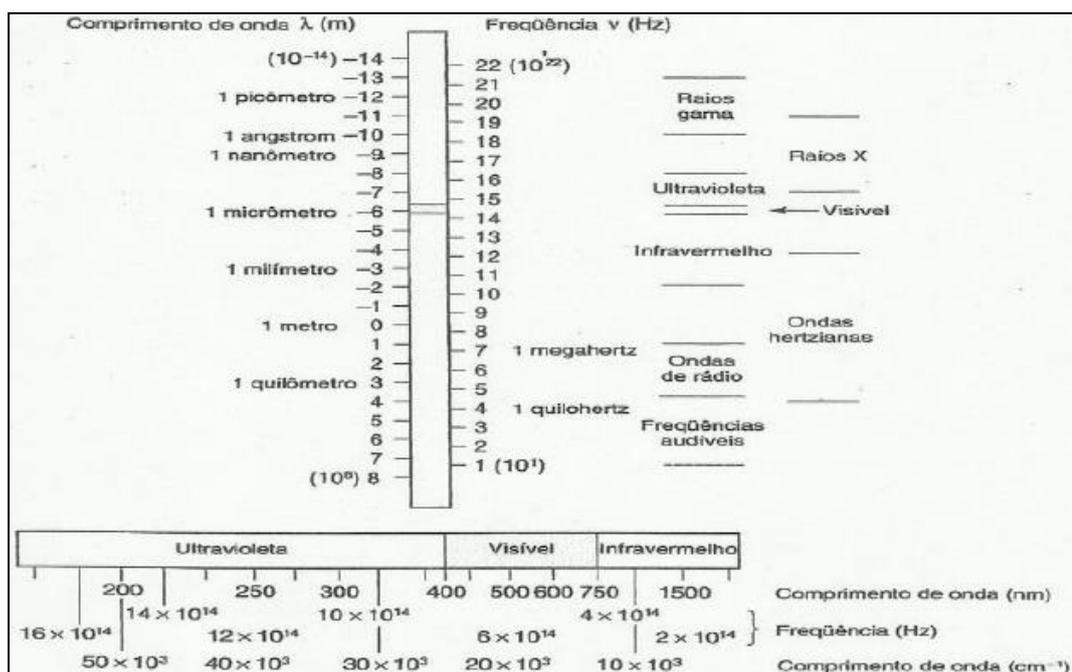


Figura 16 - Espectro Eletromagnético (SKOOG, 2006)

Segundo SKOOG, et al, (2006) uma solução de  $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$  tem coloração vermelha não porque o complexo adiciona radiação vermelha ao solvente, mas porque absorve o verde da radiação branca incidente no frasco e transmite o componente vermelho. Assim, por exemplo, na determinação espectrofotométrica de ferro baseada no seu complexo com tiocianato, será com a radiação verde o máximo da variação na absorbância com a concentração, sendo desprezível a variação da absorbância com radiação vermelha. A tabela 3 lista as cores complementares do espectro visível.

**Tabela 3:** O Espectro Visível

Região de Comprimento de onda Absorvida (nm)	Cor da Luz Absorvida	Cor Complementar Transmitida
400 – 435	<b>Violeta</b>	<b>Amarelo-esverdeado</b>
435 – 480	<b>Azul</b>	<b>Amarelo</b>
480 – 490	<b>Azul - esverdeado</b>	<b>Laranja</b>
490 – 500	<b>Verde – azulado</b>	<b>Vermelho</b>
500 – 560	<b>Verde</b>	<b>Púrpura</b>
560 – 580	<b>Amarelo-esverdeado</b>	<b>Violeta</b>
580 – 595	<b>Amarelo</b>	<b>Azul</b>
595 – 650	<b>Laranja</b>	<b>Azul - esverdeado</b>
650 – 750	<b>Vermelho</b>	<b>Verde – azulado</b>

Fonte: Skoog, 2006

### 3.8.1 – Lei de Beer Lambert

De uma forma generalizada, podemos dizer que as metodologias espectrofotométricas são processos de medidas quantitativas, que emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver e/ou emitir energia eletromagnética em uma região do espectro eletromagnético (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A porção do espectro eletromagnético compreendida entre 380 e 780 nm é denominada região visível, pois nessa faixa, esse espectro causa a excitação da

retina humana (CIENFUGOS; VAITSMAN, 2000). Sendo que a região ultravioleta do espectro é considerada na faixa de 185 a 400 nm (VOGEL, 1992).

Na espectrofotometria, uma amostra é estimulada aplicando-se energia na forma de luz. Antes de se aplicar o estímulo, analito se encontra, em sua maioria, em seu estado fundamental, que consiste no seu estado de energia mais uma transição para um estado de maior energia, chamado de estado de excitação. Assim medindo-se a radiação eletromagnética emitida quando este retorna ao estado fundamental ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação, pode-se obter informações sobre o analito, sendo este efeito utilizado na região da ultravioleta e visível (SKOOG, et, al, 2006).

Esse fato está de acordo com a teoria da espectrofotometria, que diz que quando uma fonte de luz monocromática incide sobre um meio homogêneo, uma parcela dessa luz é refletida, outra é absorvida no meio e o restante é transmitido (VOGEL,1992).

Se chamarmos a intensidade da radiação de luz incidente de ( $I_0$ ) a da luz absorvida ( $I_a$ ). A da transmitida por ( $I_t$ ) e da refletida ( $I_r$ ), teremos então que :

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (5)$$

**Observação** : em uma interface ar-vidro, sempre presente quando se utiliza células de vidro (cubetas do equipamentos), pode-se admitir que 4% da luz incidente seja refletida (VOGEL, 1992).

Portanto, com a utilização de um sistema de controle, como uma célula de comparação, pode se desconsiderar a parcela ( $I_r$ ). Então podemos dizer que:

$$\text{Log} (I_0/I) = A = \epsilon cL \quad (6)$$

Sendo que:

A= absorvância.

$\epsilon$ = absorvidade molar da molécula.

C= concentração do material abosorvedor.

L= espessura da amostra atravessa pela luz incidente (na cubeta).

Quando se usa um espectrofotometre de luz transmitida (transmitancia,  $T = I_t/I_0$ ) é determinada diretamente em uma espessura L. Mediante a variação de L e de c a validade da Lei Beer-Lambert, pode-ser verificada e o valor de pode ser estimado (VOGEL, 1992). Conhecendo este valor, a concentração  $C_x$  de uma solução desconhecida pode ser calculada:

$$C_x = \log (I_0/ I_t) / (\epsilon.L) \quad (7)$$

No caso, de células emparelhadas (L constante) a lei Beer-Lambert pode ser escrita como :

$$C \propto \log (I_0/ I_t) \quad (8)$$

$$C \propto \log (1/T) \quad (9)$$

ou

$$C \propto A \quad (10)$$

Assim, ao fazermos leituras de padrões de uma dada substancia com concentrações conhecidas e plotando-se absorvância nas ordenadas contra concentração nas abscissas, obtem-se uma reta que passa pelo  $c=0$ ,  $A=0$  ( $T=100\%$ ). Esta curva de calibração pode ser utilizada para determinar concentrações desconhecidas de um mesmo material após a leitura das absorvâncias (VOGUEL, 1992).

### 3.8.2- Absorciômetro e Espectrofotômetro

A absorção de luz na região visível permite uma avaliação quantitativa, através de um equipamento chamado de absorciômetro que possui células fotoelétricas que medem absorção da luz incidente em uma amostra. Esse equipamento é composto essencialmente por uma fonte de luz, um filtro apropriado para garantir uma luz aproximadamente monocromática, uma célula de vidro para a solução, uma célula fotoelétrica que recebe a radiação transmitida pela solução, e um medidor, para determinar o sinal resposta da célula fotoelétrica (VOGEL, 2002). O comparador é inicialmente calibrado com uma serie de soluções de concentrações conhecidas.

Nos absorciômetros (ou Fotômetros e fotoelétricos), que operam na região do visível, os filtros e prismas utilizados são suficientes para selecionar a região espectral de interesse. Já a rede de difração utilizada nos espectrofotômetros tem maior sensibilidade e permitem uma faixa maior de comprimento de onda, que abrange o ultravioleta (VOGEL, 2002).

Um espectrofotômetro ótico pode ser considerado como um fotômetro fotoelétrico de filtro mais complexo, que permite o uso de faixas de luz quase monocromáticas que podem variar de maneira continua.

Esse instrumento analítico dispõe de um sistema ótico que pode provocar a dispersão eletromagnética incidente, e com o qual se podem fazer medidas da radiação transmitida num certo comprimento de onda da faixa espectral (VOGEL,1992). Ou seja, são equipamentos analíticos capazes de determinar absorbância ou a transmitância em função do comprimento de onda específico, onde a solução (amostra) apresenta uma absorção seletiva máxima ou transmitância seletiva mínima. Além de selecionar radiações monocromáticas, permitindo determinações quantitativas baseadas na Lei de Beer-Lambert.

Os componentes básicos de um espectrofotômetro para uso nas regiões do UV/Visível são (SKOOG, et al,2006):

- 1 – Fonte estável de energia radiante;
- 2- Monocromador que é um seletor de comprimento de onda que isola uma região limitada do espectro para medida;
- 3 – Recipientes para amostra;
- 4 – Detector de radiação que converte a energia radiante para um sinal elétrico mensurável;
- 5 – Unidade de processamento e leitura de sinal.

O esquema simplificado dos principais componentes de espectrofotômetro pode ser visto na figura 17.

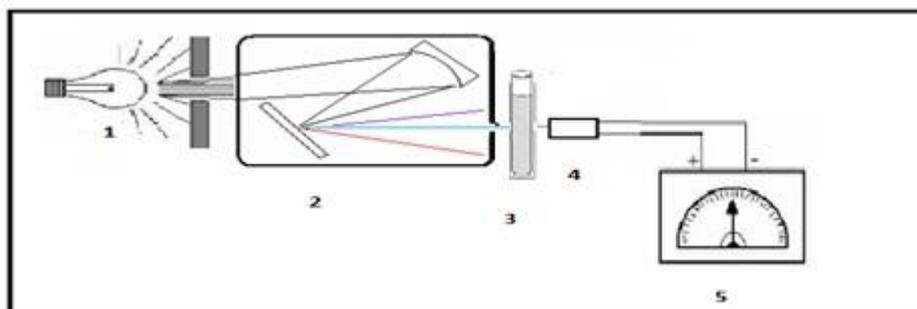


Figura 17- Esquematização básica dos componentes de um espectrofotômetro (Vogel, 1992)

A principal vantagem dos métodos espectrofotométricos é a de proporcionarem um meio simples para determinar diminutas concentrações de substâncias (VOGEL, 1992).

### 3.9- Planejamento de Experimento

Planejamento de experimentos é definido como um conjunto de técnicas estatísticas aplicadas ao planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, buscando encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro ou um grupo de parâmetros (BRUNS et al, 2003).

Este tem sido usado em varias áreas e, suas aplicações tem desempenhado um importante papel na otimização dos processos e validação de resultados, com menores custos e maior produtividade.

Utilizando-se os princípios básicos do planejamento de experimento, é possível variar de uma só vez, todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, de maneira programada e racional, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a ser analisados ( MONTGOMERY, 2001).

A validação de processos consiste estabelecer evidências documentadas que assegurem que um processo específico irá consistentemente fabricar um produto de acordo com as especificações e características de qualidade pré-determinadas. A estrutura de Planejamento de Experimentos atende plenamente a estas condições. Basta documentar a execução de todas as etapas previstas e comparar o nível de qualidade atingida na composição de parâmetros recomendada ao final do experimento com aquele que se deseja alcançar. Esta comparação pode utilizar um ou mais dos indicadores de qualidade conhecidos (BRUNS et al ,2003).

Quando são utilizados os recursos estatísticos num planejamento de experimentos, torna-se necessário ter uma idéia clara do objetivo do estudo, de forma de realizar uma coleta de dados apropriados para posterior análise. O cumprimento de quatro etapas é de fundamental importância: Planejamento; Execução dos experimentos; análise dos dados e conclusão.

No planejamento são definidas as ações para a realização dos experimentos. Para o caso em estudo, tem-se:

- Identificação do problema: Estudo das variáveis respostas específicas num processo analítico, e a análise dos efeitos principais e das interações das variáveis consideradas mais importantes;
- Escolha dos fatores e dos níveis;
- Seleção da Variável Resposta.

À medida que cresce o número de fatores, vai-se tornando mais difícil realizar um número de observações. Uma forma de planejar experimentos capazes de lidar com essas situações envolvem a formação de blocos, caracterizados por conjuntos de condições idênticas, nas quais se observam todas as  $2^k$  diferentes réplicas do experimento em níveis dos fatores diferentes. A estimação do efeito dos blocos permite conjugar os resultados obtidos nos diferentes blocos.

Algumas vezes não é possível rodar nenhuma replicação completa de um experimento fatorial sob condições experimentais homogêneas. Pode ocorrer confusão na forma de lidar com experimentos fatoriais em blocos, onde se necessita verificar um fator que interfere no processo, porém de difícil controle.

## 4- METODOLOGIA

Para realização deste trabalho foi utilizado um minério fornecido por uma empresa, cuja fonte deve se manter em sigilo. Os experimentos e as análises foram realizados na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) nos laboratórios LOB (Departamento Básico e Ciências Ambientais) e LOQ (Departamento de Engenharia Química).

### 4.1- Materiais

#### -Amostra

Para realização deste trabalho houve um “tratamento” no minério, antes de utilizá-lo. Primeiramente, com a amostra recebida, passou por processo de moagem. Neste processo a amostra foi moída até 100 % de passassem em 200 *mesh*. Então a obtenção de um pó homogêneo, Figura 18.



Figura 18- Amostra do minério utilizada no trabalho

### - Preservação das Amostras

A amostra, depois de tratada, foi armazenada em frasco de polietileno com rosca. Guardada em local seco e arejado, evitando-se umidade e garantindo as propriedades da amostra.

### - Espectrofotômetro:

É um instrumento ideal para várias aplicações, tais como análises químicas, bioquímicas, petroquímicas, água, entre outros. Tendo uma escala de comprimento de onda total de 190 a 1100 nm. O espectrofotômetro utilizado para a determinação de fósforo foi o Lambda 25 UV/VÍS, conforme figura 20.



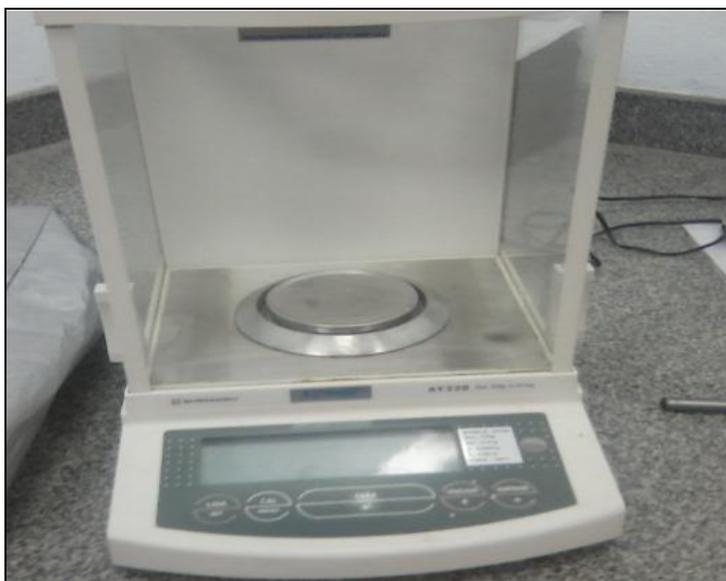
Figura 19 – Espectrofotômetro

### - Balança Analítica Shimadzu AY220 (Figura 21)

Especificações técnicas (SPLABOR, 2012)

- Leitura: 0,1 mg;
- Repetividade: 0,1 mg;
- Linearidade: +-0,2 mg;
- Temperatura de operação: 5 a 40°C;

- Coeficiente de sensibilidade: +/- 2ppm/°C (10 a 30°C)
- Diâmetro do prato: 80mm



**Figura 20 - Balança Analítica**

## **4.2. Métodos**

### **4.2.1- Extração do fosfato por via úmida**

A extração por via úmida ocorreu com a digestão do concentrado de fosfato na presença de ácido sulfúrico. Então houve a reação do ácido sulfúrico com o fosfato que resulta em moléculas de ortofosfato dissolvidos. A reação liberou alguns compostos orgânicos, mas pode-se amenizar isso controlando algumas condições, como tempo de reação, temperatura e quantidade de ácido sulfúrico.

No presente trabalho, a extração do fosfato via úmida ocorreu em um esquema planejado, que envolve um balão de três vias, um condensador de bolas, termômetro e placa agitadora e aquecedora, conforme Figura 22.

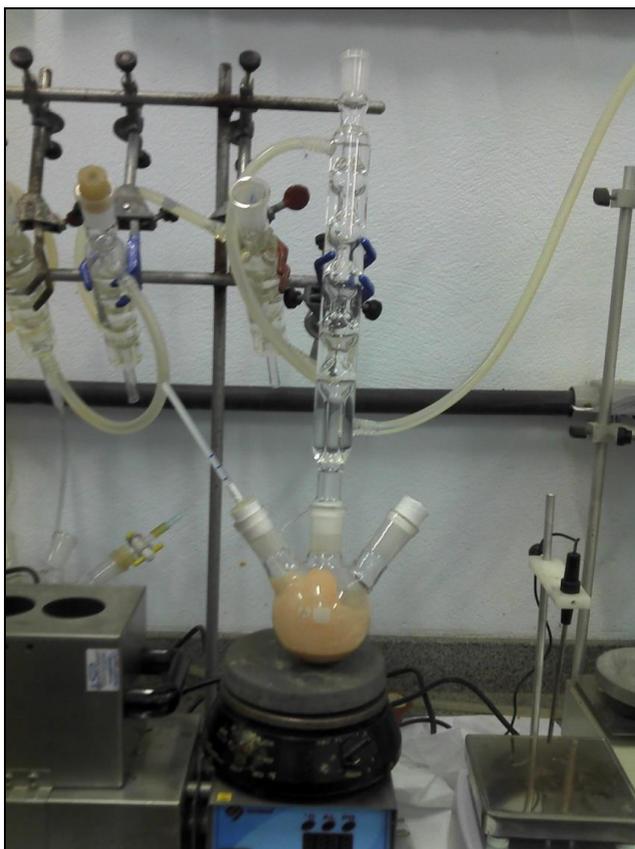
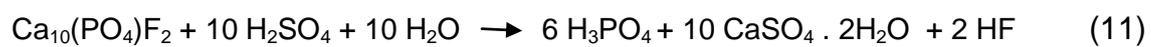


Figura 21 - Reator de extração de fosfato.

Ocorre a seguinte reação:



#### 4.2.1.1. Preparação

Pesou-se 50,0 g da amostra, em um béquer. E mediu-se 25 ml de água destilada com auxílio da proveta, adicionou-se uma pequena parte da água ao béquer com a amostra, para formar uma consistência pastosa. Então transferiu-se essa mistura ao balão de três vias, utilizando o restante da água previamente medida. No mesmo, colocou-se um agitador magnético. Adaptou-se o balão contendo a mistura reacional sob a placa de aquecimento e agitação, conforme a Figura 22. Encaixou-se o condensador na via central do balão, sendo o mesmo fixado por uma garra metálica; e na outra via encaixou-se um termômetro, que deve estar em contato com o meio; e a via restante é tampada com uma rolha de silicone. Ligou-se a água, que circulou pelo condensador, bem como, a placa agitadora e aquecedora. Após total homogeneização da amostra, acrescentou-se a quantidade de ácido sulfúrico determinado, pela via onde que encontra-se fechada com a rolha de silicone. Deste modo, a temperatura do meio aumentou bruscamente, e quanto atingiu-se a temperatura determinada, envolveu-se o balão com papel alumínio, para garantir uniformidade na temperatura, e iniciou-se a contagem do tempo.

#### **4.2.2 - Filtração**

Fez-se uma camada de lã de vidro, compreendida entre dois tecido, o qual colocou-se dentro de um funil de Büchner. Montou-se esse funil a um esquema com bomba à vácuo e filtrou-se. Conseguindo retirar a torta de sulfato de cálcio do processo.

##### **- Lã de Vidro**

É um material isolante, derivado da fibra de vidro, recebe esse nome porque é parecido com uma lã. É produzido em rolos, tendo diferentes finalidades. Segundo FOUST, umas dessas funções é como meio filtrante.

No trabalho foi utilizada na parte da filtração, por apresentar propriedades químicas de baixa reatividade com o meio. Essa camada ficou disposta entre dois tecidos, dentro do funil de Büchner, conforme Figura 20.



Figura 22 – Ilustração da disposição tecido- lã de vidro- tecido, utilizado na filtração

### 4.2.3. Digestão ácida

Realizou-se uma digestão ácida, com a finalidade que o fósforo presente na amostra, porém ainda em forma de ortofosfato fossem transformados em fósforo total para a determinação espectrofotométrica.

#### 4.2.3.1. Preparação

Pesou-se em um balão volumétrico de 10,0 ml, com auxílio de um pipetador, 1,0 g do filtrado, acrescentou-se 1 gota de polímero, amenizando-se a interferência da sílica e avolumou-se.

Mediu-se 1,0 ml da solução e levou-se a digestão com 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e 3,0 mL de ácido nítrico concentrado. Com aquecimento concentrá-la aproximadamente para 1 a 2 mL. Resfriou-se o produto digerido. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 50,0 mL e aferiu-se o menisco com água deionizada. Em seguida, retirou-se alíquotas de 10,0 ml para béqueres distintos, adicionou-se 5,0 ml água deionizada e uma gota de fenolftaleína. Neutralizou-se a solução com solução de NaOH 5 eq/L, obteve-se a coloração rósea claro e, em seguida, desfez-se a coloração com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 eq/L.

#### 4.2.4. Determinação Espectrofotométrica do Fósforo

Para a determinação da concentração de fósforo presente na amostra se fez-se necessário a preparação do reagente de vanadato-molibdato. Reagiu-se, em meio ácido, o molibdato presente no reagente, formando molibdofosforico. E o Vanádio, em ácido vanadomolibdofosfórico, que possui uma coloração amarela. A intensidade dessa coloração adquirida é proporcional a concentração de fósforo presente na amostra.

##### 4.2.4.1. Preparação do reagente de Vanadato-Molibdato

###### Solução A

Dissolveu-se 5,0 g de Molibdato de amônio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  em 40 mL de água deionizada, em um béquer de 100 mL, adicionou-se gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para acelerar a dissolução. Após completa dissolução, adicionou-se mais 20 mL de água deionizada e agitou-se a solução, atentando-se para não ultrapassar o volume final de 60 mL.

###### Solução B:

Dissolveu-se 0,25 g de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) em 60 mL de água deionizada, em um béquer de 100 mL, e aqueceu-se até ebulição. Resfriou-se e em seguida adicionou-se 66 mL de HCl concentrado. Homogenizou-se a solução e aguardou resfriamento.

###### Mistura:

Adicionou-se a solução A sobre a solução B, sob forte agitação. Posteriormente, diluiu-se para 200,0 mL, em balão volumétrico, aferindo o menisco com água deionizada. Depois homogenizou-se.

#### **4.2.4.2. Desenvolvimento da cor**

Pegou-se a solução de cada béquer separadamente, e transferiu-se para três balões volumétricos de 25,0 mL, distintos. Em dois desses balões, adicionou-se 2,0 ml da solução reagente de Vanadato-Molibdato, e no outro balão adicionou-se 0,66 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para usá-lo como “branco”. Deixou-se reagir por 15 minutos, e avolumou-se, em seguida homogeneizou-se.

Preparou-se uma solução branco, empregando-se água deionizada como amostra.

#### **4.2.4.3. Determinação da concentração de fósforo**

No espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis, selecionou-se a curva de fósforo, para determinar a concentração deste íon é lido no comprimento de onda de 470 nm. Colocou-se na cubeta de quartzo, a solução com o branco, no segundo vagão, colocou-se a cubeta de quartzo com a solução à ser analisada. Então leu-se as amostras para determinação de fósforo.

#### **4.2.4.4. Preparo do padrão de Fósforo para curva de calibração**

Pesou-se em um béquer 0,2195 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 ml, e aferiu-se o menisco

### **4.3. Planejamento de Experimento**

Lembram-se da estatística quando se vêem diante de grandes quantidades de informação. Mas, a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento de experimento em que esses dados devem ser obtidos. Quando isso não é feito de forma apropriada, o resultado muitas vezes é uma montanha de números estéreis, da qual estatístico algum conseguiria extrair quaisquer conclusões (BARROS NETO et AL., 1995).

No atual trabalho, utilizou-se o Planejamento de Experimento do tipo Fatorial Fracionado  $2^{3-1}$ , com dois pontos centrais, dando 10 experimentos abrangendo as duplicatas, com três variáveis em dois níveis. Sendo fixado a massa da amostra (50,0 g), a quantidade de água destilada (25 ml); os fatores que variaram foram a temperatura, o tempo de reação e a quantidade de ácido sulfúrico, cujo níveis utilizados foram:

- Temperatura:

Nível Alto (1) = 90 °C

Nível Médio (0) = 80 °C (Ponto central)

Nível Baixo (-1) = 70 °C

- Tempo de Reação:

Nível Alto (1) = 120 min

Nível Médio (0) = 90 min (Ponto central)

Nível Baixo (-1) = 60 min

- Razão de Massa Ácido Sulfúrico/Massa Minério

Nível Alto (1) = 1,4

Nível Médio (0) = 1,2 (Ponto central)

Nível Baixo (-1) = 1,0

A planilha experimental, ordenados com dez experimentos, é mostrada na Tabela 4.

**Tabela 4:** Planejamento de Experimento

Experimento	Tempo	Temperatura	Razão
1	1	1	1
2	0	0	0
3	1	-1	-1
4	-1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	1	1
7	0	0	0
8	-1	1	-1
9	-1	-1	1
10	1	-1	-1

#### - Calculo da Razão de Massa Ácido Sulfúrico/Massa Minério

Sabendo-se que a massa de amostra (minério) permanece constante, calculou-se essa razão da seguinte forma:

$$\text{Razão} = \frac{\text{Massa minério}}{\text{Massa H}_2\text{SO}_4} \quad (12)$$

Sendo assim:

$$\text{Massa H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Massa minério}}{\text{Razão}} \quad (13)$$

Depois de encontrada a massa necessária de ácido sulfúrico, deve-se transformar em volume necessário:

$$\rho = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad (14)$$

sendo assim:

$$\text{Volume} = \frac{\text{massa}}{\text{densidade}} \quad (15)$$

Considerando a densidade,  $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,82 \text{ g/mol}$

Deve-se considerar a pureza do ácido de 98% .

$$V_{\text{Real}} = \frac{\text{Volume encontrado}}{\text{Pureza}} \quad (16)$$

Desta forma foram encontrados os seguintes volumes mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Volume de ácido sulfúrico utilizado na razão minério/ácido

Razão	Volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)
1,0	28,03
1,2	23,36
1,4	20,02

A partir dos níveis de cada variável a ser estudado na extração de fosfato, a planilha descodificada é mostrada na Tabela 6.

**Tabela 6:** Descodificação das variáveis do planejamento

<b>Experimento</b>	<b>Tempo</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Razão</b>
<b>1</b>	120	90	1,40
<b>2</b>	90	80	1,20
<b>3</b>	120	70	1,00
<b>4</b>	60	90	1,00
<b>5</b>	60	70	1,40
<b>6</b>	120	90	1,40
<b>7</b>	90	80	1,20
<b>8</b>	60	90	1,00
<b>9</b>	60	70	1,40
<b>10</b>	90	70	1,00

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1- Curva de calibração do Fósforo

Para realização da curva de calibração, foi necessário realizar o cálculo dos volumes do padrão. Para isso realizou-se a seguinte equação da equivalência química:

$$(C \times V)_{\text{inicial}} = (C \times V)_{\text{final}} \quad (17)$$

A partir desse cálculo, obtiveram-se os seguintes volumes, juntamente com a absorbância obtida, descritos na Tabela 7:

**Tabela 7:** Dados para obtenção da curva de calibração

Concentração do Padrão (mg/l)	Volume do Padrão (mg/l)	Absorbância
0	0	0
2	1,0	0,046
4	2,0	0,071
5	2,5	0,093
6	3,0	0,109
7	3,5	0,130
8	4,0	0,147
9	4,5	0,163
10	5,0	0,182
11	5,5	0,197
12	6,0	0,216
13	6,5	0,234
14	7,0	0,249

Após o determinado volume em cada balão, levou-se à leitura das absorbâncias para construção da curva de calibração, Figura 23.

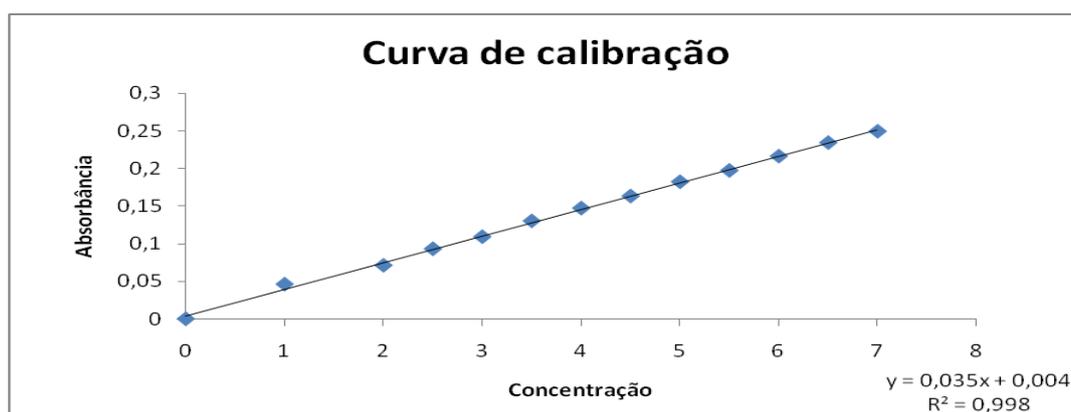


Figura 23 - Gráfico Curva de calibração para fósforo

Com auxílio do Excel, obteve-se a equação da curva:

$$Y = A + B \cdot X \quad (18)$$

$$Y = 0,004 + 0,035 \cdot X \quad (19)$$

Onde:

X= concentração de P (mg/L)

Y= Absorbância

Portanto:

$$[\text{mg/L P}] = (Y + 0,004) / 0,035 \quad (20)$$

## 5.2- Análise Inicial

Para determinação da quantidade inicial de fosfato presente na amostra, realizou-se a análise em triplicata, anotando todos os dados pertinentes e os valores de absorção, conforme Tabela 8.

**Tabela 8 – Resultado das absorvâncias**

<b>EXP</b>	<b>m<sub>inicial</sub></b>	<b>Abs Lida</b>	<b>Abs Real</b>
<b>A</b>	0,0104	10,926	8,074
		10,795	7,943
		2,852	
<b>B</b>	0,0102	10,689	8,012
		10,739	8,062
		2,677	
<b>C</b>	0,0105	10,549	7,78
		10,754	7,985
		2,769	

Para o cálculo de % P (fósforo), foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\% P = \frac{\text{Abs média} \times 0,05 \times 25 \times 100}{10 \times \text{massa inicial} \times 100} \quad (21)$$

Para o cálculo da %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi utilizada uma regra de três simples, baseada da proporcionalidade das respectivas massas:

$$\begin{array}{l} \%P_2O_5 \dots\dots\dots 142\text{g/mol} \\ \%P \dots\dots\dots 62\text{g/mol} \end{array} \quad (22)$$

A partir desses cálculos pode-se obter o resultado da determinação de fosfato inicial da amostra, conforme a Tabela 9.

**Tabela 9 – Determinação do fosfato inicial na amostra**

<b>EXP</b>	<b>%P</b>	<b>%P2O5</b>	<b>Média</b>
<b>A</b>	9,626	22,046	
<b>B</b>	9,849	22,558	<b>22,03</b>
<b>C</b>	9,384	21,492	

Com base nesses resultados, conseguimos determinar a média da quantidade inicial de fosfato. Essa análise inicial será usada como parâmetro para os demais resultados.

### 5.3- Experimento

Realizou-se o experimento, anotando todos os dados pertinentes e os valores de absorção, conforme Tabela 10.

**Tabela 10:** Resultado das Absorbâncias

<b>EXP</b>	<b>Massa inicial</b>	<b>Alíquota</b>	<b>Abs Lida</b>	<b>Abs Real</b>	<b>Abs Média</b>
<b>1</b>	50,016	1,097	6,082 5,729 0,301	5,781 5,428	5,6045
<b>2</b>	50,031	1,042	4,09 3,86 0,097	3,993 3,763	3,878
<b>3</b>	50,022	1,102	3,65 3,87 0,047	3,603 3,823	3,713
<b>4</b>	50,082	1,039	5,29 6,12 1,07	4,22 5,05	4,635
<b>5</b>	50,004	1,105	7,24 6,62 0,108	7,132 6,512	6,822
<b>6</b>	50,036	1,073	5,567 5,504 0,289	5,278 5,215	5,2465
<b>7</b>	50,065	1,089	3,954 4,175 0,121	3,833 4,054	3,9435
<b>8</b>	50,019	1,027	5,89 5,73 1,03	4,86 4,7	4,78
<b>9</b>	50,102	1,021	5,98 6,19 0,163	5,817 6,027	5,922
<b>10</b>	50,047	1,089	4,103 4,052 0,132	3,971 3,92	3,9455

Para o cálculo de % P (fósforo), foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\% P = \frac{\text{AbsMédia} \times 0,01 \times 50 \times 25 \times 100}{10 \times \text{Aliquotax} \times 100} \quad (23)$$

Para o cálculo da %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi utilizada uma regra de três simples, baseada da proporcionalidade das respectivas massas:

$$\begin{array}{l} \%P_2O_5 \dots\dots\dots 142\text{g/mol} \\ \%P \dots\dots\dots 62\text{g/mol} \end{array} \quad (24)$$

A partir desses cálculos pode-se obter o resultado de extração da amostra, conforme a Tabela 11.

**Tabela 11 : Resultado da Extração**

EXP	%P	%P2O5	%P2o5 Origem	Extraído
<b>1</b>	0,638617	1,462638	22	<b>93,35164</b>
<b>2</b>	0,465211	1,065484	22	<b>95,15689</b>
<b>3</b>	0,421166	0,964606	22	<b>95,61543</b>
<b>4</b>	0,557628	1,277147	22	<b>94,19479</b>
<b>5</b>	0,771719	1,767486	22	<b>91,96597</b>
<b>6</b>	0,611195	1,399834	22	<b>93,63712</b>
<b>7</b>	0,452652	1,036718	22	<b>95,28765</b>
<b>8</b>	0,581792	1,33249	22	<b>93,94323</b>
<b>9</b>	0,725024	1,66054	22	<b>92,45209</b>
<b>10</b>	0,452881	1,037244	22	<b>95,28526</b>

Como base nesses resultados, utilizou-se a ferramenta no Minitab, para a avaliação estatística dos dados experimentais segundo a planilha de experimentos fatorial completo geral, com dez experimentos. Foram então gerados resultados a partir do dados inseridos no software, dispostos nas Tabela 12 e 13.

**Tabela 12: Coeficiente e Efeitos Estimados**

Termos	Efeitos	Coeficientes	Erro padrão para coeficientes	Teste T	Teste p-valor P<0,05
<b>Constantes</b>		93,80630	0,07928	1.183,26	0,000
<b>t (Tempo)</b>	1,33750	0,66880	0,07928	8,44	0,000
<b>T (Temperatura)</b>	-0,05250	-0,02630	0,07928	-0,33	0,754
<b>R (Razão)</b>	-1,90750	-0,95380	0,07928	-12,03	0,000
<b>CtPt</b>		1,41880	0,17727	8,00	0,000

Para apresentar efeito significativo o valor obtido no Teste p-valor deve ser menor que 0,05. Pode-se observar o valor referente a variável T(temperatura) é maior que 0,05, sendo assim ela não apresenta significância nesses parâmetros.

$$S = 0,224232$$

$$R\text{-Sq} = 98,25\%$$

$$R\text{-Sq(adj)} = 96,84\%$$

Observou-se nesses dados que o experimento obteve um coeficiente de determinação de 98,25%, ou seja o modelo apresenta um valor maior que 95%, isso faz com ele seja significativo.

**Tabela 13:** Análises de Variância

FATOR	Grau de liberdade	Soma dos Quadrados	Soma dos Quadrados Ajustada	Média da Soma dos Quadrados Ajustada	Teste F F>2
Principal Efeito	3	10,8604	10,8604	3,62015	72,00
Curvatura	1	3,2206	3,2206	3,22056	64,05
Erro residual	5	0,2514	0,2514	0,05028	
Erro Puro	5	0,2514	0,2514	0,05028	
Total	9	14,3324			

Tabela 14 - Análises de variância

Pela análise da variância apresentada na Tabela 13, verificou-se que os fatores apresentam fatores significativos ( $F > 2$ ). O teste F apresenta um valor estatisticamente maior do que 2, sendo assim é considerado significativo.

No mesmo software, gerou-se o gráfico de principais efeitos, Figura 24.

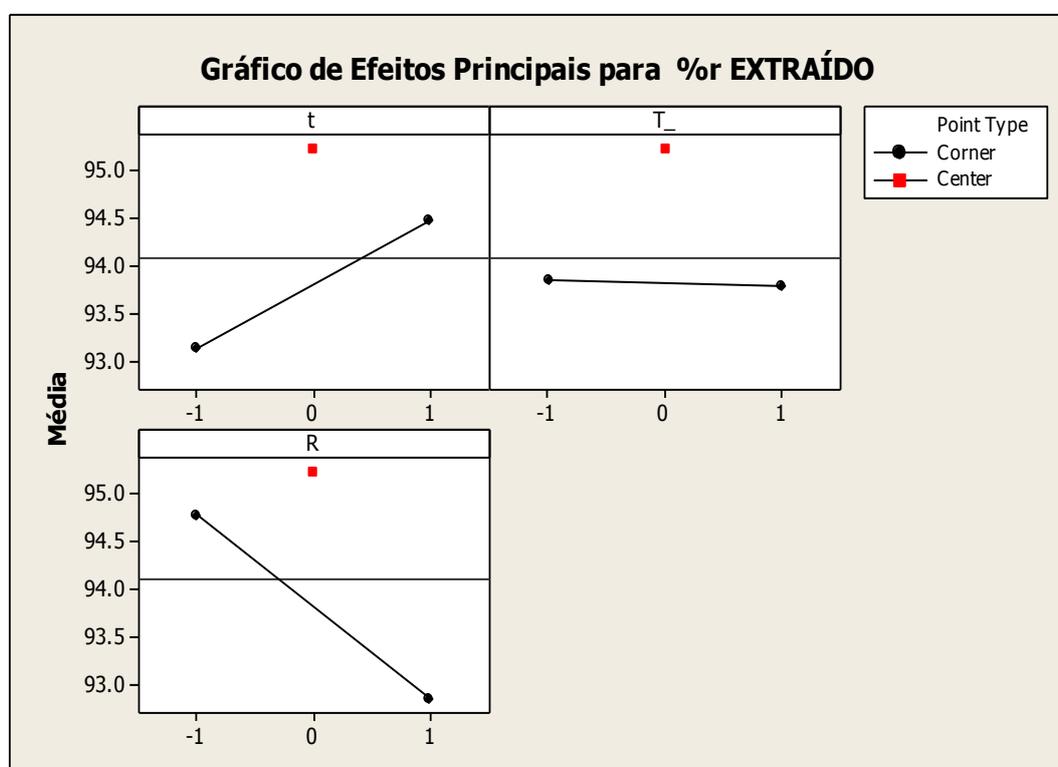


Figura 24- Gráfico de Principais efeitos

De acordo com a análise gráfica da Figura 24, verificou-se indícios que a mudança crescente da variável tempo (t) significa maior porcentagem de extração de fósforo. Enquanto que a variável razão minério/ácido (R) se comporta de forma contrária, conforme a variável muda para valores maiores, o nível de extração decresce. Já a variável temperatura (T), não apresenta grande alteração perante a mudança de níveis.

Para análise da existência de pontos anômalos (outliers), gerou-se o gráfico Boxplot, Figura 25. Esse gráfico mostra que não existem pontos fora do padrão no experimento.

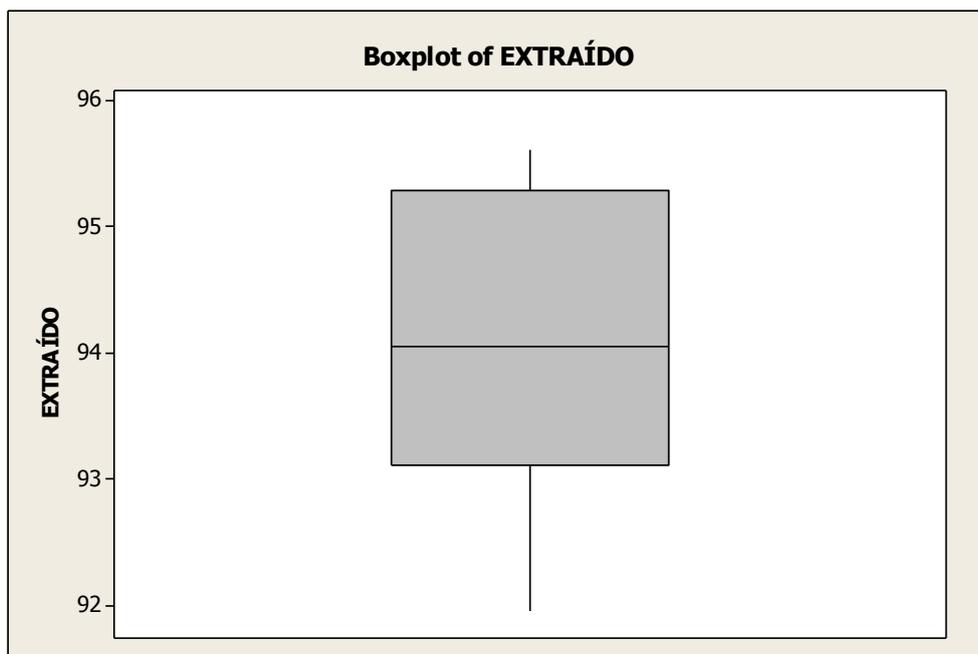


Figura 25 - Gráfico Boxplot

Para avaliar o desempenho do experimento, plotou-se um gráfico de probabilidade, Figura 26. Esse gráfico consiste em analisar o comportamento do experimento, verificando se que todos se encontram dentro dos parâmetros requeridos.

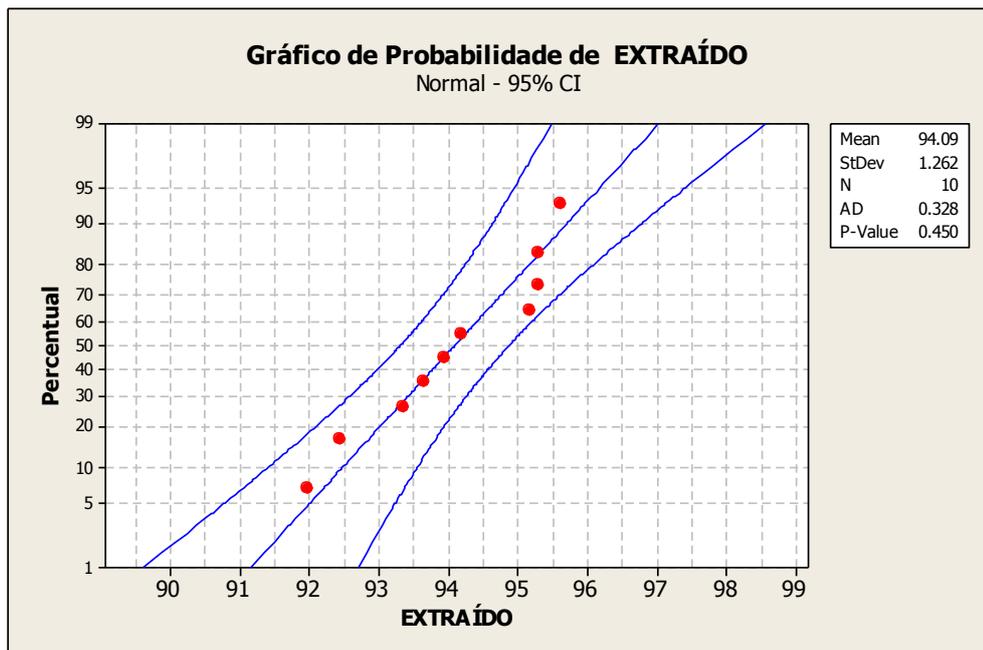


Figura 26 - Gráfico de Probabilidade comportamental

Para analisar as variáveis de maior importância no experimento, plotou-se o gráfico de Pareto, Figura 27.

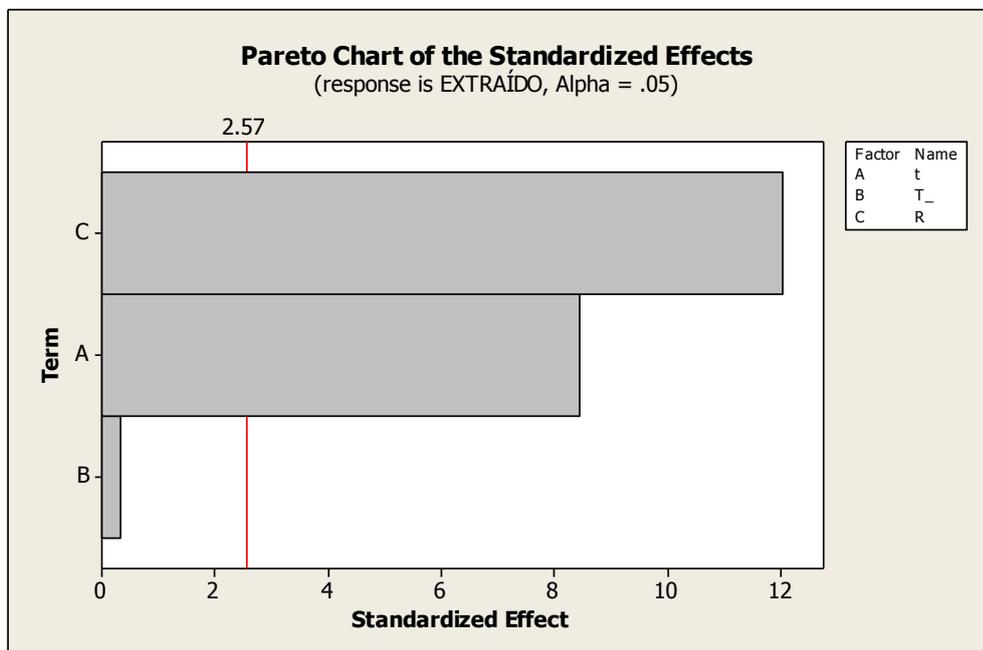


Figura 27 - Gráfico de Pareto

Nesse gráfico conseguiu-se nitidamente perceber que a variável razão mássica e tempo de reação as variáveis significativas ao processo avaliado, com 95 % de confiança. Já a variável temperatura, nos níveis avaliados, não teve significativa influência na extração de fosfato por digestão ácida.

Para melhor avaliar as variáveis de uma forma combinada, plotou-se os gráficos de contorno. A Figura 28, mostra o gráfico de contorno em relação as variáveis tempo e temperatura.

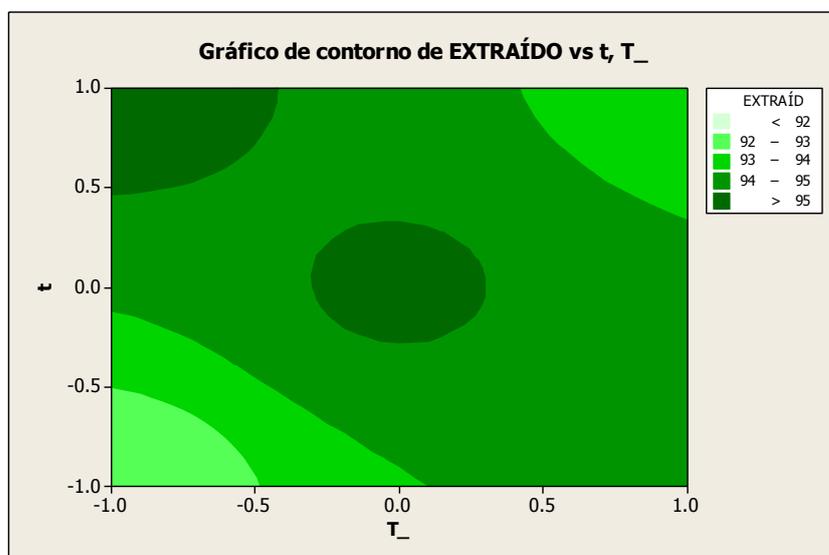


Figura 28 - Gráfico de Contorno, com parâmetro tempo e temperatura

Observa-se que para obter a maior extração de fosfato, o processo deve operar na temperatura e tempo em níveis médio, bem como, a temperatura em nível menor aliado ao maior tempo de reação.

A Figura 29, mostra o gráfico de contorno em relação as variáveis tempo e relação mássica minério/ $H_2SO_4$ .

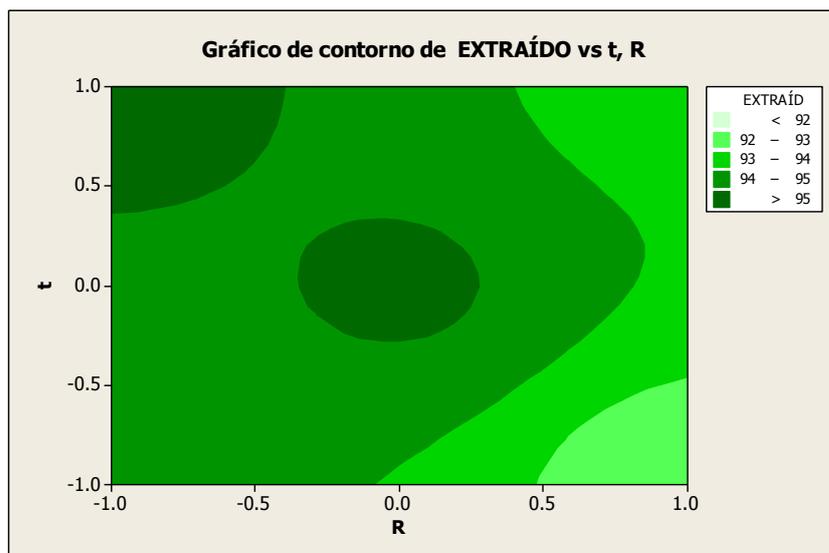


Figura 29 – Gráfico de Contorno, com parâmetro tempo e razão

Pode ser observado na Figura 29, que para obter a maior extração de fosfato, o processo deve operar na razão mássica e tempo em níveis médio, bem como, a razão mássica em nível menor aliado ao maior tempo de reação.

A Figura 30 mostra o gráfico de contorno em relação as variáveis temperatura e relação mássica minério/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

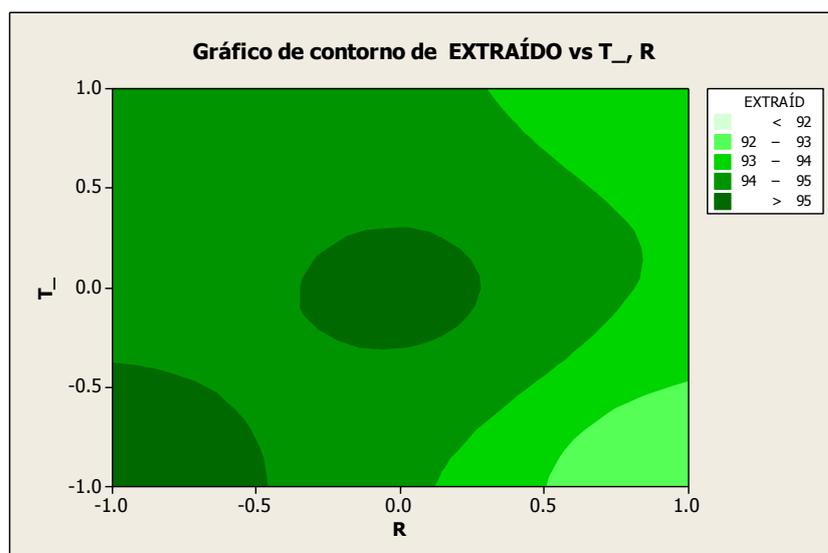


Figura 30 - Gráfico de Contorno, com parâmetro temperatura e razão

Observa-se na Figura 30 que para obter a maior extração de fosfato, o processo deve operar na razão mássica e temperatura em nível médio, bem como, a razão mássica em nível menor aliado à menor temperatura de reação.

Buscando uma otimização do processo, pode ser observado que a maior extração de fosfato por digestão ácida deve ser processada nas seguintes condições: Relação mássica e Temperatura em níveis menores e o tempo em maior nível. Ou seja, a relação mássica igual a 1 (maior quantidade de ácido sulfúrico), temperatura em 70 °C (menor energia consumida no processo) e um tempo de 120 min.

A partir dos gráficos de contorno, observou-se duas situações favoráveis no processo de extração. A Situação 1, consiste em um tempo de reação de 120 min, temperatura de processo de 70 °C e razão mássica igual a 1,0; a situação 2, implica em um tempo de reação de 90 min, temperatura de processo de 80 °C e razão mássica igual a 1,2.

Termodinamicamente falando, temos um balanço de massa nos sistema, utilizamos a teoria da variação de calor trocado com o meio. Então temos:

$$\Delta U = Q + W \quad (25)$$

Considerando que não houve trabalho, temos:

$$\Delta U = Q \quad (26)$$

Sendo assim a variação da energia interna é igual a energia trocada com o meio. Desse modo, calculou-se da seguinte forma:

$$Q = m. c. \Delta T \quad (27)$$

Onde:

Q...energia trocada com o meio;

m....massa

c...calor específico

$\Delta T$ ....variação de temperatura

Então na Situação 1, temos:

$$Q = m. c. \Delta T$$

$$Q = m. c. (70-25)$$

$$Q = 45 .m.c \text{ cal (por batelada)}$$

E para situação 2, temos:

$$Q = m. c. \Delta T$$

$$Q = m. c. (80-25)$$

**Q = 55 .m.c cal** (por batelada)

Considerando que se trata de uma mesma amostra a ser processada e temperatura inicial, igual a temperatura ambiente, pode-se fazer a razão entre as trocas de energia.

$$\text{Razão energia trocada} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (28)$$

$$\text{Razão energia trocada} = \frac{45}{55} = 0,82 \quad (29)$$

Mostrando que a situação 1 troca 82% menos calor com o meio, aproveitando mais a energia fornecida no processo.

Em relação a entropia, tem-se que:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (30)$$

Considerou-se a temperatura (T), a temperatura que ocorre o processo. Então obteve os seguinte resultados:

$$\Delta S_1 = \frac{45}{70} = 0,643, \text{ para situação 1} \quad (31)$$

$$\Delta S_2 = \frac{55}{80} = 0,687, \text{ para situação 2} \quad (32)$$

Com esse resultados foi possível concluir que a situação 1 é termodinamicamente mais favorável que a situação 2, pois apresentou um índice melhor para que as reações ocorram.

Considerando a potencia da placa aquecedora/agitadora igual a 650 W, pode-se calcular o consumo de energia elétrica gasta no processo. Que foi obtida a partir da formula:

$$\text{Gasto de energia} = \frac{\text{Potencia placa} \times \text{tempo utilizado (h)}}{1000} \quad (33)$$

O gasto para situação 1, foi de 1,3 KWh e a situação 2 foi de 0,975 KWh, considerando que o valor do KWh residencial é de R\$ 0,30, gastou-se respectivamente R\$ 0,39 e R\$ 0,2925.

Para calcular o consumo de insumos no processo, utilizou-se o valor de R\$ 10,00 o litro do ácido sulfúrico PA.

Na situação 1 consumiu um volume de 28 ml e na situação 2 um volume de 23 ml por processo. Sendo assim, foi gasto R\$ 0,28 e R\$ 0,23 respectivamente.

Por mais que o os valores em méritos financeiros mostrem que a situação 2 é mais favorável, em escala industrial devemos utilizar a situação 1. Porque a troca de calor com o meio é melhor e a porcentagem de extração é maior.

## 6- CONCLUSÃO

A análise espectrofotométrica mostra que a obtenção do ácido fosfórico a partir de um solo rico em fosfato apresenta um bom resultado, atingindo valores superiores a 90%. Sendo assim o processo de obtenção do ácido fosfórico é eficiente.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e, quando os efeitos foram analisados separadamente, com auxílio das interpretações dos gráficos estatísticos a variável temperatura, no grau de 95% de confiabilidade e nos níveis avaliados, não foi possível otimizar.

Na análise dos resultados pelo planejamento de experimento, mostrou-se duas situações para o modelo, sendo necessário um estudo termodinâmico para uma melhor avaliação.

Para o caso onde os parâmetros tempo, temperatura e relação mássicas minério/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente em 120 minutos, 70° e 1.0; o processo para a extração de fosfato grau agricultura fica em R\$ 0,67. Comparado para a situação onde os mesmos parâmetros de tempo em 90 minutos, temperatura de 80°C e relação mássica 1.2, o valor do processo fica em R\$ 0,53.

A proposta inicial em extrair fosfato em escala bancada foi possível de ser avaliada e otimizada para os parâmetros tempo e relação mássica, com alto porcentual de extração e um custo relativamente baixo.

## 7-

## 8- REFERÊNCIAS

ANDA (2005-2006): **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes**, Associação Nacional para a Difusão de Adubos 2003, São Paulo.

ANEEL(Agência Nacional de Energia Elétrica). **Tarifas Residenciais Vigentes**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=493>> Acesso em: 09/11/2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

**British Sulphur Consultants (CRU Group)**. (Disponível em: <[http://www.crugroup.com/about-cru/industries\\_we\\_cover/fertilizers/](http://www.crugroup.com/about-cru/industries_we_cover/fertilizers/)> Acesso em: 12/10/2013

EDWARDS, J. **Coating and Surface Treatment Systems for Metals**. **Finish Publications Ltd**. And ASM International, 1997. p. 214-217

ESTEVES, F.A. **Fundamento de Limnologia**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Interciências. 1988. 602p.

FOUST, A. S. et.al. (1982). **“Princípios das Operações Unitárias”** – Ed LTC, Rio de Janeiro – RJ, 2ª edição

FUKUMA, Henrique T.; FERNANDES, Elisabete A. De Nadai; QUINELATO, Antonio L. **PURIFICAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO DE ITATAIA, CEARÁ: REMOÇÃO DE TÓRIO E OUTRAS ESPÉCIES QUÍMICAS**. 2004.

**International Fertilizer Industry Association (IFA)**. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org/>> Acesso em: 11/10/2013.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED R. **O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2006.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. 2. Ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1967. P 75-92.

MOBIL OIL CORPORATION (New York). Richard G. Grotyohann; Byron E. Johnston; Robin Schlinger. **Process for removal of residual organic matter from purified phosphoric acid**. U.S. Patent Nº 4,457,899 2 May, 3 July 1984.

MONTEGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. 5<sup>th</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, 2001.

QUIUMENTO, FRANCISCO. **Ácido Fosfórico: Da metalurgia aos refrigerantes**. Disponível em < <http://knol.google.com/k/%C3%A1cido-fosf%C3%B3rico#>> Acesso em: 15/10/2013.

SALAS, H.; MARTINO, P. **Metodologias Simplificadas para La Evaluación de Eutroficación em Lagos Cálidos Tropicales**. Programa regional CEPIS/HPE/IOPS, Versão revisada, 2001, 51p.

SILVA, R. M. Experiência industrial de utilização de rochas fosfáticas nacionais na produção de fertilizantes. In: **ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA**, 4. Brasília, 1988. Anais, Brasília. Instituto Brasileiro do Fosfato, 1988. p. 247-273.

SILVEIRA, I. S.; MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S. **Fertilidade fertilizantes e fertilização do solo**. In: ARZOLLA, S.; BRASIL SOBRINHO, O.C. Fertilizantes e fertilização das culturas brasileiras. Piracicaba: Luiz de Queiroz, 1974. v. 2.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; WEST, D.M.; CROUCH, S.R. **Fundamentos da Química Analítica**. 8 ed., São Paulo: Cengage Learning, 2006. pág. 670-775

SLACK, A. V. **Phosphoric acid**. New York: Marcel Dekker, 1968. v. 1.

SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. **Fosfatos. Sumário Mineral**, v. 29, 2009. Disponível em:

[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4544](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4544). Acesso em: 20/08/2013

SPLABOR. **Balança Analítica Série AY de Precisão** - capacidade 220g e precisão de 0,0001g - Selo do Inmetro. Disponível em: <<http://www.splabor.com.br/equipamentos-laboratorio/balanca-analitica/balanca-analitica-serie-ay.html>>. Acesso em: 26/10/2013.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002. pág. 351-369.

YARIV, S.; CROSS, H. **Geochemistry of colloidsystems for earth scientists**. Berlin: Springer-Verlag, 1979.450p.