



PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS I

FÓSFORO E ÁCIDO FOSFÓRICO

1

FÓSFORO HISTÓRICO

- O fósforo é o primeiro elemento objeto de descoberta de que há registo histórico.
- Em 1669, um comerciante alemão de Hamburgo, chamado Henning Brand, alquimista, conseguiu obter fósforo elementar através da destilação da urina, tendo escrito uma carta a Leibniz para relatar a sua descoberta.
- É bastante provável que, já no século XII, os alquimistas árabes tenham obtido o elemento por este processo. No entanto, o respectivo crédito é dado a Brand.
- O nome do fósforo tem origem grega e significa "possui brilho" devido à sua propriedade de brilhar no escuro quando exposto ao ar (antigo nome do planeta Vênus).

2

FÓSFORO

HISTÓRICO

- Investigações posteriores, levadas a cabo por experimentalistas contemporâneos de Brand, revelaram que a adição de areia ou carvão à urina ajudava a libertação do fósforo nela presente.
- Cerca de um século após os originais trabalhos de Brand, descobriu-se que o fósforo é um importante constituinte dos ossos, introduzindo-se então um novo método de produção industrial de fósforo.
- A reação dos ossos com ácido nítrico ou ácido sulfúrico produz ácido fosfórico que aquecido com carvão dá fósforo elementar. Este foi o primeiro método de produção comercial de fósforo.

3

FÓSFORO

HISTÓRICO

- Em finais do século XIX, James Readman desenvolveu o primeiro processo de produção do elemento com uma fornalha elétrica.
- Apesar de se terem feito muitos melhoramentos de design e operação das fornalhas elétricas, os princípios básicos do método de Readman para obter fósforo elementar mantêm-se na tecnologia atual.

4

FÓSFORO ABUNDÂNCIA

- Devido a sua reatividade, o fósforo não é encontrado nativo na natureza, porém forma parte de numerosos minerais. A Apatita é uma importante fonte de fósforo, existindo jazidas relevantes deste mineral em Marrocos, Rússia, EUA e em outros países.
- A forma alotrópica branca pode ser obtida de várias maneiras. Uma delas é a obtenção do fosfato tricálcico a partir das rochas. Aquecido em um forno a 1450°C em presença de sílica e carbono, o fosfato é reduzido a fósforo, que se libera na forma de vapor.



- O fósforo branco obtido na forma de vapor é então condensado em água, evitando-se a presença de ar para que não inflame.

5

FÓSFORO PRECAUÇÕES

- O fósforo branco é extremamente venenoso - uma dose de 50 mg pode ser fatal - e muito inflamável, por isso, deve ser armazenado submerso em água. Em contato com a pele provoca queimaduras. A exposição contínua ao fósforo provoca a necrose da mandíbula.
- O fósforo vermelho, espontaneamente, se inflama em presença de ar e não é tóxico, porém deve-se manuseá-lo com cuidado, já que pode transformar-se em fósforo branco e produzir emissões de vapores tóxicos se aquecido.

6

FÓSFORO

ROCHA FOSFÁTICA

- São minerais constituídos por alguns compostos complexos de fósforo, como a fluorapatita, $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- Existem diversos processos para a utilização das rochas fosfáticas, que geram diversos produtos, a maioria empregada como fertilizantes.

7

FÓSFORO

ROCHA FOSFÁTICA



Mina da Serrana em Cajati - SP, de onde se extrai rocha fosfática ígnea

8

FÓSFORO **FERTILIZANTES**



9

FÓSFORO **ROCHA FOSFÁTICA**

Processo: Acidulação

- **Matéria-prima e reagentes:** Rocha fosfática, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, amônia, cloreto de potássio
- **Produtos principais:** Superfosfato, ácido fosfórico, superfosfato triplo, fosfato de amônio, fosfato de potássio.

10

FÓSFORO

ROCHA FOSFÁTICA

Processo: Redução em forno elétrico

- **Matéria-prima e reagentes:** Rocha fosfática, silício, coque, energia elétrica, água para condensação
- **Produtos principais:** Fósforo, ácido fosfórico, superfosfato triplo, sais de Na, K, Ca e NH₄, pentóxido de fósforo e haletos de fósforo

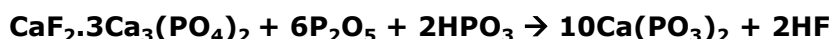
11

FÓSFORO

ROCHA FOSFÁTICA

Processo: Metafosfato de cálcio

- **Matéria-prima e reagentes:** Rocha fosfática, fósforo, ar ou oxigênio, combustível
- **Produto:** Metafosfato de cálcio



12

FÓSFORO

ROCHA FOSFÁTICA

Processo: Calcinação ou desfluoração

- **Matéria-prima e reagentes:** Rocha fosfática, água ou vapor de água, combustível
- **Produto:** Fosfato desfluorado.

13

FÓSFORO

ROCHA FOSFÁTICA

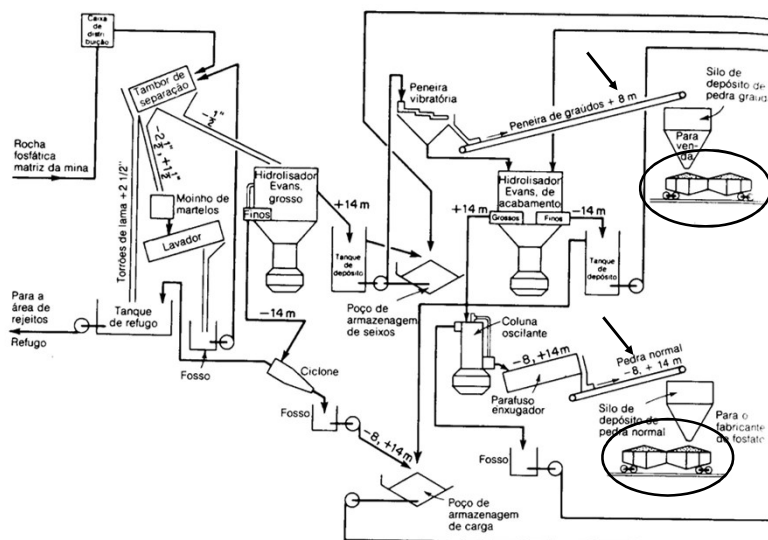
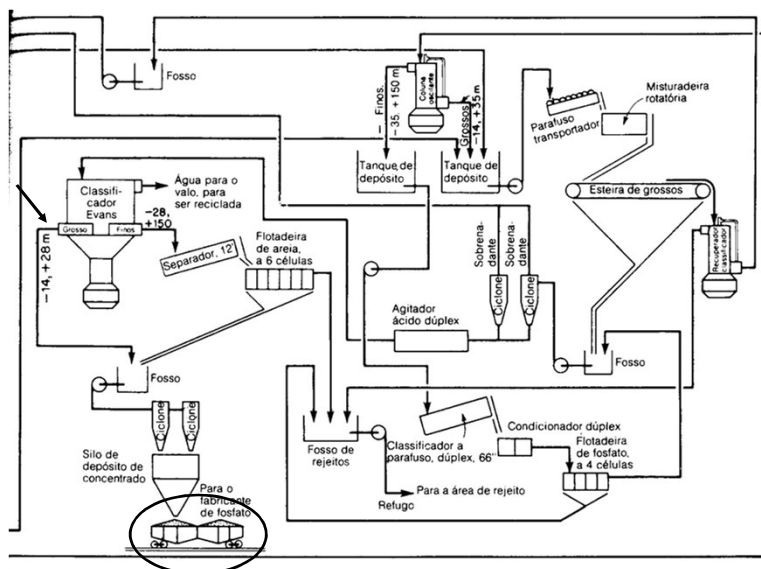


Fig. 16.1 Fluxograma do beneficiamento do minério fosfático da Flórida.

14

FÓSFORO
ROCHA FOSFÁTICA



15

PROCESSO DE TRATAMENTO DE ROCHA FOSFÁTICA

Processo utilizado pela empresa Serrana e descrito no site:
<http://www.serrana.com.br/nutricaoanimal/processodeproducao.asp>



Mineração: desmonte da rocha fosfática (apatita) com explosivos

16

PROCESSO DE TRATAMENTO DE ROCHA FOSFÁTICA

Processo utilizado pela empresa Serrana e descrito no site:
<http://www.serrana.com.br/nutricaoanimal/processodeproducao.asp>



Britagem primária, desmagnetização e flotação

17

PROCESSO DE TRATAMENTO DE ROCHA FOSFÁTICA

Processo utilizado pela empresa Serrana e descrito no site:
<http://www.serrana.com.br/nutricaoanimal/processodeproducao.asp>



Cura e secagem

18

PROCESSO DE TRATAMENTO DE ROCHA FOSFÁTICA

Processo utilizado pela empresa Serrana e descrito no site:

<http://www.serrana.com.br/nutricaoanimal/processodeproducao.asp>



Ensacamento e expedição

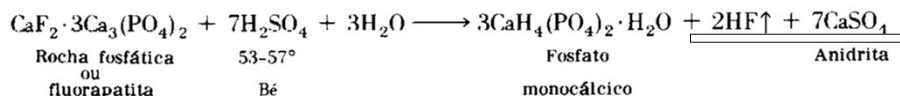
19

FÓSFORO SUPERFOSFATOS

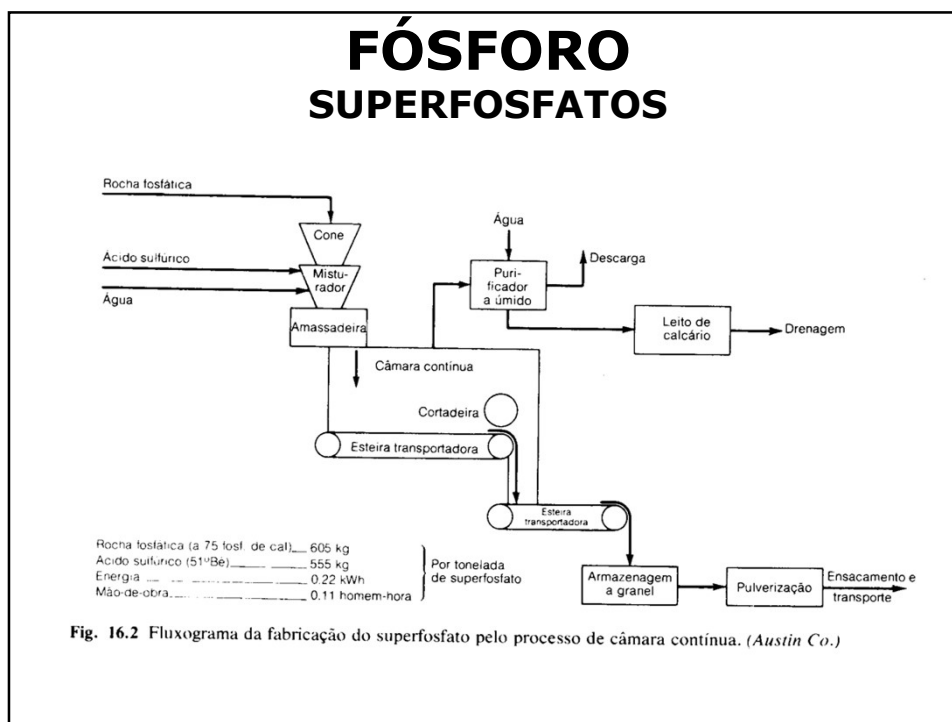
- São importantes fertilizantes.
- Método de obtenção: acidulação da rocha fosfática.
- Reações:



- $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \rightarrow$ fosfato monocalcico
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ gesso



20



21

FÓSFORO SUPERFOSFATOS

- **SUPERFOSFATO TRIPLO**
- **Fertilizante que fornece o triplo de P_2O_5 solúvel que o superfosfato.**
- **Reação:**

$$\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 14\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 10\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{HF}$$

22

FÓSFORO SUPERFOSFATOS

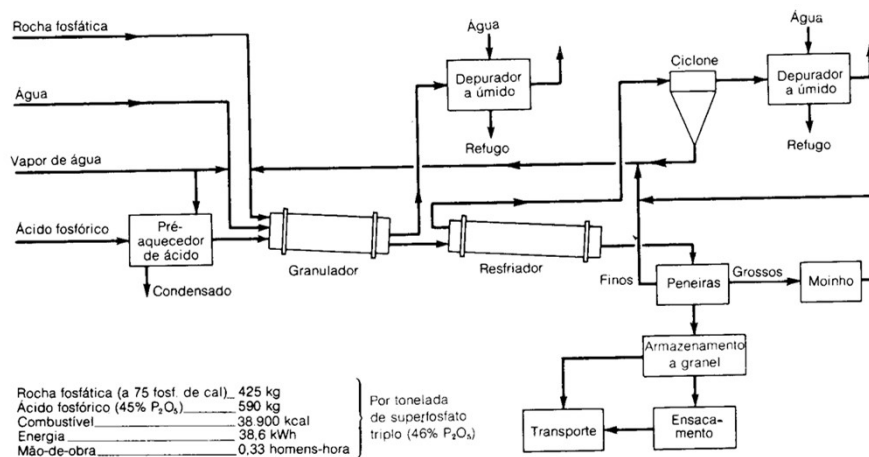
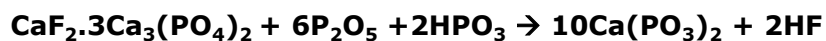


Fig. 16.3 Fluxograma ilustrando o processo de superfosfato triplo. (Austin Co.)

23

FÓSFORO METAFOSFATO DE CÁLCIO

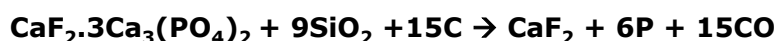
- Fertilizante concentrado.
- É muito insolúvel e deve ser hidrolisado para se tornar eficaz.
- Reação:



24

FÓSFORO PURO

- Produzido pelo método do forno elétrico.
- Reação:



Ou, de forma mais simples:



25

FÓSFORO PURO

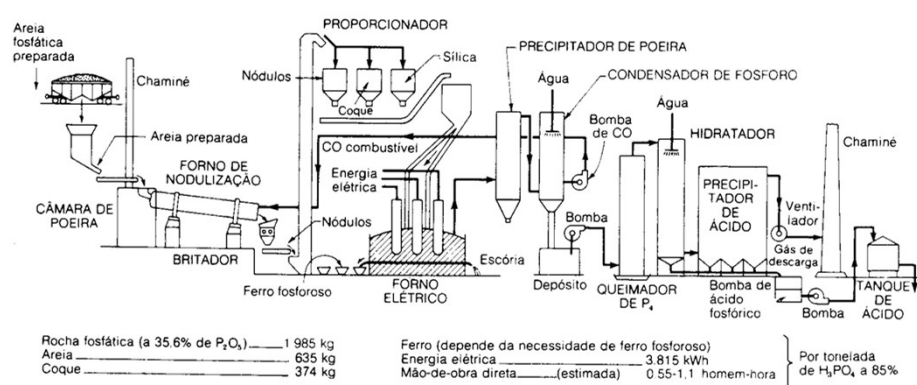
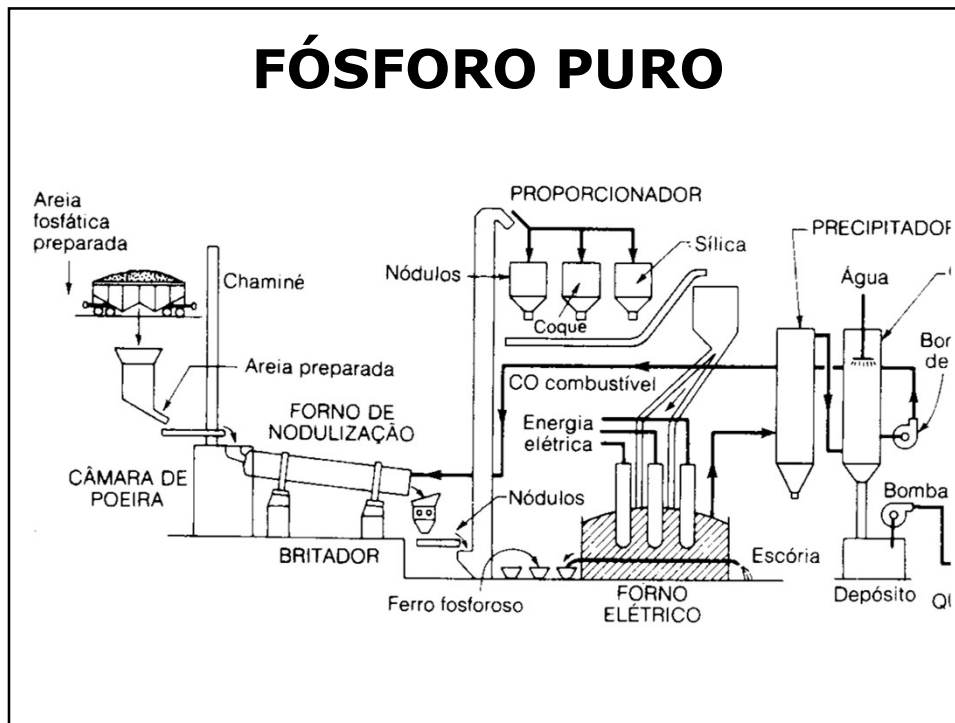


Fig. 16.7 Fluxograma da produção de fósforo. Na maior parte dos casos, o fósforo quente é bombeado para um carro-tanque termicamente isolado e transportado para a usina de oxidação, onde se transforma em ácido fosfórico e diversos fosfatos. Observação: na maioria das usinas de ácido fosfórico dos Estados Unidos, o eliminador de névoa Brink substituiu os precipitadores eletrostáticos da névoa ácida.

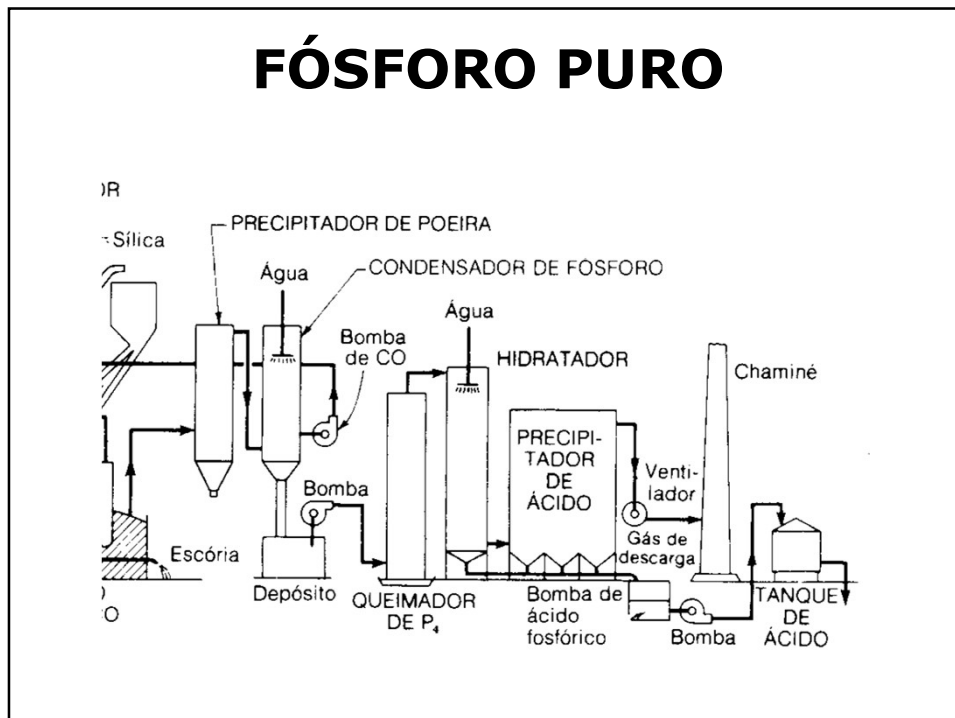
26

FÓSFORO PURO



27

FÓSFORO PURO



28

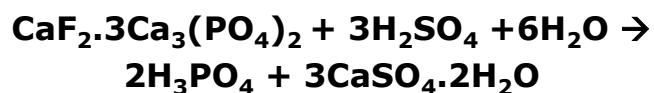
ÁCIDO FOSFÓRICO

- Em épocas antigas, a maior parte do ácido fosfórico era obtida pela ação do ácido sulfúrico diluído, 50°Bé (62% em peso) sobre rocha fosfática moída ou sobre ossos.
- Esse método foi suplantado pelo processo Dorr, a ácido sulfúrico concentrado, que leva à produção de um ácido concentrado barato.
- O equipamento deve ser revestido com chumbo, ou aço inox ou tijolo à prova de ácido.
- O ácido obtido é utilizado quase inteiramente empregado na produção de fertilizantes, onde impurezas não têm importância.
- O ácido fosfórico puro é obtido a partir do fósforo elementar, no processo do forno elétrico.

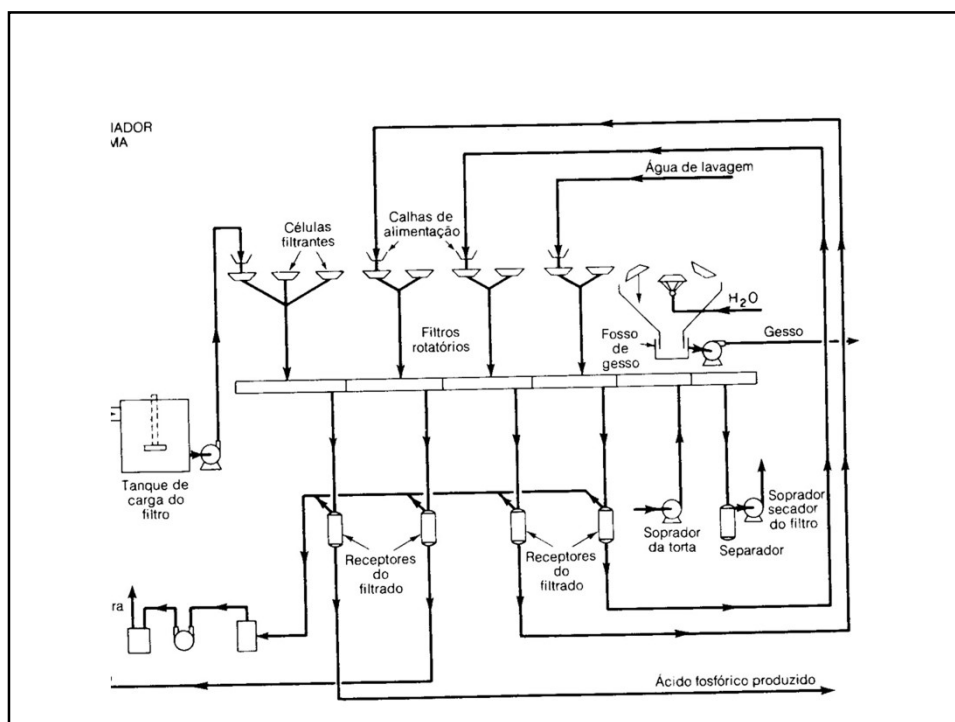
29

ÁCIDO FOSFÓRICO

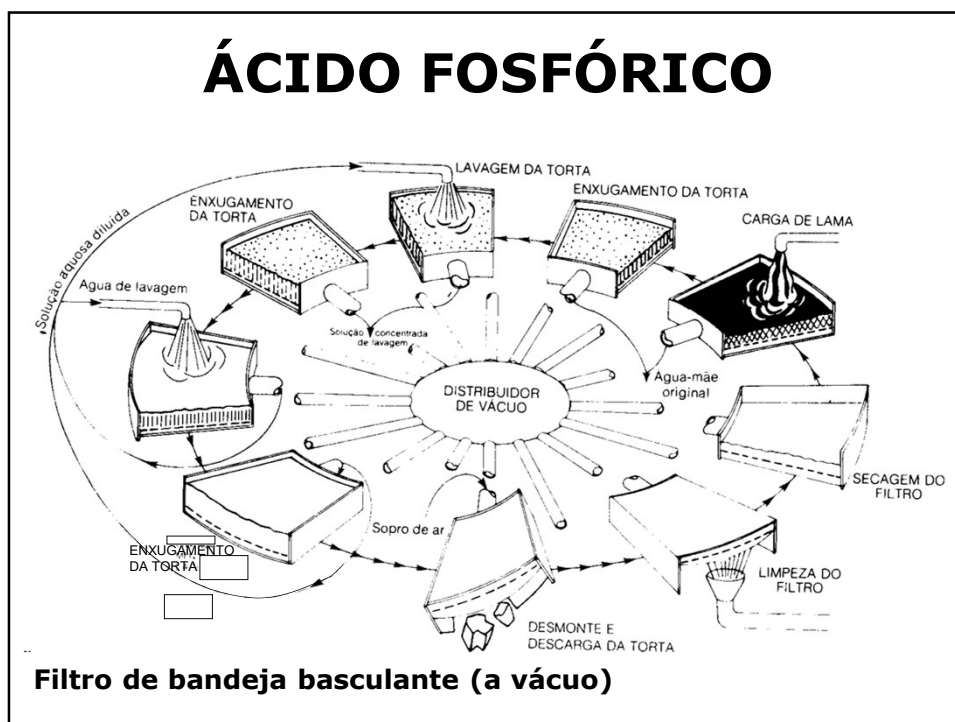
- **Reação:**



30



33



34

ÁCIDO FOSFÓRICO



Planta de Ácido Fosfórico
na empresa Serrana.